

МЫШЬЯК И ЕГО РУДЫ

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Самородный мышьяк встречается в ряде гидротермальных месторождений в виде почковидных масс или корочек. Во многих месторождениях самородный мышьяк наблюдается в ассоциации с мышьяковистыми соединениями кобальта, никеля, серебра, с самородным висмутом и др. Основная масса мышьяка в земной коре связана с серой в виде сульфидов или сульфосолей. Иногда мышьяк образует соединения с металлами, аналогичные их сульфидам, в которых он замещает серу. Такие мышьяковые минералы в связи с их гидротермальным (иногда пневматогенным) происхождением сопровождаются различными сульфидами, часто также кварцем и другими минералами, типичными для гидротермальных жил.

Основными первичными мышьяковыми минералами являются *реальгар* As_2S_3 оранжево-красного цвета и *аурипигмент* As_2S_3 разных оттенков желтого цвета, возгоняющиеся при нагревании, разлагаемые азотной кислотой и растворимые в щелочах.

Из дисульфидов, в которых мышьяк частично или полностью замещает серу, отметим *арсенопирит* $FeAsS$ и *леллингит* $FeAs_2$, плавящиеся и возгоняющиеся при нагревании и разлагаемые азотной кислотой с выделением серы, а также *смальтин* $CoAs_{3-2}$, *кобальтин* $CoAsS$, *хлоантит* $NiAs_2$ и *герсдорфит* $NiAsS$. Известны также минералы, являющиеся сульфоарсенатами свинца, серебра, меди и цинка.

Из вторичных мышьяковых материалов окисленной зоны распространена железная соль мышьяковой кислоты — *скородит* $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$, являющийся продуктом окисления арсенопирита и сопровождаемый как первичными сульфидами, так и продуктами их дальнейшего окисления вплоть до бурого железняка и ярозита. Мышьяковые соли никеля [*иннабергит* $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$] и кобальта [*эритрин* $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$] представляют собой продукты окисления соответствующих мышьяковистых соединений.

Мышьяк является частым спутником цветных металлов и нередко встречается в железных рудах.

II. РАЗЛОЖЕНИЕ МЫШЬЯКОВЫХ РУД

При подготовке раствора для определения мышьяка необходимо учитывать летучесть многих его соединений. Предварительное прокаливание навески недопустимо. Не следует нагревать солянокислые

растворы мышьяка ввиду летучести его трихлорида; нагревание их можно производить только в присутствии окислителя. По этой причине разложение окисленных руд соляной кислотой, несмотря на их легкую растворимость, применяют относительно редко.

Для кислотного разложения мышьяковых сульфидных руд необходимо присутствие окислителя. Разложение можно производить серной кислотой с перманганатом калия, азотной кислотой или царской водкой с последующим выпариванием разложившей навески с серной кислотой. Некоторые руды разлагаются одной серной кислотой. Следует иметь в виду, что скородит (арсенат железа) не растворяется в азотной кислоте; при извлечении рудных минералов азотной кислотой, что нередко рекомендуется, он может оказаться в нерастворимом остатке.

Мышьяковые руды могут быть переведены в раствор также сплавлением с перекисью натрия, с содой и селитрой или с содой и серой. При последующем выщелачивании сплава горячей водой мышьяк переходит в водную вытяжку.

Породы с высоким содержанием кремнезема иногда рационально разлагать плавиковой и азотной кислотами; по окончании разложения азотную и плавиковую кислоты удаляют двукратным выпариванием с серной кислотой. Вместо плавиковой кислоты можно применять фторид аммония (калия, натрия). В этих случаях разложение можно вести в стаканах из жаростойкого стекла или фарфоровых.

III. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

При определении мышьяка чаще всего пользуются объемными методами, основанными на окислительно-восстановительных реакциях. Для малых количеств мышьяка хорошие результаты дают колориметрические методы. Почти всегда определению мышьяка предшествует отделение его от сопутствующих элементов.

Метод отгонки мышьяка в виде трихлорида с последующим объемным определением пригоден для всех руд и дает хорошие результаты при содержании мышьяка не ниже 0,2—0,3%. Недостатком метода является громоздкая аппаратура и значительный расход соляной кислоты. В остатке после отгонки мышьяка можно определить сурьму и ряд других элементов.

Метод выделения мышьяка гипофосфитом натрия или кальция из солянокислого раствора с последующим объемным или колориметрическим определением является одним из наиболее точных и скорых методов, пригодным для руд разнообразного состава с содержанием мышьяка от тысячных долей до целых процентов. Метод этот не требует специальной аппаратуры. Он не пригоден для полных анализов, так как в раствор вводится гипофосфит.

Сероводородный метод выделения мышьяка применяют при полных анализах. Метод этот дает достаточно надежные результаты;

недостатками его являются длительность выполнения анализа и необходимость хорошей тяги.

Ускоренные методы определения мышьяка удобны при массовых анализах. Из этих методов мы приводим следующие: подометрический метод определения мышьяка после разложения навески руды кислотами или сплавлением и отделения мышьяка от сурьмы осаждением магnezиальной смесью; метод прямого титрования мышьяковой кислоты броматом калия без отделения мышьяка от сопутствующих элементов; метод определения мышьяка в реальгаре и аурипигменте, основанный на их избирательном растворении в аммиачном растворе перекиси водорода. Как показал опыт, последний метод дает хорошие результаты при анализе ртутьно-мышьяковых руд.

Определение малых количеств мышьяка лучше всего выполнять колориметрическими методами. Наиболее точным и простым методом является гипофосфитный. Метод Гутцейта, основанный на реакции мышьяковистого водорода с хлорной или бромной ртутью, очень прост и удобен для массовых анализов, но имеет некоторые ограничения в применении. Метод Марша-Бломендаля отличается высокой точностью и наглядностью, но требует сложной аппаратуры; поэтому его применение ограничивается контрольными и арбитражными анализами.

Для отделения малых количеств мышьяка от больших количеств меди, молибдена и цинка служит метод совместного осаждения мышьяка с гидроокисью железа.

1. ВЫДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА ОТГОНКОЙ В ВИДЕ ТРИХЛОРИДА И ЕГО ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Мышьяк восстанавливают до трехвалентного и перегоняют из солянокислого раствора. В качестве восстановителя применяют гидроксид или сульфат гидразина, соли закисного железа и одновалентной меди. В качестве катализатора добавляют бромид калия.

Вместе с мышьяком отгоняются небольшие количества ртути, селена, теллура, меди, цинка; эти элементы не мешают объемному определению мышьяка. В тех редких случаях, когда присутствует германий, его можно отделить предварительной отгонкой GeCl_4 в токе хлора; после этого восстанавливают и отгоняют мышьяк.

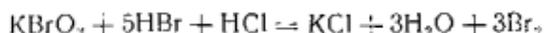
Определение мышьяка в дистиллате может выполняться броматным или иодометрическим методом.

Броматный метод основан на окислении в солянокислой среде трехвалентного мышьяка броматом калия по следующей схеме:

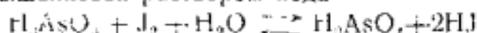


Избыток бромата взаимодействует с бромидом и выделяет сво-

бодный бром, который обесцвечивает метиловый оранжевый, разрушая его



Иодометрический метод основан на окислении мышьяковистой кислоты до мышьяковой раствором иода



Реакция идет количественно слева направо в присутствии избытка бикарбоната натрия, связывающего образующуюся иодистоводородную кислоту.

Оба метода равноценны по точности, но броматный проще и дешевле. Необходимо проведение холостого опыта, так как дистиллат обычно загрязнен за счет примесей, содержащихся в соляной кислоте и других реагентах.

Ход анализа. Отделение и определение мышьяка выполняются следующим образом.

Разложение пробы и подготовка раствора. навеску руды 0,1—5 г помещают в стакан, смачивают водой и разлагают при нагревании азотной и серной кислотами. По окончании разложения выпаривают раствор до появления паров серной кислоты, охлаждают, прибавляют 10—15 мл воды и вновь выпаривают до появления паров серной кислоты для полного разрушения нитрозилсерной кислоты. По охлаждении прибавляют 20—40 мл HCl (1:1), нагревают до растворения солей, разбавляют водой и отфильтровывают нерастворимый остаток. Фильтрат и промывные воды переносят в перегонную колбу.

Руды, не разлагаемые азотной кислотой, разлагают при нагревании соляной кислотой с хлоратом калия, затем разбавляют раствор водой, кипятят для удаления хлора, отфильтровывают и промывают нерастворимый остаток. Фильтрат и промывные воды переносят в перегонную колбу.

Руды с большим количеством меди, цинка, молибдена, вольфрама и кальция лучше разлагать азотной кислотой или царской водкой и выделять мышьяк аммиаком в виде арсената железа вместе с осадком гидроксида железа. Если содержание железа в руде недостаточно, к раствору добавляют соль железа. Отношение количества железа и мышьяка должно быть не ниже 10:1. Железо и мышьяк осаждают минимальным избытком аммиака, осадок отфильтровывают, промывают, растворяют в соляной кислоте и переносят в перегонную колбу.

Перегонка мышьяка. Прибор для перегонки изображен на рис. 1. Он состоит из колбы емкостью 300—500 мл, снабженной воронкой с краном; отводная трубка соединена с холодильником. Присосником служит коническая колба с отметками объемов 200—250 мл, чтобы можно было учитывать объем дистиллата.

В перегонную колбу с анализируемым раствором вводят 1—2 г хлорида или сульфата гидразина (или 15—20 г FeSO_4), 1 г KBr и

разбавляют водой до 100 мл. В приемник наливают 50 мл воды и присоединяют холодильник, после чего в перегонную колбу вводят через воронку 100 мл конц. HCl. Для уменьшения теплоотдачи колбу сверху покрывают асбестовой тканью, подставляют горелку и кипятят раствор. После отгонки 130—150 мл раствора колбу охлаждают, прибавляют через воронку еще 50 мл конц. HCl и вновь отгоняют около 50—60 мл дистиллата. После этого прибор разъединяют и добавляют в приемник воды до объема 200—250 мл. В полученном дистиллате определяют мышьяк; в растворе, оставшемся в колбе, можно определить сурьму.

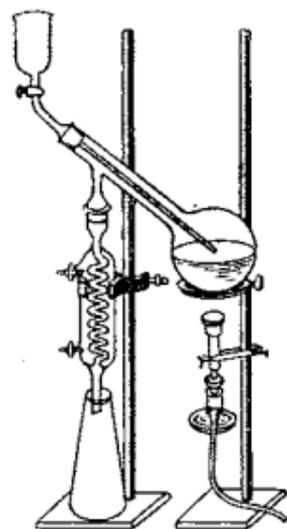


Рис. 1. Прибор для перегонки мышьяка

Одновременно производят холостой опыт с тем же количеством кислот и реактивов. Кислоты должны быть проверены на отсутствие мышьяка (об окиске кислот от мышьяка см. стр. 56, 57).

Броматный метод определения мышьяка. Дистиллат, содержащий трехвалентный мышьяк, подогревают до 50—60° и титруют 0,1 н. раствором $KBrO_3$ в присутствии 1—2 капель метилового оранжевого. В процессе титрования раствор все время сильно взбалтывают. Под конец добавление бромата калия надо производить медленно. К концу титрования розовая окраска метилового оранжевого ослабевает; когда окраска исчезает, записывают объем затраченного раствора и прибавляют 1—2 капли метилового оранжевого. Если титрование шло правильно, после прибавления индикатора раствор должен окраситься в розовый цвет, и от дополнительного введения 1—2 капель $KBrO_3$ (для проверки конца титрования) раствор должен вновь обесцветиться.

1 мл 0,1 н. раствора $KBrO_3$ отвечает 0,003746 г As.

Иодометрический метод определения мышьяка. Дистиллат, содержащий трехвалентный мышьяк, нейтрализуют содой или раствором едкой щелочи до почти нейтральной реакции, затем прибавляют 2—3 г $NaHCO_3$, 0,5 г KI и титруют 0,1 н. или 0,05 н. раствором иода при частом встряхивании. Под конец прибавляют 3—5 мл раствора крахмала и продолжают добавлять раствор иода до появления исчезающей синей окраски. Одновременно производят холостой опыт с тем же количеством кислот и реактивов.

Реактивы

Бромат калия — 0,1 н. и 0,05 н. Раствор 0,1 н. готовят растворением 2,78 г $KBrO_3$ в воде и разбавлением до 1 л, а 0,05 н. — разбавлением 0,1 н. раствора равным объемом воды.

Установка титра раствора бромата калия

Титр раствора бромата калия устанавливают по мышьяковистому ангидриду, для чего 0,10 г As_2O_3 растворяют при нагревании в 25 мл 10% раствора NaOH, переносят в коническую колбу емкостью 500 мл, разбавляют водой до 100 мл, прибавляют 50—60 мл конц. HCl, подогревают и титруют раствором бромата калия.

Титр раствора бромата калия по мышьяку вычисляют по формуле

$$T_{As} = \frac{a75,74}{Vn_{100}}$$

где T_{As} — титр раствора бромата калия по мышьяку;

a — навеска мышьяковистого ангидрида, г;

V — объем раствора бромата калия, израсходованного на титрование, мл;

75,74 — содержание мышьяка в мышьяковистом ангидриде, %.

2. ВЫДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА ГИПОФОСФИТОМ НАТРИЯ ИЛИ КАЛЬЦИЯ И ЕГО ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

В солянокислых растворах (при концентрации кислоты 1:1) гипофосфит натрия (кальция) восстанавливает мышьяк до элементарного. Мышьяк осаждается количественно в виде бурого хлопьевидного осадка, который легко отфильтровывается и промывается. В качестве катализатора добавляют соль меди. При очень малом содержании мышьяка коллоидный осадок элементарного мышьяка окрашивает раствор в буроватый цвет.

В этих условиях с мышьяком осаждаются только ртуть, золото, селен и теллур. Ртуть улетучивается при выпаривании раствора после разложения навески. Селен и теллур можно предварительно выделить гидразином или сернистой кислотой при более низкой кислотности. Золото редко встречается в количествах, мешающих определению мышьяка.

В отфильтрованном осадке мышьяк может быть определен объемным путем.

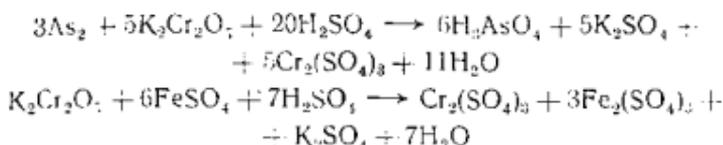
При иодометрическом определении осадок растворяют в определенном объеме титрованного раствора иода, причем мышьяк окисляется по реакции



Образующаяся иодистоводородная кислота нейтрализуется раствором бикарбоната натрия; избыток иода оттитровывается раствором мышьяковистой кислоты.

При хроматометрическом определении мышьяк растворяют в отмеренном объеме раствора бихромата калия, содержащего серную кислоту. Избыток бихромата оттитровывают раствором соли

Мора, применяя в качестве индикатора фенолантрапиловую кислоту или дифениламин в присутствии фосфорной кислоты



По точности оба метода равноценны; второй следует предпочесть ввиду большей доступности реактивов.

Ход анализа [3, 34]. Плавеску руды 0,1—0,5 г разлагают азотной и серной кислотами или соляной кислотой с хлоратом калия¹ [5].

Фильтрат от нерастворимого остатка или солянокислый раствор после растворения мышьяка и железа, осажденных аммиаком, переносят в коническую колбу емкостью 500 мл, прибавляют концентрированную соляную кислоту (до концентрации 1:1) и 0,1 г какой-либо соли меди в качестве катализатора; затем постепенно, при сильном взбалтывании, прибавляют 2—3 г гипофосфита натрия (кальция). Колбу закрывают пробкой с обратным холодильником (его можно заменить трубкой длиной 50—60 см), нагревают до кипения и кипятят в течение 20—30 мин. до коагуляции коричневого осадка элементарного мышьяка. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают его 2—3 раза соляной кислотой (1:3), содержащей немного гипофосфита (чтобы отмыть соли сурьмы, меди, железа и других элементов), и под конец 3—5% раствором NH_4Cl . В фильтрате можно определить сурьму.

Если проба содержит значительные количества золота, селена и теллура, промытый осадок восстановленных металлов растворяют в минимальном количестве азотной кислоты (1:1) [35]. Осадок золота отделяют фильтрованием. Фильтрат упаривают на водяной бане досуха, остаток растворяют в 10 мл HCl (1:2), насыщают сернистым газом и оставляют до следующего дня. На другой день выпавший осадок селена и теллура отфильтровывают и промывают соляной кислотой (1:3). Фильтрат переносят в колбу, прибавляют половинное количество (по объему) соляной кислоты и повторяют осаждение мышьяка добавлением 0,3—0,5 г хлорида или сульфата меди и 1—2 г гипофосфита.

Одновременно проводят холостой опыт с теми же количествами кислот и реактивов.

Хроматометрическое определение мышьяка [34]. Промытый осадок элементарного мышьяка, выделенного гипофосфитом, переносят вместе с фильтром обратно в колбу,

¹ При работе с гипофосфитом кальция следует применять разложение соляной кислотой с хлоратом калия или выделять мышьяк совместно с гидроксидом железа, так как в этих условиях сульфат-ион мешает определению мышьяка.

в которой производилось осаждение, приливают из бюретки точно отмеренное количество титрованного раствора бихромата калия (25—35 мл в зависимости от количества мышьяка) и 50—60 мл H_2SO_4 (1 : 1). Смесь перемешивают палочкой или взбалтыванием до полного растворения мышьяка, приливают 25—30 мл 0,1 н. раствора соли Мора (чтобы обеспечить ее избыток) и оттитровывают избыток железа раствором бихромата калия в присутствии 5 капель фенилантрапиновой кислоты. В качестве индикатора можно пользоваться также дифениламином, но при условии добавления фосфорной кислоты.

Содержание мышьяка вычисляют по формуле

$$\% \text{ As} = \frac{(V_1 - V_2) N 14,98 \cdot 100}{1000a} = \frac{(V_1 - V_2) N 1,498}{a}$$

- где V_1 — общий объем раствора прибавленного бихромата калия, мл;
 V_2 — объем раствора бихромата калия, израсходованного на титрование такого же объема раствора соли Мора, который был взят в исследуемый раствор, мл;
 N — нормальность раствора бихромата;
 14,98 — эквивалент мышьяка в данной реакции;
 a — навеска, г.

Иодометрическое определение мышьяка. Осадок, выделенный гипофосфитом, переносят вместе с фильтром в колбу, в которой производилось осаждение мышьяка. Приливают из бюретки точно отмеренный объем 0,1 н. раствора иода до полного растворения осадка; при этом необходимо, чтобы иод был прилит в избытке. В отдельную колбу отмеривают 100 мл воды, прибавляют 2—3 г $NaHCO_3$, 5 мл 0,5% раствора крахмала и из бюретки приливают по каплям раствор иода до появления синей окраски. Оттитрованный раствор бикарбоната натрия вливают в анализируемый раствор, тщательно перемешивают и оттитровывают избыток иода 0,1 н. раствором мышьяковистой кислоты до исчезновения синей окраски раствора и бумаги фильтра, адсорбирующей иод. Избыток мышьяковистой кислоты оттитровывают раствором иода до синей окраски при сильном перемешивании.

Если содержание мышьяка меньше 4—5 мг, то применяют 0,05 н. или 0,02 н. растворы иода и мышьяковистой кислоты.

Содержание мышьяка вычисляют по формуле

$$\% \text{ As} = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) 14,98 \cdot 100}{1000a} = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) 1,498}{a}$$

- где V_1 — объем раствора иода, израсходованного на растворение мышьяка и оттитровывание избытка мышьяковистой кислоты, мл;
 V_2 — объем раствора мышьяковистой кислоты, израсходованной на титрование избытка иода, мл;
 N_1 — нормальность раствора иода;
 N_2 — нормальность раствора мышьяковистой кислоты;
 14,98 — эквивалент мышьяка в данной реакции;
 a — навеска, г.

3. ВЫДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА СЕРОВОДОРОДОМ И ЕГО ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Метод этот дает точные результаты при содержании мышьяка не ниже десятых долей процента. Ввиду его сложности он применяется, в основном, при полных анализах или в тех случаях, когда нельзя применить другой метод разделения мышьяка и сурьмы.

Метод основан на осаждении сульфида мышьяка из солянокислого раствора при концентрации кислоты 2 : 1. В отсутствие меди (или при малом ее содержании) мышьяк при этом количественно отделяется от сурьмы. В присутствии меди метод теряет свою специфичность, так как с мышьяком частично осаждается сульфид меди, а с ним соосаждается и сурьма.

В отсутствие значительных количеств меди и молибдена мышьяк выделяют сероводородом при концентрации соляной кислоты 2 : 1. Осадок вместе с фильтром обрабатывают серной кислотой до разрушения органических веществ, причем мышьяк восстанавливается до трехвалентного. В сернистом растворе мышьяк титруют броматом калия.

В присутствии меди мышьяк осаждают сероводородом вместе с другими металлами. Осадок обрабатывают сульфидами щелочных металлов или аммония и отфильтровывают сульфиды металлов IV группы. Фильтрат подкисляют и выделяют сульфиды мышьяка и сурьмы. В отсутствие сурьмы можно растворить осадок сульфидов и определить мышьяк броматным методом, как описано выше. В присутствии сурьмы осадок растворяют в аммиачном растворе перекиси водорода и осаждают мышьяк магниезальной смесью. Полученный осадок растворяют в соляной кислоте и восстанавливают мышьяк добавлением иодида калия



Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия.

При выполнении анализа необходимо соблюдать следующие условия:

1) мышьяк следует предварительно восстановить до трехвалентного;

2) при растворении сульфидов в аммиачном растворе перекиси водорода необходимо обеспечить полное окисление мышьяка до пятивалентного; если во время растворения раствор желтеет, необходимо добавить перекись водорода;

3) осаждение мышьяка магниезальной смесью, ввиду относительно высокой растворимости осадка мышьяково-аммонийно-магнесской соли, нужно проводить в объеме не более 100 мл; осадок следует фильтровать через небольшой фильтр и промывать малыми порциями промывной жидкости;

4) при восстановлении пятивалентного мышьяка иод-ионом необходим большой избыток кислоты: в конечном объеме (после ти-

травания) концентрация соляной кислоты должна быть не ниже 1 : 3; при недостаточной концентрации кислоты равновесие реакции сдвигается и оттитрованный раствор вскоре опять окрашивается выделяющимся иодом;

5) необходимо ставить холостой опыт и вносить поправку в полученные результаты.

Ход анализа. Навеску руды 0,1—3 г разлагают кислотами и удаляют азотную кислоту двукратным выпариванием с серной. Для восстановления мышьяка либо добавляют при нагревании с серной кислотой кусочек фильтровальной бумаги, либо обрабатывают фильтрат от нерастворимого остатка гидразином или сернистой кислотой.

Ход анализа в отсутствие меди. К раствору добавляют соляной кислоты до концентрации 2 : 1 и пропускают сильный ток сероводорода. При отсутствии других металлов сероводородной группы можно производить осаждение сероводородом при более низкой кислотности; однако для полного выделения мышьяка она должна быть не ниже 1 : 5. По отстаивании осадок отфильтровывают, промывают соляной кислотой (2 : 1) и холодной водой (если нет других сульфидов, можно промывать соляной кислотой с концентрацией 1 : 5). Фильтрат следует проверить на полноту осаждения мышьяка подогреванием и повторным пропусканием сероводорода.

В фильтрате от осадка сульфидов определяют сурьму и другие металлы. Предосторожности, применяемые для обеспечения полного перехода сурьмы в раствор, указаны на стр. 512.

Осадок сульфидов вместе с фильтром помещают в колбу Кьельдаля или коническую колбу из жаростойкого стекла, добавляют 20—30 мл H_2SO_4 (1 : 1), прикрывают колбу воронкой и нагревают до полного обесцвечивания раствора. Колбу охлаждают, осторожно добавляют к остатку 70—80 мл холодной воды и кипятят до растворения;¹ затем охлаждают до 50—60°, добавляют 15—20 мл HCl и титруют броматом калия, как описано на стр. 494.

Ход анализа в присутствии меди. Отфильтрованный и промытый осадок сульфидов смывают обратно в стакан, растворяют в аммиаке с перекисью водорода сначала на холоду, затем при нагревании до побеления осадка серы. Если при растворении раствор желтеет, добавляют перекись водорода. Осадок серы отфильтровывают через тот же фильтр и промывают разбавленным раствором аммиака, содержащим перекись водорода. Фильтрат кипятят для удаления перекиси водорода, охлаждают и подкисляют соляной кислотой. Объем раствора должен быть возможно меньшим и во всяком случае не больше 100 мл. К раствору добавляют 0,3—0,5 г винной кислоты или виннокислой соли и приливают магnezийную смесь из расчета 7—10 мл на 0,1 г As. После этого по каплям,

¹ Если растворение шло в колбе Кьельдаля, раствор переносят в коническую колбу.

при сильном перемешивании, прибавляют раствор аммиака до образования кристаллического осадка, а затем, избыток его (около 10 мл концентрированного аммиака на 100 мл раствора).

После 2—4-часового стояния осадок отфильтровывают, промывают 2% раствором NH_4OH , растворяют в 30—50 мл HCl (1:2), прибавляют 1—3 г KJ и оттитровывают выделившийся иод 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до обесцвечивания (без крахмала). Через 20 минут дотитровывают выделившийся иод. Конец реакции очень четкий: крахмал не прибавляют, потому что при такой высокой кислотности он часто дает неправильные окраски. При высоком содержании мышьяка лучше добавить соляную кислоту (до концентрации 1:1), чтобы обеспечить достаточно высокую ее концентрацию (не ниже 1:3) после прибавления тиосульфата натрия. При недостатке кислоты оттитрованный раствор через некоторое время снова желтеет.

Так как продажный иодид калия нередко содержит примесь нодата, необходимо поставить холостой опыт с теми же количествами иодида калия и кислоты для внесения соответствующей поправки.

4. ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА ПОСЛЕ РАЗЛОЖЕНИЯ РУДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ЩЕЛОЧНОЙ ПЛАВКОЙ ИЛИ ОБРАБОТКОЙ КИСЛОТАМИ

Этот метод особенно удобен при анализе богатых руд и концентратов. Он принадлежит к наиболее простым и скорым методам, не требует сложной аппаратуры и дефицитных реактивов и обеспечивает достаточную точность.

Метод основан на следующем принципе. Навеску сплавляют с содой и селитрой или с едкой щелочью и перекисью натрия. Водную вытяжку сплава отфильтровывают, подкисляют, осаждают мышьяк магниезальной смесью. Осадок растворяют в соляной кислоте и определяют мышьяк иодометрическим путем. В отсутствие сурьмы выделение мышьяка магниезальной смесью можно исключить.

При анализе руд с высоким содержанием сульфидов или арсенидов сплавление проходит бурно и возможны потери мышьяка вследствие разбрызгивания; поэтому мы рекомендуем вносить навеску руды, смешанную с содой, небольшими порциями в расплавленную селитру. Так же осторожно надо начинать сплавление с перекисью натрия.

Некоторые авторы [12] рекомендуют предварительно окислить руду азотной кислотой в фарфоровом тигле, закрытом часовым стеклом, затем выпарить кислоту досуха и сплавить навеску с содой и селитрой в том же тигле. Однако мы считаем нежелательным производить щелочные плавки в фарфоровых тиглях.

Для сульфидных руд больше подходит вариант того же метода, при котором руду разлагают кислотами в условиях, обеспечиваю-

ших окисление мышьяка до пятивалентного. После этого мышьяк осаждают магниезальной смесью в аммиачном растворе, чем обеспечивается отделение сурьмы, меди и железа. Осадок арсената магния-аммония растворяют в соляной кислоте и заканчивают определение иодометрическим путем.

По скорости выполнения этот вариант уступает методу разложения навески сплавлением; при высоком содержании железа необходимо двукратное отделение мышьяка магниезальной смесью. Однако вариант этот удобен для массовых анализов — он прост по выполнению и не является трудоемким.

Сплавление с содой и селитрой

Навеску руды 0,1—1 г смешивают с 2—3 г Na_2CO_3 и вносят небольшими порциями в селитру, расплавленную в железном тигле. Сплавление ведут на легком огне при перемешивании до тех пор, пока расплавленная масса не перестанет пениться и не делается вязкой. Сплав охлаждают, затем выщелачивают его горячей водой, отфильтровывают нерастворившийся остаток и промывают 1% раствором Na_2CO_3 . Фильтрат подкисляют соляной кислотой, кипятят для удаления окислов азота и в присутствии сурьмы прибавляют 1—2 г винной кислоты, магниезальную смесь, аммиак; далее осаждают мышьяк и определяют его иодометрическим путем.

Сплавление с перекисью натрия

Ускоренный вариант метода [35] пригоден при отсутствии сурьмы, молибдена и ванадия. Большие количества элементов IV аналитической группы не мешают определению.

Ход анализа. Навеску руды 0,5—2 г смешивают в железном тигле с 6-кратным количеством смеси, состоящей из 1 ч. Na_2CO_3 и 2 ч. Na_2O_2 ; сверху насыпают тонкий слой этой же смеси.¹ Сплавление сначала осторожно на легком огне, затем усиливают пламя и выдерживают 10—15 мин. до полного разложения руды. Сплав выщелачивают водой и кипятят для разложения перекиси водорода. Вытяжку фильтруют в мерную колбу, промывают остаток 1% раствором Na_2CO_3 , разбавляют водой до метки и перемешивают.

К аликвотной части раствора прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1:1) и несколько капель раствора перманганата калия до устойчивой розовой окраски (для разрушения последних остатков перекиси водорода); затем прибавляют 1—2 мл спирта для разрушения перманганата калия и кипятят в течение нескольких минут. Охлаждают, разбавляют водой до 80 мл, прибавляют 40 мл конц. HCl и 2—3 г KI . Выделившийся иод сразу же оттитровывают тиосульфатом

¹ Сульфидные и арсенильные руды лучше не смешивать с перекисью натрия, так как реакция сплавления протекает очень бурно.

натрия, затем оставляют на 20 мин. и по истечении этого времени дотитровывают.

Необходимо ставить холостую пробу с теми же количествами иодида калия и кислоты для внесения соответствующей поправки в результаты титрования.

В присутствии сурьмы или меди мышьяк выделяют магnezиальной смесью.

Разложение кислотами

Навеску руды 0,3—2 г растворяют в 5—20 мл HNO_3 (1:1). По окончании реакции прибавляют 5—15 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Затем раствор охлаждают, приливают 5—10 мл воды и вновь выпаривают до выделения паров. По охлаждении добавляют воды, нагревают до растворения сульфатов, отфильтровывают и промывают нерастворимый остаток. К фильтрату прибавляют 2—3 г винной или лимонной кислоты, нейтрализуют аммиаком, приливают раствор магnezиальной смеси (из расчета 10 мл на 0,1 г As) и осаждают арсенат магния-аммония (стр. 499). Объем раствора не должен превышать 100 мл.

При значительном содержании железа осадок растворяют в минимальном количестве разбавленной соляной кислоты, добавляют 0,3—0,5 г винной или лимонной кислоты и повторяют осаждение магnezиальной смесью. Дальнейшая обработка осадка и иодометрическое определение мышьяка описаны выше.

5. УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА В РУДАХ И КОНЦЕНТРАТАХ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ СУРЬМЫ

Этот метод аналогичен броматному методу определения сурьмы без ее выделения (стр. 515). Навеску руды разлагают кислотами и восстанавливают мышьяк выпариванием с серной кислотой в присутствии восстановителя; в полученном растворе трехвалентный мышьяк окисляют броматом калия.

Метод даст хорошие результаты при содержании мышьяка не ниже десятых долей процента, но по скорости уступает методу сплавления с перекисью натрия; однако он более пригоден для массовой работы, не требует применения дефицитных реактивов и более выгоден для руд сульфидных, а также содержащих большое количество кремнезема.

Сурьма титруется вместе с мышьяком. Поэтому метод пригоден при отсутствии сурьмы или малом ее содержании, допускающем возможность определения колориметрическим путем; в этих случаях вносят поправку на содержание сурьмы. Кобальт и железо мешают только при высоком содержании, давая окрашенные растворы; окраска, вызываемая железом, может быть обесцвечена добавлением фосфорной кислоты.

Ход анализа. Навеску руды 0,5—2 г помещают в колбу Кьельдаля или коническую колбу из жаростойкого стекла емкостью 100—200 мл и разлагают 15—20 мл H_2SO_4 . Для трудноразлагаемых руд добавляют 2—3 мл HNO_3 . В горлышко колбы вставляют воронку. Колбу нагревают до разложения навески; затем помещают в нее кусок беззольного фильтра для восстановления мышьяка и нагревают до обесцвечивания раствора, после чего выдерживают еще 20—30 мин. для окисления железа. Далее колбу охлаждают, к остывшей массе осторожно добавляют 30—50 мл воды и нагревают до растворения солей. Затем раствор переносят в коническую колбу емкостью 300—500 мл, обмывают стенки колбы 30 мл HCl (1 : 1) и разбавляют водой до 150 мл (при высоком содержании кобальта, окрашивающего раствор в розовый цвет, разбавляют до большего объема). Раствор нагревают до 50—60° и титруют мышьяк раствором бромата калия.

При проведении анализа необходимо соблюдать следующие условия:

1) прибавление фильтровальной бумаги при выпаривании с серной кислотой обязательно, так как бумага играет роль восстановителя; ее можно заменить гидразином или другим восстановителем;

2) пробу необходимо выдержать после обесцвечивания раствора в течение 20—30 мин. при температуре выделения паров серной кислоты, для того чтобы полностью окислить железо, восстановленное в процессе разложения навески. Слишком длительное нагревание (50 мин. и больше) вызывает частичное окисление мышьяка.

Параллельно с серией анализов ведется холостой опыт.

в. УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА В РЕАЛЬГАРЕ И АУРИПИГМЕНТЕ

Реальгар и аурипигмент растворяются в аммиачной перекиси водорода; сопутствующие им сульфиды (железа, ртути и др.) остаются при этом в нерастворимом остатке. Мышьяк в этих условиях окисляется до пятивалентного и может быть определен иодометрическим путем. В присутствии сурьмы мышьяк выделяют магnezальной смесью.

Этот метод по скорости выполнения превосходит все описанные выше, не уступая им в точности. Он пригоден только для реальгара и аурипигмента; сложные сульфиды и арсениды при этой обработке не растворяются.

Ход анализа. Навеску тонкорастертой руды 0,1—0,3 г растворяют при нагревании в смеси 10—15 мл 25% NH_4OH и 5—10 мл пергидроля. Через 15—20 мин. сульфид мышьяка полностью растворяется; раствор кипятят для удаления избытка перекиси водорода. Если в нерастворимом остатке отсутствуют рудные включения,

его не отфильтровывают.¹ Раствор нейтрализуют соляной кислотой, прибавляют дополнительно 50 мл HCl (1:2), 2—3 г KJ и сейчас же оттитровывают иод трисульфатом натрия (стр. 500).

Если в пробе присутствует сурьма, мышьяк из аммиачного раствора выделяют магниезиальной смесью. Для этого раствор подкисляют соляной кислотой, прибавляют от 0,5 до 1 г винной или лимонной кислоты (для удержания сурьмы в растворе), приливают магниезиальной смеси (из расчета 7—10 мл на 0,1 г As) и заканчивают определение, как описано на стр. 499.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ МЫШЬЯКА

При очень малом содержании мышьяка (десятые и сотые доли процента) объемные методы определения малоприменимы. Величина поправки холостого опыта нередко превосходит содержание мышьяка в пробе. Для получения удовлетворительных результатов приходится значительно увеличивать навеску.

Лучшим методом определения малых количеств мышьяка является метод, основанный на восстановлении соединений мышьяка гипофосфитом в солянокислой среде и последующем измерении окраски образующегося коллоидного раствора мышьяка. Метод этот пригоден при содержании мышьяка от тысячных долей процента до 1%; он прост по выполнению и обеспечивает высокую точность определения.

Метод Гутцейта-основан на восстановлении мышьяка водородом до мышьяковистого водорода, который с хлорной или бромной ртутью, нанесенной на полоски бумаги, образует окрашенные соединения. По интенсивности окраски и величине пятна определяют содержание мышьяка. Метод отличается простотой и высокой чувствительностью, позволяя определять количества мышьяка от 0,001 мг.² Определению мешают некоторые металлы, а также фосфаты и ряд других анионов. Для получения воспроизводимых результатов необходимо строго соблюдать постоянство условий опыта. Мышьак должен присутствовать в форме трехвалентного, так как пятивалентный мышьяк крайне медленно восстанавливается водородом. Обычно мышьяк предварительно восстанавливают солями гидразина или сернистой кислотой. Процесс восстановления и выделения мышьяковистого водорода протекает успешнее в присутствии двувалентного железа и двувалентного олова [9].

Метод Марша-Бломендаля основан на разложении мышьяковистого водорода на водород и мышьяк нагреванием в трубке Марша; мышьяк отлагается за раскаленной частью трубки, образуя

¹ В нерастворимом остатке, если в нем присутствуют рудные включения, можно определить ртуть.

² Пределы применимости метода по Файнбергу [34]: при работе с индикаторными бумажками, пропитанными хлорной ртутью, — от 4 до 30% As; при работе с бромной ртутью — от 0,4 до 20 % As.

мышьяковое зеркало. Водород для восстановления получается электролитическим путем. Лабораторией ВСЕГЕИ [1] метод несколько видоизменен. Конечное определение мышьяка выполняется взвешиванием его в виде арсената серебра.

Метод Марша — Бломендала пригоден для определения мышьяка в рудах и породах любого состава. Достоинствами его являются высокая чувствительность, точность и наглядность. Недостаток метода — громоздкая аппаратура, ограничивающая его применение единичными контрольными и арбитражными анализами.

Гипофосфитный метод [5, 34]

Навеску руды 0,5—3 г разлагают при нагревании соляной кислотой (1 : 1) с хлоратом калия. Необходимо следить за тем, чтобы во время разложения руды на водяной бане в растворе оставался окислитель. После полного разложения руды раствор кипятят для удаления хлора, переносят в мерную колбу и доливают соляной кислотой (1 : 1) до метки.

Для колориметрирования отбирают 10—15 мл раствора в стакан емкостью 50 мл, прибавляют 2 мл 1% раствора CuSO_4 и 5 мл насыщенного сернисто-кислого раствора гипофосфита натрия или кальция. Раствор умеренно нагревают в течение 10 мин., затем доводят до кипения и поддерживают слабое кипение 3—5 мин. При этом раствор окрашивается в коричневый цвет от выделившегося коллоидного мышьяка. После охлаждения раствор переносят в колориметрические трубки, доливают до 25 мл соляной кислотой (1 : 1) и сравнивают окраску испытуемого раствора с шкалой стандартов.

При определении мышьяка в рудах, содержащих ртуть, мышьяк отделяют от ртути спеканием навески руды (от 0,5 до 2 г) с 5—10 г смеси соды и окиси цинка (1 : 4) или сплавлением с 6-кратным количеством едкой щелочи и 0,5 г селитры. Спек или сплав выщелачивают водой, вытяжку подкисляют соляной кислотой и в аликвотной части раствора определяют мышьяк колориметрическим способом.

В рудах, содержащих молибден, необходимо отделить мышьяк от молибдена¹ осаждением мышьяка аммиаком вместе с гидроокисью железа в виде основного арсената железа.² При этом мышьяк должен находиться в пентавалентной форме, а содержание железа должно быть в 10 раз больше, чем содержание мышьяка.

Осадок растворяют в соляной кислоте (1 : 1) и в аликвотной части раствора определяют мышьяк колориметрическим путем, пользуясь шкалой стандартных растворов.

¹ Молибден восстанавливается гипофосфитом до низших степеней окисления и дает растворы, окрашенные в синий и бурый цвет.

² Если содержание железа в пробе мало, прибавляют раствор хлорного железа в десятикратном количестве по отношению к мышьяку.

Приготовление шкалы стандартных растворов

В 10 стаканов емкостью 50 мл вводят из микробюретки от 0,2 до 2,0 мл стандартного раствора мышьяка с интервалами 0,2 мл, прибавляют 4—5 капель 10% раствора FeCl_3 , 10 мл HCl (1:1), 2 мл 1% раствора CuSO_4 и 5 мл раствора NaH_2PO_2 или $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$. Раствор умеренно нагревают, затем доводят до кипения и кипятят в течение 5 мин. По охлаждению содержимое стаканов переносят в колориметрические трубки, доливают до 25 мл соляной кислотой (1:1) и сравнивают окраски стандартных растворов с окраской анализируемого раствора.

Реактивы

1. Раствор хлорного железа (10%) в соляной кислоте (1:1).
2. Насыщенный раствор гипофосфита натрия в соляной кислоте (1:1); реактив можно сохранять не дольше одного дня.
3. Стандартный раствор мышьяка. 0,1320 г As_2O_3 растворяют при нагревании в 5 мл 10% раствора NaOH . Полученный раствор арсенита переподят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.
[1 мл стандартного раствора содержит 0,1 мг As.

Метод Гутцейта

Определение мышьяка производят в приборе, показанном на рис. 2. Прибор состоит из широкогорлой колбы или банки А емкостью 30—100 мл, трубки с несколькими полосками бумаги, пропитанной раствором ацетата свинца, трубки с ватой, смоченной ацетатом свинца (для поглощения сероводорода), и трубки с полоской бумаги, пропитанной раствором хлорной или бромной ртути.

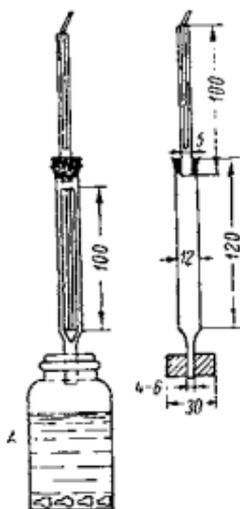


Рис. 2. Прибор для определения мышьяка по методу Гутцейта

Ход анализа. Пневску руды 1—10 г обрабатывают концентрированной азотной кислотой, нагревают до удаления окислов азота, прибавляют 10—40 мл конц. H_2SO_4 и дают парам выделяться в течение 10—15 мин. Затем охлаждают, приливают 10—20 мл воды, 0,5—2 г сульфата или хлорида гидразина, вновь выпаривают до появления паров серной кислоты и оставляют при этой температуре в течение 10—15 мин. Далее к охлажденной массе прибавляют 50—100 мл HCl (1:4), нагревают до растворения солей, фильтруют в мерную колбу, промывают горячей водой и разбавляют соляной кислотой (1:4) до метки.

Аликвотную часть раствора (25—50 мл) вливают в склянку А (рис. 2), прибавляют 2 мл раствора FeSO_4 , если железо отсутствует в пробе, и 0,5 мл раствора SnCl_2 . Доводят температуру раствора до 20—25°, прибавляют 35 г зерненого цинка и быстро закрывают сосуд А пробкой с заряженными

трубками, составляющими верхнюю часть прибора. Через час вынимают полоску бумаги, пропитанной раствором хлорной ртути, опускают ее на несколько секунд в расплавленный парафин, сравнивают окраску с заранее приготовленной стандартной шкалой и определяют процентное содержание мышьяка.

Определению мешают фосфаты, а также ионы иода, хлора, брома и значительные количества сурьмы, меди, никеля и кобальта.

Для получения воспроизводимых результатов скорость образования мышьяковистого водорода должна быть постоянной, так как от этого зависят размер и окраска пятна. Поэтому необходимо определение мышьяка и приготовление стандартной шкалы вести в строго одинаковых условиях и с теми же реактивами. Если для восстановления мышьяка применяют цинк, зерна его должны быть одинаковых размеров.

В лаборатории ВСЕГЕИ при определении малых количеств мышьяка применяют несколько видоизмененный метод Гутцейта в связи с трудностью получения цинка, не содержащего мышьяка.

Восстановление мышьяковистой кислоты до мышьяковистого водорода производят водородом, получаемым электролитическим путем. Прибор для определения мышьяка (рис. 3) состоит из сосуда *A*, имеющего форму колокола, нижняя часть которого закрыта плотно привязанной пергаментной бумагой. Сбоку впаена трубочка для ввода свинцового катода, а снаружи нижнюю часть сосуда плотно охватывает платиновая проволока, служащая анодом. Сосуд *A* вставляют в сосуд *B*. Через верхнюю часть сосуда *A* вливают испытуемый раствор и закрывают сосуд трубками Гутцейта: нижняя — с тампоном стеклянной ваты, вторая — с фильтровальной бумагой, пропитанной раствором ацетата свинца; в верхнюю часть второй трубки вставляют полоску реактивной бумаги (фильтровальная бумага, пропитанная 1% раствором хлорной или бромной ртути). Через 20—30 мин. после включения тока интенсивность окраски реактивной бумаги достигает максимума.

Для приготовления стандартной шкалы производят целый ряд опытов с известными количествами мышьяка. Получающиеся красно-бурые пятна во влажном состоянии скоро теряют свой цвет, но в сухом состоянии и в защищенном от света месте сохраняют цвет довольно долго. Для лучшей сохранности полоски бумаги

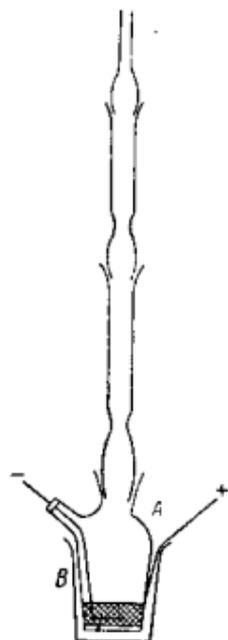


Рис. 3. Прибор для определения мышьяка по видоизмененному методу Гутцейта

с мышьяковыми пятнами погружают в расплавленный парафин, укрепляют на листе белой бумаги и хранят в закрытом сосуде над пятиокисью фосфора.

В присутствии больших количеств меди мышьяк (до восстановления гидразином) осаждают аммиаком вместе с гидроксидом железа.

При определении мышьяка и приготовлении стандартных пятен размеры колбочек и других частей прибора должны быть одинаковы.

Реактивы

- 1 *Серная кислота* — концентрированная, не содержащая мышьяка.
- 2 *Азотная кислота* — уд. вес 1,4.
- 3 *Соляная кислота* — концентрированная, не содержащая мышьяка.
- 4 *Раствор железных квасцов* 2 мл раствора должны заключать количество сульфата железа, отвечающее 0,1 г окиси железа.
- 5 *Цинк*, не содержащий мышьяка. Кусочки цинка обрабатывают предварительно соляной кислотой (1:2) для очистки поверхности; сохраняют под водой.
- 6 *Хлорид олова* — 25% раствор, содержащий 10 мл конц. HCl в 100 мл раствора.
- 7 *Ацетат свинца* — 1% и 5% растворы.
- 8 *Бумага, пропитанная хлорной или бромной ртутью*. Фильтровальную бумагу погружают в 5% раствор хлорной (бромной) ртути и высушивают в сушильном шкафу при температуре 60—70° (или же погружают фильтровальную бумагу в спиртовой раствор бромной ртути и высушивают на воздухе).
- 9 *Стандартный раствор трехвалентного мышьяка* 0,132 г As_2O_3 растворяют при нагревании в минимальном объеме раствора едкой щелочи, разбавляют водой, прибавляют 10 мл конц. H_2SO_4 , нагревают до появления паров серной кислоты, прибавляют 0,1—0,2 г сульфата гидразина и вновь выпаривают до появления паров серной кислоты, после охлаждения переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят водой до метки. Разбавлением этого раствора 2% раствором $NaHCO_3$ (1:9) получают раствор, служащий для приготовления шкалы стандартных окрасок (1 мл раствора содержит 0,01 мг As).

Видоизмененный метод Марша — Бломендаля [1]

Определение мышьяка производится в приборе, состоящем из сосуда для получения мышьяковистого водорода и трубки Марша для его разложения (рис. 4).

Сосуд *A* книзу несколько сужен и закрыт плотно привязанной пергаментной бумагой, играющей роль диафрагмы между катодом и анодом. Свинцовый или платиновый катод с блестящей поверхностью находится внутри сосуда *A* и доходит почти до пергаментного дна. Анодом служит платиновая сетка или пластинка, плотно охватывающая сосуд снаружи. Сосуд *A* вставляется в стакан *B*. Собранный прибор помещается в сосуд *C* с холодной водой для охлаждения электролита. *D* — напорная воронка с краном, *E* — отводная трубка.

Ход анализа. Навеску руды с содержанием мышьяка не больше 1 мг разлагают кислотами или сплавлением и переводят раствор в серноокислый.

Если руда содержит медь, необходимо выделить мышьяк, так как в присутствии меди восстановление до мышьяковистого водорода протекает не полностью. В этом случае к фильтрату от нерастворимого остатка прибавляют соль трехвалентного железа (если содержание его в руде недостаточно), нейтрализуют раствор аммиаком и осаждают железо вместе с мышьяком действием аммиака или

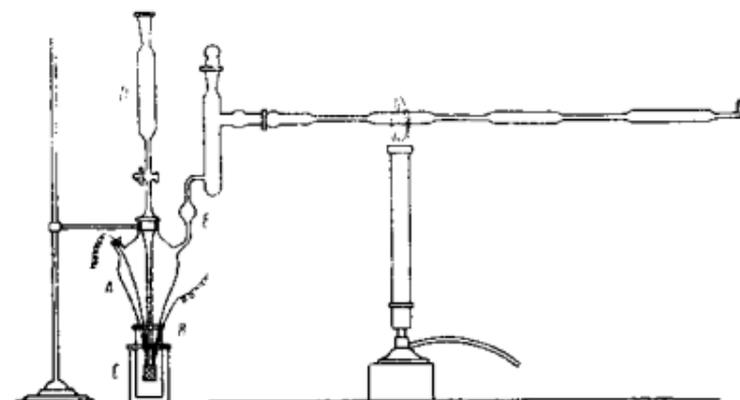


Рис. 4. Прибор для определения мышьяка по видоизмененному методу Марша — Бломэндаля

ацетатным гидролизом. Осадок растворяют в разбавленной серной кислоте.

Если в исследуемой руде медь не содержится, раствор, полученный в результате разложения навески, выпаривают до небольшого объема (не больше 40 мл), восстанавливают мышьяковую кислоту до мышьяковистой сульфитом натрия или сернистой кислотой и кипятят для удаления избытка сернистой кислоты. Объем раствора для анализа должен быть не более 40 мл, кислотность не выше 1 : 10; необходимо полное отсутствие хлоридов, нитратов и органических веществ.

Для получения зеркала мышьяка необходимо до начала опыта вытеснить воздух из прибора водородом. Для этого в пространство около анода и катода наливают через воронку немного 10% H_2SO_4 ¹ и пропускают ток. Напряжение должно быть равно приблизительно 7—8 в, а сила тока 2—3 а. По истечении 15—20 мин. после включения тока можно зажечь горелку, не опасаясь взрыва. Затем в сосуд А вводят через воронку испытуемый раствор небольшими порциями. Весь мышьяк осаждается на стенках трубки за местом нагрева.

¹ При этом трубка воронки должна оставаться наполненной жидкостью во избежание попадания воздуха в прибор при последующем прилипании испытуемого раствора.

В конце опыта, чтобы убедиться в полноте выделения мышьяковистого водорода, горелку переставляют на новое место (перед вторым сужением трубки). Если через 20—30 мин. нового мышьякового зеркала не образуется, это свидетельствует о полном выделении мышьяка. Мышьяковое зеркало растворяют в азотной кислоте (1:2),¹ смывают в стакан и выпаривают раствор досуха. Сухой остаток растворяют в аммиаке и вновь выпаривают. Образовавшийся арсенат растворяют в воде и осаждают нитратом серебра.

Для полного осаждения мышьяка необходимо прибавить несколько кристалликов ацетата натрия. Отстоявшийся осадок Ag_3AsO_4 фильтруют через пористый тигель, промывают водой, высушивают при 105° и взвешивают. Коэффициент для пересчета Ag_3AsO_4 в As — 0,1620.

При содержании мышьяка 0,1 мг или меньше лучше определять его колориметрическим способом.

Определение мышьяка в присутствии сурьмы. Вместе с мышьяковистым водородом выделяется и сурьмянистый водород. При их разложении нагреванием сурьмяное зеркало образуется перед местом нагрева и при подогревании трубки не перемещается с места на место; мышьяковое зеркало образуется за местом нагрева и легко перемещается при подогреве. Это свойство мышьякового зеркала позволяет растворять его, не затрагивая сурьмяного. Для этого следует отогнать мышьяк в сторону оттянутого конца трубки и при втягивании азотной кислоты не доводить уровень ее до сурьмяного зеркала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоглазов К. Ф., Бояршинова О. П. Определение малых количеств мышьяка в железных рудах. Материалы ЦНИГРИ, Геохимия, № 2 (1937).
2. Лебова Р. Г. Определение мышьяка и сурьмы в рудах. Госгеолнздат, 1946.
3. Файнберг С. Ю., Гинзбург Л. Б. Зав. лаб., I, 738 (1932).
4. Фогельсон Е., Калмыкова Н. В. Зав. лаб., V, 582 (1936).
5. Цивина В. С., Добкина В. М. Зав. лаб., VII, 1115 (1938).
6. Черников Ю. А., Колодуб П. А. Зав. лаб., IX, 468 (1940).

¹ Оттянутый конец трубки погружают в кислоту и осторожно всасывают ее.

СУРЬМА И ЕЕ РУДЫ

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В своих природных соединениях сурьма связана главным образом с серой, образуя либо сульфиды простого состава — *сурьмяный блеск* (антимонит) Sb_2S_3 , либо разнообразные минералы, являющиеся солями сульфосурьмяной кислоты, — так называемые *блеклые руды*, состав которых может быть представлен общей формулой $Cu_x(Ag, Zn, Fe)(Sb, As)_yS_{1+x}$; с этой формулой вполне согласуется некоторый избыток серы, устанавливаемый точными анализами минералов.

Сурьмяный блеск и блеклые руды встречаются в гидротермальных месторождениях и сопровождаются разнообразными сульфидами: киповарью, пиритом, арсенопиритом, часто сульфатами, баритом, кварцем, кальцитом и др.

В зоне окисления вторичными рудными минералами сурьмы являются окислы — *валентинит* Sb_2O_3 и гидроокислы — *сурьмяная охра* $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$.

II. РАЗЛОЖЕНИЕ СУРЬМЯНЫХ РУД

Сурьмяные руды переводятся в раствор разложением кислотами или сплавлением (спеканием) навески.

Обработка кислотами, в особенности серной кислотой с сульфатом калия или натрия, полностью разлагает сульфидные руды; окисленные руды разлагаются хуже.

Разложение сплавлением следует безусловно предпочесть для окисленных руд и для руд с большим содержанием свинца, меди, висмута. Сплавление можно производить: 1) с содой и серой, 2) с щелочью и перекисью натрия, 3) с содой и селитрой.

Лучшим следует признать метод сплавления с содой и серой, причем одновременно с разложением достигается отделение сурьмы от элементов III и IV аналитических групп; кремневая кислота получается в виде плотного, легко фильтруемого осадка. Сплавление с перекисью натрия или с содой и селитрой также полностью разлагает все сурьмяные руды. Однако при высоком содержании кремнезема в руде после подкисления щелочного сплава выделяются объемистые коллоидные осадки кремневой кислоты, затрудняющие дальнейший анализ.

1. РАЗЛОЖЕНИЕ РУДЫ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

При обработке сурьмяных руд и минералов царской водкой или азотной кислотой часть сурьмы остается в нерастворимом остатке. Соляная кислота, насыщенная бромом, или соляная кислота с хлоратом калия хорошо растворяет все сульфидные руды и минералы сурьмы. Разложение кислотами окисленных сурьмяных руд протекает труднее.

Соли сурьмы легко гидролизуются, образуя труднорастворимые основные соли. Чтобы исключить возможность попадания части сурьмы в осадок в виде основных солей, следует прибавлять к остатку после разложения навески концентрированную соляную кислоту, а разбавление растворов и промывание осадков производить сильноподкисленной водой. При анализе руд, богатых сурьмой, следует прибавлять к раствору перед разбавлением 2—3 г винной или лимонной кислоты для связывания сурьмы в комплекс с целью предотвращения гидролиза.

2. РАЗЛОЖЕНИЕ РУДЫ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ И СУЛЬФАТОМ НАТРИЯ ИЛИ КАЛИЯ

Все сульфидные руды хорошо разлагаются серной кислотой, содержащей сульфат натрия или калия.

Ход разложения подробно описан ниже (стр. 515).

3. РАЗЛОЖЕНИЕ РУДЫ СМЕСЬЮ ПЛАВИКОВОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ

Если определяются небольшие количества сурьмы в силикатных породах, шлаках и т. п., целесообразно вести разложение навески смесью плавиковой и серной кислот в платиновой чашке. При отсутствии платиновых чашек навеску разлагают фторидом аммония (калия) и серной кислотой в стаканах из жаростойкого стекла.

4. РАЗЛОЖЕНИЕ РУДЫ СПЛАВЛЕНИЕМ С СОДОЙ И СЕРОЙ

При сплавлении навески руды с содой и серой образуется расплав полисульфидов. Мышьяк, сурьма, олово и молибден образуют при этом тиосолединения. При обработке сплава водой тиосоли растворяются, а свинец, медь, висмут, железо и др. остаются в осадке в виде сульфидов.

Навеску тонкорастертой руды (0,3—1 г) смешивают в ступке с 4—6-кратным количеством смеси соды и серы, взятых в отношении 1:1, помещают в фарфоровый тигель и покрывают слоем смеси; тигель накрывают крышкой и вставляют в отверстие асбестового картона так, чтобы он выступал на $\frac{1}{4}$ своей высоты.

Нагревание начинают над очень маленьким пламенем горелки, причем сера реагирует с содой с образованием щелочных полисуль-

фидов. По истечении 10—15 мин. нагревание усиливают до покраснения дна тигля; при этом избыточная сера испаряется и горит по краям крышки. Нагревают до прекращения горения серы, затем медленно охлаждают, выщелачивают сплав водой и отфильтровывают вытяжку, содержащую тиосульфаты мышьяка, сурьмы, олова, молибдена и др. Осадок промывают разбавленным раствором сульфида натрия или аммония, затем водой. Цвет раствора должен быть золотистым, без зеленоватого оттенка; последний указывает на присутствие коллоидных сульфидов железа или меди.

В этом случае раствор разбавляют и оставляют в теплом месте, причем выделяется дополнительный осадок сульфидов. Его отфильтровывают и присоединяют к основному осадку. Фильтрат подкисляют серной кислотой, добавляют избыток ее в количестве, отвечающем 10—15 мл концентрированной кислоты, прибавляют $\frac{1}{4}$ бумажного фильтра (диаметром 9 см) и выпаривают до выделения паров серной кислоты и обесцвечивания раствора.

5. РАЗЛОЖЕНИЕ РУДЫ СПЛАВЛЕНИЕМ С ЕДКИМ НАТРОМ И ПЕРЕКИСЬЮ НАТРИЯ

Навеску тонкорастертой руды 0,3—1 г сплавляют в никелевом или железном тигле с едким натром и перекисью натрия. Остывший сплав выщелачивают горячей водой. Фильтрат подкисляют серной кислотой, прибавляют еще 10—15 мл кислоты, $\frac{1}{4}$ бумажного фильтра и нагревают до появления паров серной кислоты.

Аналогично производится разложение пробы сплавлением с содой и селитрой.

6. РАЗЛОЖЕНИЕ РУДЫ СПЕКАНИЕМ

Спеканием разлагают окисные, силикатные и сульфидные сурьмяные руды.

Навеску руды 0,5—1 г смешивают с 5 г смеси (1 ч. Na_2CO_3 и 4 ч. ZnO или 1 ч. Na_2CO_3 и 2 ч. MgO), помещают в фарфоровый тигель, сверху присыпают тонким слоем смеси и вставляют тигель в холодный муфель. Муфель нагревают, постепенно повышая температуру до 700—800°. Остывший спек выщелачивают водой, переносят в колбу Кьельдаля или коническую колбу из жаростойкого стекла и обрабатывают, как описано выше.

7. КОМБИНИРОВАННОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ РУДЫ

Выше указывалось, что сульфидные руды хорошо разлагаются серной кислотой, содержащей сульфат калия (натрия). Однако, если руда содержит много свинца, осадок сульфата свинца удерживает часть сурьмы. В этом случае после разложения навески серной кислотой и сульфатом калия (натрия) нерастворимый остаток

отфильтровывают и сплавляют с содой и серой, а сплав выщелачивают водой. Водную вытяжку подкисляют серной кислотой, прибавляют еще 10—15 мл кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Сернистый раствор присоединяют к основному.

III. ОТДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Отделение сурьмы от сопутствующих элементов необходимо производить в том случае, если в анализируемом материале присутствуют мышьяк и молибден, мешающие последующему определению сурьмы объемным методом.

От молибдена большие количества сурьмы отделяют восстановлением ее до металла в солянокислом растворе металлическим свинцом или цинком. Малые количества сурьмы (вместе с мышьяком) лучше всего отделять от молибдена и меди осаждением аммиаком совместно с гидроокисью железа.

Отделение мышьяка от сурьмы основано на осаждении сульфида мышьяка из солянокислых растворов при концентрации соляной кислоты 2 : 1; в этих условиях сурьма остается в растворе. Вместе с мышьяком осаждается часть меди и молибдена. Лучше осаждают мышьяк из небольшого объема, а затем разбавляют раствор в фильтрате (после разбавления водой) осаждают сурьму. Фильтрат, содержащий сурьму, перед разбавлением не следует выпаривать во избежание возможной потери сурьмы от улетучивания. Осадок сульфида сурьмы отфильтровывают и далее поступают с ним в зависимости от того, каким методом будут определять сурьму.

Мышьяк можно отделить от сурьмы также отгонкой в виде трихлорида мышьяка (стр. 492) или выделить в виде элементарного мышьяка действием гипофосфита (стр. 495).

Отделение сурьмы от олова достигается обработкой металлическим железом в солянокислом растворе, причем сурьма восстанавливается до металла, а олово до двухвалентного соединения. Выполненные разделения описано на стр. 595. Можно также отделить сурьму от олова действием сероводорода в присутствии щавелевой кислоты; при этом соединение олова остается в растворе. Присутствие олова не мешает объемному и колориметрическому определениям сурьмы.

Отделение сурьмы от больших количеств металлов IV аналитической группы производится переводением ее в тиосоли, для чего осадок сульфидов обрабатывают сульфидом аммония (натрия). Отделение сурьмы в виде тиосоли, растворимой в воде, еще лучше достигается сплавлением навески с содой и серой.

IV. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ

Количественное определение сурьмы при содержании ее в пробе более 0,5% может быть выполнено объемными методами — перманганатным или броматным. Оба метода равноценны по точности опре-

деления и быстроте выполнения; они применимы как для определения сурьмы в ходе полного анализа, так и для единичных определений.

Для малых количеств сурьмы (от десятых до тысячных долей процента) хорошие результаты дает колориметрический метод.

1. ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ

Соединения пентавалентной сурьмы при выпаривании с серной кислотой диссоциируют с образованием сульфата трехвалентной сурьмы. Для ускорения этого процесса добавляется восстановитель — фильтровальная бумага.

Мышьяк, молибден и ванадий при выпаривании с серной кислотой в указанных условиях также восстанавливаются и мешают определению сурьмы объемным методом; поэтому их приходится отделять. При небольшом содержании мышьяка в сурьмяных рудах можно определить его из отдельной навески, а в результаты объемного определения суммы мышьяка и сурьмы внести соответствующую поправку.

Большие количества меди, никеля и кобальта мешают объемному определению сурьмы только своей окраской.

Железо, олово и небольшие количества меди не мешают определению. Железо может частично восстановиться при нагревании с фильтром, но оно окисляется полностью при дальнейшем нагревании с серной кислотой; после разрушения фильтра и обесцвечивания раствора необходимо нагревать не менее 20 мин. В этих условиях железо мешает только при высоком его содержании, обуславливающим сильное окрашивание раствора. Влияние железа может быть устранено прибавлением фосфорной кислоты, образующей бесцветный раствор комплексного фосфата железа.

Определение сурьмы в отсутствие мышьяка и меди [6]

Навеску тонкорастертой руды 0,3—2 г помещают в колбу Кьельдаля или коническую колбу из жаростойкого стекла, прибавляют 10—20 мл конц. H_2SO_4 , 2 г K_2SO_4 и $1/4$ бумажного фильтра. Колбу прикрывают воронкой и нагревают до выделения обильных паров серной кислоты и полного обесцвечивания раствора. Если обесцвечивание долго не наступает, прибавляют 5—10 капель HNO_3 и вновь выпаривают до появления обильных паров серной кислоты. При этом сурьма снова переходит в трехвалентную. После обесцвечивания нагревают еще 20 мин. для окисления железа (ср. стр. 503).

Окисленные руды разлагают сплавлением или спеканием (стр. 512).

Перманганатный метод определения сурьмы. Полученный после нагревания с серной кислотой раствор сурьмы охлаждают, прибавляют воды и 10 мл конц. HCl . Нагревают до растворения солей, разбавляют до 150 мл водой и охлаждают. Затем прибавляют не-

большое количество сульфата марганца и титруют 0,1 н. раствором $KMnO_4$ до розового окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора $KMnO_4$ соответствует 0,00609 г Sb.

Титр раствора перманганата калия рекомендуется устанавливать по металлической сурьме, для чего 0,2 г тонкорастертой химически чистой сурьмы обрабатывают серной кислотой и выпаривают до появления паров серной кислоты. Полученный раствор соли трехвалентной сурьмы охлаждают, прибавляют 20 мл конц. HCl , разбавляют до 100 мл водой и титруют 0,1 н. раствором $KMnO_4$ до слабо-розового окрашивания.

Броматный метод определения сурьмы. Раствор, полученный разложением навески, выпаривают до выделения паров серной кислоты, прибавляют 20 мл конц. HCl и разбавляют водой до 100 мл. Затем нагревают до 50—60° и титруют 0,1 н. раствором $KBrO_3$ в присутствии метилового оранжевого или метилового красного до обесцвечивания раствора (т. е. до разрушения индикатора).

Под конец титрования раствор бромата калия прибавляют по каплям и при сильном взбалтывании, так как окисление трехвалентной сурьмы идет медленно. Не следует прибавлять много раствора индикатора; достаточно ввести 2—3 капли в начале и 1—2 капли в конце титрования. Если исследуемый раствор оттитрован правильно, от прибавления 1—2 капель индикатора к обесцвеченному раствору он вновь окрасится; окраска должна исчезнуть при прибавлении 1—2 капель раствора $KBrO_3$.

1 мл 0,1 н. раствора $KBrO_3$ соответствует 0,00609 г Sb

Определение сурьмы в присутствии мышьяка

Метод основан на выделении мышьяка из солянокислого раствора (2 : 1) сероводородом. Сурьма при данной величине кислотности остается в растворе.

Сернокислый раствор, полученный после разложения навески тем или иным способом, разбавляют водой. Учитывая легкость образования труднорастворимых основных солей сурьмы, при высоком ее содержании для разбавления раствора и промывания осадка следует пользоваться раствором соляной кислоты. При анализе богатых сурьмой минералов и руд рекомендуется также прибавлять к раствору перед разбавлением 2—3 г винной кислоты.

К фильтрату прибавляют двойной объем концентрированной соляной кислоты и, не отфильтровывая нерастворимого остатка, быстро насыщают раствор на холоду сероводородом. Осадок сульфида мышьяка (если мышьяка мало, осадок выпадает не сразу) отфильтровывают, промывают соляной кислотой (2 : 1) и затем 2—3 раза водой. Фильтрат после отделения мышьяка доводят до концентрации соляной кислоты 1 : 4 разбавлением водой или частичной нейтрализацией аммиаком и осаждают сурьму сероводородом при нагревании; получается плотный кристаллический осадок черного

цвета. Затем разбавляют раствор водой и вторично пропускают сероводород, проверяя полноту осаждения сурьмы.

Черный осадок сульфида сурьмы, выделенный из сильноокислого раствора при нагревании, фильтруется гораздо быстрее, чем осажденный на холоду, и при промывании не проходит в фильтрат.

Полученный осадок сульфида сурьмы переносят вместе с фильтром в колбу Кьельдаля или коническую колбу из жаростойкого стекла, прибавляют 20 мл конц. H_2SO_4 , 2—3 г K_2SO_4 , нагревают до полного разложения и обесцвечивания раствора и определяют сурьму перманганатным или броматным методом.

Мышьяк может быть также удален отгонкой из солянокислой среды (стр. 492).

Определение сурьмы в присутствии мышьяка и меди

Навеску руды 0,3—2 г разлагают кислотами и осаждают сероводородом все металлы сероводородной группы. Осадок сульфидов смывают водой с фильтра в стакан, прибавляют 20 мл 5% раствора сульфида аммония или натрия, разбавляют водой до 50—60 мл и нагревают до полной коагуляции осадка. Осадок фильтруют через тот же фильтр, промывают 1% раствором сульфида натрия или аммония; в фильтрат переходят тиосульфиды сурьмы, мышьяка и др.

Аналогичный результат достигается сплавлением навески с содой и серой (стр. 512).

Фильтрат, содержащий сурьму и мышьяк в виде тиосульфидов, подкисляют серной или соляной кислотой, выпавший осадок отфильтровывают, вместе с фильтром помещают в колбу с серной кислотой и выпаривают до выделения паров серной кислоты и обесцвечивания раствора. Еще лучше осадок сульфидов мышьяка и сурьмы растворить в аммиаке, содержащем перекись водорода, и удалить избыток перекиси водорода кипячением.¹

К полученному раствору, содержащему мышьяк и сурьму, прибавляют двукратное количество концентрированной соляной кислоты и осаждают мышьяк сероводородом. Осадок отфильтровывают, промывают и испытывают фильтрат сероводородом на полноту выделения мышьяка; далее разбавляют раствор водой до концентрации соляной кислоты 1:4 и осаждают сурьму сероводородом при нагревании для получения плотного кристаллического осадка черного цвета. После этого добавляют воду и проверяют полноту осаждения сурьмы пропусканием сероводорода.

Если присутствует олово и необходимо определить его из этой же навески, при осаждении сурьмы сероводородом добавляют 2—3 г щавелевой кислоты. В этих условиях олово не осаждается сероводородом.

¹ В случае отсутствия мышьяка раствор, полученный после выпаривания с серной кислотой сразу разбавляют, добавляют соляную кислоту и титруют сурьму перманганатом или броматом.

2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ

Пиридино-иодидный метод

Метод основан на образовании окрашенного в желтый цвет и растворимого в воде комплексного соединения иодида сурьмы с пиридином $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+[\text{Sb}^{\text{III}}\text{I}_4]^-$.

Полное развитие и устойчивость окраски зависят от концентрации серной кислоты и иодида калия. При разбавлении водой сурьма гидролизуеться и окраска исчезает.

Руду можно разложить кислотами или сплавлением с содой и серой; при высоком содержании кремнезема можно применить разложение смесью плавиковой и серной кислот.

Ход анализа. Ход анализа предусматривает подготовку раствора, выделение сурьмы и последующее колориметрическое ее определение.

Подготовка раствора. Подготовку раствора при разложении руды сплавлением с содой и серой производят следующим образом. Навеску тонкорастертой руды 0,3—1 г сплавляют с 5—6-кратным количеством смеси соды и серы (стр. 512). По охлаждении сплав выщелачивают горячей водой, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его раствором сульфида аммония. Фильтрат собирают в колбу, подкисляют серной кислотой (1:1), прибавляют еще 10—15 мл конц. H_2SO_4 , 1—2 мл конц. HNO_3 и выпаривают до появления паров серной кислоты. Охлажденную массу растворяют в 80 мл воды, выпавшую серу отфильтровывают через маленький фильтр, промывают 2—3 раза небольшим количеством разбавленной серной кислоты (1:4) и определяют сурьму колориметрическим методом. Если мышьяка много, его выделяют, как указано ниже.

При кислотном разложении пробы навеску руды 0,3—5 г разлагают азотной и серной кислотами и выпаривают до появления паров серной кислоты; если остаются неразложившиеся частицы, добавляют 2—3 г Na_2SO_4 или K_2SO_4 и сильно нагревают, прикрыв колбу коронкой. Остывающую массу распределяют тонким слоем по стенкам колбы. По охлаждении приливают 50—60 мл разбавленной HCl (1:10), нагревают до полного растворения солей, охлаждают, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его водой, подкисленной соляной кислотой. Если мышьяка много, его осаждают в фильтрате гипофосфитом или сероводородом, предварительно повысив соответственно концентрацию соляной кислоты.

При отсутствии гипофосфита можно, по опыту лаборатории ВСЕГЕИ, осадить основную массу мышьяка магниальной смесью в присутствии винной кислоты (стр. 502). Если же мышьяка мало и его не выделяют, железо и медь следует восстановить гидразином или гипофосфитом, так как при последующем выделении сурьмы на медной фольге она не осаждается до тех пор, пока все железо не будет восстановлено.

Выделение сурьмы. После отделения мышьяка фильтрат разбавляют водой до концентрации соляной кислоты приблизительно 1 : 2 и опускают в него на стеклянном крючке спираль из медной фольги размером 20×2 см, предварительно промытую азотной кислотой, а затем водой. Раствор со спиралью нагревают в течение 1,5—2 час. при температуре 80—90°. По мере упаривания раствора доливают его горячей водой до первоначального объема. Сурьма (вместе с висмутом и мышьяком) выделяется на спирали в виде темнофиолетового налета. Спираль извлекают стеклянным крючком и быстро промывают, погружая ее сначала в стакан с теплой соляной кислотой (1 : 20), а затем последовательно в два стакана с водой. Эту промывку надо вести быстро — иначе часть сурьмы может перейти в раствор вследствие окисления кислородом воздуха.

После этого спираль помещают в стакан, диаметр которого лишь немногим больше диаметра спирали, заливают водой, осторожно прибавляют около 1 г Na_2O_2 и кипятят в течение 10—15 мин. для растворения сурьмы. При этом спираль покрывается окисью меди. Далее спираль извлекают и обмывают небольшим количеством воды. Для проверки полноты растворения сурьмы погружают спираль в соляную кислоту (1 : 1). Темные пятна на спирали указывают на неполноту растворения сурьмы; в этом случае повторяют обработку перекисью натрия.

Перекись натрия можно заменить едким натром (3% раствор) с добавкой 0,5—1 мл пергидроля. Щелочный раствор, содержащий всю сурьму и некоторое количество меди (а если присутствует висмут, то и висмута), насыщают сероводородом или прибавляют несколько миллилитров 3% раствора Na_2S . Затем нагревают раствор на водяной бане до коагуляции осадка, фильтруют и промывают 2—3 раза подкисленным раствором сульфата аммония или натрия.

К фильтрату прибавляют 5—6 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 0,5 мл HNO_3 и выпаривают до появления паров серной кислоты. Если раствор остается темным, добавляют еще несколько (5—6) капель азотной кислоты и вновь выпаривают до появления паров серной кислоты. По охлаждению приливают 15—20 мл воды. Если выделится сера, ее отфильтровывают через очень малый фильтр, промывают серной кислотой (1 : 4) и определяют сурьму колориметрическим методом.

Колориметрирование. В растворе, полученном одним из указанных выше способов, определяют сурьму колориметрическим методом. Для этого в трубки (цилиндры или пробирки) вводят реактивы в следующем порядке, перемешивая раствор после прибавления каждого из них: 10 мл 1% раствора гуммиарабика или 10 мл 0,2% раствора желатины; 5 мл 20% раствора нодида калия; 1 мл 10% водного раствора пиридина; 2—3 капли насыщенного раствора сернистой кислоты; 60 мл серной кислоты (1 : 3); 20 мл испытуемого раствора.

При добавлении испытуемого раствора смесь окрашивается в желтый цвет. Чтобы проверить, не вызвана ли желтая окраска

выделившимся иодом, к раствору добавляют 1—2 капли H_2SO_3 ; в присутствии иода окраска исчезает.

Для сравнения окрасок готовят шкалу эталонных растворов с тем же количеством реактивов, прибавляемых в том же порядке. Эталонные растворы также необходимо пробовать на присутствие свободного иода прибавлением 1—2 капель раствора H_2SO_3 .

При колориметрическом определении сурьмы необходимо соблюдать указанную концентрацию иодида калия. При добавлении более слабого раствора, как это рекомендует Ю. Ю. Лурье [9, стр. 259], гораздо резче проявляется изменение кислотности и окраска растворов оказывается менее устойчивой.

Приготовление стандартного раствора

0,1 г тонкорастертой металлической сурьмы растворяют при сильном нагревании в 15—20 мл конц. H_2SO_4 . Охлажденный раствор разбавляют серной кислотой (2:5), переносят в литровую колбу и доливают водой до метки. 1 мл этого раствора содержит 0,0001 г Sb.

Определение сурьмы с применением метилового фиолетового

Анион $SbCl_6^-$ в солянокислом растворе образует с метиловым фиолетовым или кристаллическим фиолетовым соединение, интенсивно окрашенное в фиолетовый или синий цвет; сам краситель в этих условиях не дает фиолетовой окраски. Окрашенное соединение сурьмы легко извлекается толуолом или бензолом. В этих условиях сходную реакцию дает только таллий.

Реакция эта была предложена В. И. Кузнецовым.¹ На ее основе Ю. Ю. Лурье и Н. А. Филипповой разработан метод количественного определения сурьмы в рудах и других материалах.²

Реакцию с метиловым фиолетовым дает только анион $SbCl_6^-$; другие формы пятивалентной сурьмы этой реакции не дают. Окисление до $SbCl_6^-$ производится нитритом натрия в среде примерно 6 н. HCl. Избыток окислителя разрушают мочевиной или гидросульфидом. Количественное извлечение окрашенного соединения толуолом достигается при концентрации соляной кислоты 1:8.

Ход анализа. Навеску руды 0,5—1 г разлагают при нагревании 10—15 мл HNO_3 или царской водки, затем прибавляют 5 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают до появления паров серной кислоты. Охлаждают, прибавляют 5—10 мл воды и повторяют выпаривание до появления паров. К остатку по охлаждению приливают 20 мл HCl (1:1) и нагревают до растворения солей; нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают соляной кислотой (1:1).³

¹ В. И. Кузнецов, Ж. анал. хим., II, № 3, 179 (1947).

² Ю. Ю. Лурье, Н. А. Филиппова, Зав. лаб., № 1, 30 (1952); № 7, 771 (1953).

³ Если руда плохо разлагается кислотами, остаток сплавляют с пиросульфатом калия, сплав выщелачивают соляной кислотой (1:1) и отфильтровывают остаток; фильтрат присоединяют к основному.

Фильтрат и промывные воды переносят в мерную колбу емкостью 50—100 мл, доливают до метки той же кислотой и перемешивают.

Для колориметрического определения отбирают аликвотную часть раствора (5—10 мл) и приливают по каплям 20% раствор SnCl_2 до обесцвечивания; затем прибавляют 1—2 мл 5% раствора NaNO_2 для окисления сурьмы. Через несколько минут раствор разбавляют равным объемом воды, прибавляют 1 мл насыщенного раствора мочевины и перемешивают. Далее переносят раствор в делительную воронку и разбавляют водой до 50—100 мл.¹ К раствору прибавляют 1 мл 0,2% раствора метилового фиолетового, взбалтывают и прибавляют 10—15 мл толуола. Толуол при этом окрашивается в синий цвет. Окрашенное соединение сурьмы экстрагируют толуолом (отдельными порциями) до тех пор, пока раствор толуола не станет бесцветным.

Полученные вытяжки объединяют, разбавляют чистым толуолом до определенного объема и измеряют светопоглощение в фотоколориметре с зеленым светофильтром. По градуировочной кривой находят содержание сурьмы.

Определение можно заканчивать также путем сравнения со шкалой эталонных растворов, приготовленных в тот же день. В объеме 30 мл (при толщине слоя 1 см) шкалу окрашенных растворов следует составлять для содержания сурьмы от 0,005 до 0,050 мг. В колориметрические пробирки отмеривают различные количества стандартного раствора сурьмы, прибавляют по 1 мл раствора хлорного железа и далее производят те же операции восстановления, окисления и экстрагирования сурьмы толуолом, как при анализе пробы.

Реактивы

1. Метилловый фиолетовый или кристаллический фиолетовый — 0,2% водный раствор. Следует применять препарат, выпускаемый в качестве рН индикатора, так как продажные препараты метилового фиолетового часто бывают недостаточно очищены.

2. Хлорное железо — 2,5% водный раствор, подкисленный соляной кислотой.

3. Водный раствор нитрита натрия — 10%.

4. Насыщенный водный раствор мочевины. 50 г мочевины растворяют в 50 мл горячей воды.

5. Толуол. Получается перегонкой продажного препарата, причем отбирается фракция с температурой кипения 111—112°.

6. Запасный стандартный раствор сурьмы (А) 0,1 г металлической сурьмы (тонкорастертой) растворяют в 20 мл конц. H_2SO_4 . К раствору приливают 50 мл HCl (1:9) нагревают до растворения солей, по охлаждению переносят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют до метки соляной кислотой (1:9). 1 мл раствора А содержит 0,1 мг Sb .

7. Стандартный разбавленный раствор сурьмы (Б) 50 мл раствора А разбавляют до 100 мл соляной кислотой (1:9). 1 мл раствора Б содержит 0,05 мг Sb .

ЛИТЕРАТУРА

См. раздел «Мышьак и его руды», стр. 510.

¹ Раствор разбавляют с таким расчетом, чтобы концентрация соляной кислоты составляла примерно 1:9.

ВИСМУТ И ЕГО РУДЫ

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Висмутовый блеск Bi_2S_3 (висмутин) является наиболее распространенным минералом висмута; реже встречается самородный висмут. Висмут не образует значительных природных концентраций и месторождения его не имеют самостоятельного значения. Минералы висмута сопровождаются другими сульфидами и встречаются как примесь в сульфидных рудах некоторых металлов. Характерны ассоциации висмута с минералами олова, вольфрама и мышьяка.

Наиболее важным висмутовым минералом зоны окисления является *базовисмутит* — основной карбонат состава $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; иногда он встречается вместе с *бисмитом* $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

II. РАЗЛОЖЕНИЕ РУД, СОДЕРЖАЩИХ ВИСМУТ

Все висмутовые руды хорошо разлагаются азотной кислотой или царской водкой, но при разбавлении растворов водой соли висмута легко гидролизуются. При выпаривании растворов и последующем разбавлении водой висмут легко попадает в осадок в виде основных солей. Поэтому при разложении висмутовых руд отделение от нерастворимого остатка и промывание должны производиться в сильно кислых растворах.

В присутствии свинца не следует выпаривать раствор с серной кислотой, так как висмут частично останется в нерастворимом остатке вместе с сульфатом свинца [7]. Ход разложения кислотами описан на стр. 523.

Анализ висмутовых руд, содержащих олово, сурьму, мышьяк, вольфрам и молибден, лучше начинать с отделения этих элементов. Это может быть достигнуто сплавлением навески со смесью соды и серы или с перекисью натрия.

При сплавлении с содой и серой в водную вытяжку сплава переходят мышьяк, сурьма, олово, молибден в виде тиосолей и вольфрам в виде вольфрамата натрия; сульфид висмута и сульфиды металлов III и IV аналитических групп остаются в нерастворимом остатке. Выполнение сплавления см. стр. 525.

Сплавление со смесью перекиси натрия и соды проводится в железных тиглях. В водную вытяжку сплава переходят олово, мышьяк,

сурьма, молибден, вольфрам в виде солей соответствующих кислот. Водную вытяжку отфильтровывают, остаток растворяют в соляной кислоте и после удаления кремневой кислоты выпариванием выделяют висмут одним из методов, указанных ниже.

III. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

Выделение висмута сероводородом применяется как групповое отделение от железа и других элементов III аналитической группы, а также для отделения висмута от хлоридов и сульфатов, когда наличие их в растворе недопустимо.

При отделении сульфида висмута от сульфидов мышьяка, сурьмы, олова и молибдена следует иметь в виду, что сульфид висмута несколько растворим в сульфидах и дисульфидах натрия и аммония [5, 6].

Висмут можно также выделить из слабоаммиачного раствора сероводородом или сульфидом аммония в присутствии винной кислоты и цианида калия. В присутствии железа добавляют сульфит натрия для восстановления трехвалентного железа.

При высоком содержании меди осадок сульфидов, полученный при осаждении сероводородом, лучше всего обработать раствором цианида калия для отделения висмута от меди; при отсутствии цианида калия отделение висмута от меди может быть достигнуто обработкой карбонатом аммония. Осадок сульфидов необходимо пересадить, так как он удерживает некоторое количество меди.

В присутствии свинца висмут выделяют в виде бромоксида.

Малые количества висмута выделяют из растворов аммиаком и карбонатом аммония в виде основного карбоната висмута вместе с гидроксидом железа.

При малом содержании меди (не более 2%) небольшие количества висмута лучше выделять методом внутреннего электролиза; в присутствии больших количеств меди этот метод неприменим.

1. ВЫДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА СЕРОВОДОРОДОМ

Ход анализа. Навеску тонкорастертой руды 0,5—2 г помещают в стакан емкостью 100—250 мл, смачивают водой и прибавляют 10—15 мл конц. HCl. После прекращения бурной реакции прибавляют 5 мл конц. HNO₃ и оставляют стакан на теплой плитке до полного разложения руды. Затем раствор выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 5 мл конц. HCl и вновь выпаривают досуха; эту операцию повторяют 2—3 раза. Остаток смачивают 2—3 мл HCl (1:1), разбавляют горячей соляной кислотой (1:5), нагревают до растворения солей, фильтруют и промывают водой, подкисленной соляной кислотой.

В горячем солянокислом растворе, при концентрации соляной кислоты 5:100, осаждают висмут сероводородом вместе с остальными

металлами сероводородной группы. Осадок сульфидов фильтруют, промывают 3% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, подкисленным соляной кислотой и насыщенным сероводородом. Промытый осадок смывают с фильтра струей воды обратно в стакан, в котором произошло осаждение. Если в анализируемой пробе присутствуют сурьма и мышьяк, осадок обрабатывают при нагревании раствором сульфида аммония или гидросульфида натрия. Далее осадок отфильтровывают и промывают водой, содержащей немного сульфида аммония или гидросульфида натрия.

Следует обратить внимание на цвет раствора тиосолей. Если фильтрат от сульфидного осадка окрашен в зеленоватый или коричневатый цвет, это указывает на частичный переход в раствор (в виде коллоида) меди или висмута. Раствор в этом случае оставляют постоять на водяной бане; при этом полезно прибавить несколько капель перекиси водорода. Раствор постепенно светлеет и выделяется небольшой осадок сульфидов.

Такая же обработка применяется при растворении осадка сульфидов после сплавления со смесью соды и серы.

В случае содержания меди в анализируемой пробе осадок сульфидов смывают с фильтра обратно в стакан и обрабатывают при нагревании раствором цианида калия (от 2 до 4 г KCN в зависимости от количества меди). Раствор разбавляют водой, дают отстояться, фильтруют через тот же фильтр и промывают горячей водой с небольшим количеством цианида калия. В осадке остаются сульфиды висмута, свинца и кадмия; другие сульфиды переходят в раствор. При отсутствии цианида калия осадок сульфидов растворяют в азотной кислоте и отделяют висмут от меди карбонатом аммония.

Если содержание висмута мало, осадок сульфидов висмута, свинца и кадмия растворяют в горячей соляной кислоте.¹ Небольшие количества свинца не мешают колориметрическому определению висмута. Если содержание свинца велико, он частично выпадает в осадок из холодного солянокислого раствора в виде хлорида. Осадок отфильтровывают, а в растворе определяют висмут колориметрическим методом.

Если содержание висмута велико, осадок сульфидов висмута, свинца и кадмия растворяют в азотной кислоте и отделяют висмут от свинца в виде бромокси висмута. При больших количествах свинца необходимо переосаждение осадка оксидом брома.

2. ВЫДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА В ВИДЕ БРОМОКИСИ

Выделение висмута в виде бромокси применяется при большом содержании свинца.

¹ В присутствии меди растворяют осадок в азотной кислоте и далее переводят раствор в солянокислый.

Метод основан на осаждении висмута бромат-бромидом калия в форме бромокиси BiOBr . Предварительно висмут выделяют из раствора в виде сульфида. Наиболее полно проходит выделение висмута сульфидом аммония в присутствии винной кислоты и цианида калия. При этом достигается отделение висмута от меди, железа и цинка, комплексные цианиды которых не осаждаются сульфидом аммония. Недостатком этого метода является необходимость применения сильного яда — цианида. Поэтому чаще применяют осаждение висмута сероводородом из кислого раствора.

Полученный тем или иным способом осадок сульфидов растворяют в азотной кислоте и из азотнокислого раствора выделяют висмут в виде бромокиси. Бромид-бромат калия, взаимодействуя со свободной кислотой, уменьшает кислотность раствора, благодаря чему соль висмута гидролизуеться и выделяется труднорастворимая бромокись висмута.

Метод выделения висмута в виде оксидобрида дает возможность надежно отделить висмут от свинца и определить его весовым способом.

Подготовка раствора. При кислотном разложении навески и выделении висмута сульфидом аммония в присутствии цианида калия подготовку раствора ведут следующим образом.

Навеску тонкорастертой руды 0,5—2 г обрабатывают азотной и соляной кислотами при кипячении. После полного разложения руды выпаривают раствор до небольшого объема или до состояния сиропа. Прибавляют 20—30 мл HCl или HNO_3 (1 : 9) и кипятят до растворения основных солей. Не отфильтровывая нерастворимого остатка, прибавляют 2 г винной или лимонной кислоты или их солей. Раствор нейтрализуют едкой щелочью до щелочной реакции по фенолфталеину. К слабощелочному раствору прибавляют 10—20 мл 10% раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 30 мл 30% раствора KCN и 10—15 мл 5% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Раствор нагревают и оставляют на теплой плитке на некоторое время для полного отстаивания осадка. Осадок сульфидов висмута, свинца, марганца, кадмия отфильтровывают и промывают водой, содержащей сульфид аммония и цианид калия. Затем этот осадок смывают с фильтра обратно в стакан, в котором производилось осаждение сульфидов, и растворяют в 5—10 мл HNO_3 . Раствор фильтруют через тот же фильтр и промывают его горячей азотной кислотой (1 : 10). При больших количествах мышьяка и сурьмы повторяют осаждение, начиная с прибавления винной кислоты.

При кислотном разложении навески и выделении висмута сероводородом остаток после разложения руды кипятят с соляной кислотой (1 : 5) до растворения основных солей, затем осаждают висмут сероводородом и отделяют его от мышьяка и сурьмы (стр. 523).

При высоком содержании мышьяка и сурьмы лучше разлагать навеску сплавлением со смесью соды и серы. Навеску руды 0,5—2 г сплавляют в фарфоровом тигле с 4—6-кратным количеством смеси

соды и серы (стр. 512) По окончании сплавления тигель охлаждают и выщелачивают сплав горячим 3—4% раствором KCN. Далее фильтруют, промывают осадок разбавленным раствором соды с цианидом калия, смывают осадок обратно в стакан, растворяют в азотной кислоте и промывают фильтр горячим раствором азотной кислоты (1 : 10)

При отсутствии цианида калия сплав выщелачивают горячей водой (стр. 513).

Выделение висмута. Осадок сульфидов, содержащий сульфид висмута растворяют и после отщелачивания мышьяка и сурьмы выделяют бромокись висмута. Осаждение лучше вести из азотнокислых растворов в отсутствие хлоридов и аммонийных солей Аммонийные соли замедляют осаждение, требуют более длительного кипячения и возможно большего разбавления В присутствии хлоридов приходится прибавлять большее количество бромид-бромата калия и производить переосаждение осадков бромокиси.

Азотнокислый раствор висмута, свинца и кадмия, полученный растворением осадка сульфидов, нейтрализуют раствором соды почти до нейтральной реакции Разбавляют раствор водой до 200—300 мл, прибавляют 2—3 г KBr и 1 г KBrO₃ и нагревают до кипения Если появившаяся муть не исчезает при кипячении, добавляют по каплям азотную кислоту до растворения муты

К кипящему раствору по каплям прибавляют 10% раствор бромида калия до появления муты и коричневой окраски Стакан с раствором накрывают часовым стеклом и кипятят, пока раствор не станет прозрачно-желтым; прибавляют еще бромид калия и продолжают так до тех пор, пока не перестанет выделяться осадок при дальнейшем прибавлении как бромида так и бромата калия Затем раствор кипятят до удаления всего брома. Осадку дают осесть и фильтруют горячий раствор Осадок бромокиси висмута промывают горячей водой

В случае присутствия больших количеств свинца, осадок бромокиси висмута растворяют в азотной кислоте и повторяют осаждение бромидом и броматом калия, как указано выше При этом необходимо добиваться чтобы раствор все время содержал избыток бромида калия по сравнению с броматом

3 ВЫДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА КАРБОНАТОМ АММОНИЯ

Метод основан на малой растворимости основного карбоната висмута; мешающее влияние меди при этом устраняется переводом ее в растворимый аммиакат

Выделение висмута карбонатом аммония можно производить в отсутствие свинца (или при небольшом его количестве) и при любом содержании меди.

Ход анализа Осадок сульфидов висмута и меди, полученный при осаждении сероводородом или сульфидами щелочных металлов, растворяют в азотной кислоте. Раствор не полностью нейтрали-

зуют аммиаком, прибавляют к слабокислому раствору насыщенный раствор карбоната аммония и кипятят почти до полного исчезновения запаха аммиака. Осадок отфильтровывают, промывают нитратом аммония, растворяют в азотной кислоте и пересаждают аммиаком и карбонатом аммония. Раствор вновь кипятят (до исчезновения запаха аммиака) для разложения карбоната аммония, так как в его избытке основной карбонат висмута частично растворяется. Осадок отфильтровывают, промывают и определяют висмут одним из описанных ниже методов.

4. ВЫДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА СОВМЕСТНО С ГИДРООКИСЬЮ ЖЕЛЕЗА

Малые количества висмута можно выделить совместным осаждением с гидроокисями железа или алюминия без предварительного осаждения сеповодородом. Метод этот применяется для отделения висмута от меди.

Ниже описывается ход выделения висмута из руд, не содержащих олова, вольфрама, молибдена и больших количеств свинца.

Ход анализа. Навеску руды 0,5—2 г разлагают царской водкой и выпаривают раствор почти досуха. Сухой остаток смачивают 5—10 мл HCl (1 : 1) и выпаривают досуха, повторяя эту операцию дважды. Остаток смачивают 5 мл HCl , прибавляют горячей воды и кипятят до растворения солей. Отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его соляной кислотой (1 : 10).

Солянокислый фильтрат нагревают до кипения и прибавляют аммиак до начала выпадения гидроокисей, а затем избыток его (5—7 мл) и 2—3 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Раствор оставляют стоять на теплой плитке для коагуляции.¹ Если присутствует медь, она перейдет в раствор в виде аммиачного комплекса, а висмут вместе с гидроокисями окажется в осадке. В случае высокого содержания меди осадок гидроокисей следует пересадить. Осадок промывают 2—3 раза 1% раствором NH_4Cl с несколькими каплями аммиака, растворяют и определяют висмут колориметрически или методом внутреннего электролиза.

5. ВЫДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА МЕТОДОМ ВНУТРЕННЕГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

[34, 3, 4]

Метод основан на электролитическом выделении висмута на катоде вместе с медью в слабобоксусноокислой, слабоазотнокислой или слабосерноокислой среде. Мышьяк и сурьма при этом не осаждаются, так как они находятся в растворе в виде анонов. Трехвалентное железо мешает выделению висмута — поэтому его необходимо восстановить до двухвалентного.

Выделяемые на катоде металлы растворяют в азотной кислоте. При малом содержании висмута прибавляют алюминиевые квасцы в качестве коллектора и осаждают висмут, вместе с гидроокисью алюминия, аммиаком с карбонатом аммония.

¹ Если в пробе очень мало железа, добавляют раствор хлорного железа.

Метод внутреннего электролиза без защитной пленки на аноде пригоден для количеств висмута не более 2 мг в присутствии небольших количеств меди (не более 15—18 мг в навеске).

При более высоком содержании висмута и меди выделение их происходит не только на катоде, но и на аноде вследствие цементации. Для устранения явления цементации применяют полупроницаемую диафрагму из коллодия или пергамента вокруг анода (стр. 531).

Ход анализа. Навеску тонкорастертой руды 0,3—2 г растворяют в 10—15 мл конц. HNO_3 и HCl . Выпаривают раствор досуха, сухой остаток растворяют в азотной кислоте (1:1) и нагревают до растворения солей. Разбавляют раствор подкисленной водой, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его горячей азотной кислотой (1:10). Азотнокислый раствор нейтрализуют аммиаком до появления мути, после чего прибавляют 5—10 мл 80% CH_3COOH . Объем раствора доводят водой до 200 мл, нагревают до 70—80°, опускают в него соединенные электроды и оставляют в течение 50 мин. на теплой плитке. Не следует нагревать слишком сильно, так как перегревание может привести к гидролизу основных солей железа. По истечении указанного времени электроды вынимают из раствора и, не разбедняя, опускают в стакан с водой, подкисленной уксусной кислотой.

Металлы, выделившиеся на катоде, растворяют в азотной кислоте и осаждают висмут в присутствии алюминиевых квасцов аммиака и карбонатом аммония. Полученный осадок растворяют в соляной кислоте и определяют висмут колориметрическим методом.

IV. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

Как уже указывалось, руды с высоким содержанием висмута встречаются редко. При малых содержаниях висмута лучше всего пользоваться колориметрическим методом, позволяющим определять десятые и тысячные доли процента висмута.

Метод определения висмута внутренним электролизом применяют обычно для единичных анализов вследствие громоздкости аппаратуры. Метод точен и позволяет определять содержание висмута до нескольких процентов.

Методы определения висмута в виде окиси, фосфата и бром-окиси применяются при анализе минералов и богатых руд и непригодны для малых количеств висмута.

1. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА

Колориметрическое определение висмута основано на том, что висмут в кислой среде осаждается иодидом калия, образуя осадок черного цвета состава BiI_3 . В избытке иодида калия этот осадок

растворяется с образованием комплексного соединения $K[BiI_4]$, окрашивающего раствор в желтый цвет.

Комплексное соединение висмута устойчиво в растворе при определенной концентрации иодида и кислоты, но легко разрушается при разбавлении водой. Колориметрировать окрашенный раствор можно как в солянокислой, так и в сернокислой среде.

Колориметрическому определению висмута мешают окислители, в том числе трехвалентное железо и двухвалентная медь, выделяющие иод из иодида калия, вследствие чего усиливается желтая окраска раствора. Вредное влияние окислителей устраняется добавлением восстановителя: сульфита натрия, гипофосфита натрия, тиомочевины или хлорида олова. Восстановитель следует прибавлять осторожно, небольшими порциями.

Избыток сульфита, а также хлорида олова вреден, так как они вызывают окраску раствора.

В присутствии сурьмы рекомендуется вести колориметрическое определение в солянокислой среде, так как в этих условиях сурьма не образует окрашенного комплекса с иодидом калия. Ю. Ю. Лурье и Л. Б. Гинзбург [4] рекомендуют для подавления окраски иодсурьмяного комплекса вводить винную кислоту или фторид натрия.

По данным тех же авторов железо в количестве до 40 мг/л не мешает определению висмута. Небольшие количества свинца также не мешают определению; если образуется желтый осадок иодида свинца, его можно отфильтровать непосредственно перед колориметрированием.

Ход анализа. Навеску тонкорастертой руды 0,5—2 г разлагают царской водкой, выпаривают при слабом нагревании почти досуха, затем дважды выпаривают с 5—10 мл конц. HCl до получения влажной массы солей. Остаток смачивают 5 мл HCl (1:1), прибавляют 30—40 мл горячей воды и кипятят несколько минут. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей соляной кислотой (1:10).

При анализе руд, содержащих молибден, вольфрам и олово, лучше отделить эти элементы, для чего навеску руды сплавляют в железном тигле со смесью перекиси натрия и соды и по охлаждении выщелачивают горячей водой. Осадок на фильтре растворяют в соляной кислоте.

Из солянокислого раствора выделяют висмут одним из указанных выше методов. При выделении висмута сероводородом или сульфидом натрия осадок содержит, кроме сульфида висмута, сульфиды кадмия и свинца. Если содержание свинца невелико, свинец и кадмий не мешают колориметрическому определению висмута. Если содержание свинца велико, висмут выделяют в виде бром-окиси. При выделении висмута внутренним электролизом осадок, содержащий медь, растворяют в азотной кислоте и из раствора выделяют висмут аммиаком и карбонатом аммония в присутствии алюминиевых квасцов (при малом содержании висмута);

гидроокись алюминия является коллектором для небольшого осадка висмута.

Выделенный каким-либо методом осадок, содержащий висмут, растворяют в 20—30 мл HCl (1 : 10) и переносят в цилиндр или трубку для колориметрирования емкостью 50—100 мл. При большом содержании висмута раствор переносят в мерную колбу емкостью 100—200 мл, разбавляют до метки соляной кислотой (1 : 10) и перемешивают. Далее отбирают аликвотную часть раствора, прибавляют к ней 3—5 капель свежеприготовленного раствора Na_2SO_3 или SnCl_2 , 3—5 мл 30% раствора KJ и разбавляют до метки соляной кислотой (1 : 10).

В случае присутствия значительного количества железа (при выделении висмута совместно с гидроокисью железа) приходится прибавлять больше молибдата калия (2—3 г), а затем двухлористого олова (1 мл) для восстановления выделившегося иода.

После прибавления каждого реактива растворы — исследуемый и стандартный — тщательно перемешивают. Оба раствора испытывают на присутствие свободного иода, для чего каллю раствора смешивают с каплей крахмала. В случае положительной реакции прибавляют еще несколько капель сульфита натрия или двухлористого олова и вновь повторяют пробу на иод.

Можно прибавлять раствор крахмала прямо к растворам как пробы, так и стандарта. Если растворы окрасятся в синий цвет от свободного иода, прибавляют по нескольку капель сульфита натрия или двухлористого олова до удаления окраски. Далее колориметрируют, сравнивая окраску со шкалой стандартных растворов.

В объеме 100 мл можно определить колориметрированием от 0,05 до 0,4 мг Bi .

Колориметрирование производят при дневном освещении или при электрической лампе дневного света.

Приготовление стандартного раствора висмута

0,1000 г ч. ч. металлического висмута или 0,111 г слабопрокаленной чистой трехокиси висмута Bi_2O_3 растворяют в 10—15 мл HNO_3 (1 : 1). Раствор выпаривают с 10 мл H_2SO_4 до выделения паров серной кислоты. По охлаждению разбавляют соляной кислотой (1 : 9) до 1 л.

1 мл раствора содержит 0,0001 г Bi .

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА В ВИДЕ ОКСИ

Отфильтрованный и промытый осадок основного карбоната висмута растворяют в азотной кислоте, собирая раствор во взвешенный фарфоровый тигель. Раствор выпаривают досуха, остаток прокаливают и взвешивают.

При прокаливании осадка не следует повышать температуру до начала плавления окиси висмута, так как этим затрудняется

¹ 3% SnCl_2 в растворе соляной кислоты (1 : 10).

последующая проверка чистоты образующейся окиси. Последняя должна полностью растворяться в азотной кислоте (отсутствие SiO_2 и SnO_2); после прибавления серной кислоты (1 : 2) в течение 12 час. не должен выпадать осадок сульфата свинца.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА В ВИДЕ БРОМОКИСИ

Осадок, полученный после переосаждения бромид-броматом калия, фильтруют через пористый стеклянный тигель, промывают горячей водой, сушат при $110\text{--}120^\circ$ до постоянного веса и взвешивают в виде бромокиси висмута BiOBr , содержащей 68,54% Bi

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА В ВИДЕ ФОСФАТА

При определении висмута в виде фосфата руду разлагают и выделяют висмут, как указано выше (стр. 526). Осадок, полученный от первого осаждения карбонатом аммония, растворяют в азотной кислоте. К раствору объемом не более 100 мл осторожно прибавляют концентрированный аммиак до появления мути и 2 мл конц. HNO_3 . Прозрачный раствор нагревают до кипения и осаждают фосфат висмута из кипящего раствора 10% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, который приливают вначале очень медленно (по каплям) при помешивании для получения крупнокристаллического осадка. Необходимо значительный избыток осадителя: 20 мл на 0,05 г Bi и 60 мл на 0,5 г Bi .

После осаждения разбавляют раствор водой до 400 мл, дают осадку осесть, фильтруют и промывают 3% раствором NH_4NO_3 , подкисленным несколькими каплями азотной кислоты. Промытый осадок высушивают, отделяют от фильтра, который сжигают отдельно и прокалывают в фарфоровом тигле. Еще лучше фильтровать через тигель с пористым дном. Фосфат висмута испытывают на чистоту: после растворения в азотной кислоте не должен оставаться осадок двуокиси кремния и двуокиси олова.

Этот метод даст точные результаты, но непригоден для малых количеств висмута.

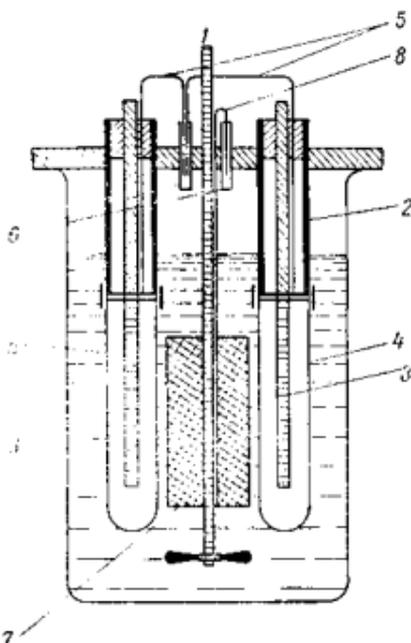
5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА МЕТОДОМ ВНУТРЕННЕГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Метод основан на электролитическом выделении висмута на катоде в слабосернистой среде. Определение висмута производят весовым методом — по прирису катода.

В. Ф. Ескевич [3] рекомендует осаждать висмут внутренним электролизом в приборе конструкции ГИРЕДМЕТА. Этот прибор отличается от обычного тем, что между катодом и анодом поставлена полупроницаемая диафрагма. Благодаря диафрагме отсутствуют явления цементации, вследствие чего оказывается возможным определять значительно большие количества висмута (до 75 мг).

Установка для определения висмута методом внутреннего электролиза (см. рисунок, стр. 532) состоит из платинового сетчатого катода 7, двух железных анодов 3 и мешалки 1. Прибор смонтирован на деревянной крышке и помещается в стакан с испытуемым раствором.

Электролиз ведется с применением коллоидальной диафрагмы между катодом и анодом. Диафрагма 4 приготавливается следующим образом. Стекланную пробирку обертывают фильтровальной бумагой так, чтобы образовался мешочек, открытый с одной стороны. Мешочек пропитывают 3—4 раза коллодием, давая каждый раз слою коллодия слегка просохнуть. Еще не вполне высохший мешочек снимают с пробирки, одевают на отрезок пробирки 2, открытый с обоих концов, и закрепляют резиновым кольцом. Для проверки герметичности наливают воду.



Установка для определения висмута методом внутреннего электролиза:

1 — мешалка; 2 — отрезок пробирки; 3 — аноды; 4 — диафрагма; 5 — выводная часть анода; 6 — ртутный контакт; 7 — катод; 8 — выводная часть катода.

ного карбоната висмута отфильтровывают вместе с нерастворимым остатком и промывают 0,5% раствором NH_4Cl , содержащим несколько капель аммиака.

Если в пробе присутствует большое количество меди, осадок с фильтра смывают обратно в стакан, растворяют в соляной кислоте и пересаживают. Осадок отфильтровывают через тот же фильтр и промывают раствором хлорида аммония, содержащим несколько капель аммиака. Затем осадок снова смывают в стакан, прибавляют серную кислоту (1:2) до полного его растворения и фильтруют в стакан емкостью 500—600 мл. Избыток серной кислоты нейтрализуют аммиаком до мути, после чего добавляют несколько капель серной кислоты. К слабнокислому раствору прибавляют 2—3 г щиникового натрия (или сегнетовой соли) для получения плотного и блестящего осадка висмута на катоде.

Раствор разбавляют до 400—450 мл, нагревают до 85—95° и опускают в него соединенные электроды. Через 40—50 мин электролиз окончен. Весь прибор переносят в стакан с дистиллированной водой. Платиновую сетку с осадком

Аноды 3 изготовляют из отожженной железной проволоки, помещают в диафрагму 4 и укрепляют на резиновой пробке. Концы анодов 5 выводят через пробку наружу и помещают в ртутный контакт 6, который представляет собой отрезок запаянной стеклянной трубки с ртутью. Другой ртутный контакт служит для помещения в него вывода платинового катода 8.

В начале электролиза сила тока составляет 300—400 мА, а затем падает до нескольких мА.

Продолжительность электролиза 40—50 мин.

Ход анализа. Навеску тонкорастертой руды 0,5—2 г, с общим содержанием висмута не более 70—75 мг, растворяют в стакане 15—20 мл конц HNO_3 . После прекращения бурной реакции приливают 10—15 мл конц HCl и кипятят до полного разложения руды. Далее разбавляют подкисленной горячей водой, кипятят до растворения солей и, не отфильтровывая нерастворимого остатка, добавляют аммиак (до полного осаждения железа) и 2 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Нагревают и кипятят в течение примерно 15 мин. Осадок полужидких окислов и основ-

промылают спиртом и эфиром, высушивают на воздухе и взвешивают. По процессу катода определяют процентное содержание висмута.

При малом содержании висмута (не более 2 мг в навеске) электролиз можно вести без защитных пленок (стр. 527).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бусев А. И. Аналитическая химия висмута. Изд. АН СССР, 1953.
- 2 Бусев А. И. Усп. хим., **XXI**, вып. 12, 1502 (1952).
- 3 Ескевич В. Ф. Зав. лаб., **X**, 210 (1941).
- 4 Лурье Ю. Ю., Гинзбург Л. Б. Зав. лаб., **VII**, 11 (1938).
- 5 Остроумов Э. А. Зав. лаб., **IV**, 1016 (1935).
- 6 Остроумов Э. А., Иванов-Эмин Б. Н. Бюллетень ВИМС, № 1, 3 (1945).
- 7 Файнберг С. Ю. Зав. лаб., **VII**, 151 (1938).

РТУТЬ И ЕЕ РУДЫ

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Большие скопления ртути в природе не встречаются. Чаще всего ртуть встречается в виде сульфида — *киновари*, очень редко в виде *самородной*.

Киноварь, связанная своим происхождением с гидротермальными процессами, обычно сопровождается другими сульфидами и сульфосолями — антимонитом, пиритом, арсенопиритом, реальгаром и пр. Вмещающими породами являются кварц, халцедон, карбонаты, флюориты и другие образования, характерные для гидротермальных жил.

В отличие от многих сульфидов киноварь в зонах окисления очень устойчива.

II. РАЗЛОЖЕНИЕ РУД, СОДЕРЖАЩИХ РТУТЬ

При прокаливании или сплавлении руд, содержащих киноварь, ртуть улетучивается полностью.

При кислотном разложении руд и последующем выпаривании растворов ртуть улетучивается в виде хлорида ртути. Вследствие сильной летучести хлоридов разложение навески царской водкой не может быть произведено без значительных потерь ртути. Поэтому для определения ртути обычно применяют возгонку ее или же разлагают руду серной кислотой, содержащей окислителя (перманганат калия или селитру).¹

Для определения сопутствующих элементов ртутные руды разлагают в фарфоровых чашках царской водкой и выпаривают дважды с серной кислотой до появления паров ее; образующаяся при этом двуххлористая ртуть улетучивается полностью и не мешает дальнейшему определению сопутствующих элементов.

В присутствии селена и теллура производят отгонку их совместно с ртутью. При этом ртуть конденсируется на стенках трубки, а селен и теллур в окисленной форме поглощаются в приемнике, где их и определяют (стр. 843).

¹ Киноварь можно также окислить растиранием навески с кристаллическим иодом [3].

III. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ

Существует ряд методов определения больших и малых количеств ртути.

Точным и быстрым методом определения, особенно удобным при массовом анализе руд, является возгонка ртути в трубках Пенфильда с последующим ее растворением в азотной кислоте и определением объемным, весовым, колориметрическим или нефелометрическим способом.

Другим ускоренным методом определения является сернокислотное разложение руды в присутствии окислителей с последующим определением ртути объемным способом. Этот метод применим в отсутствие серебра и хлоридов, дает точные и хорошо воспроизводимые результаты и позволяет одновременно анализировать от 20 до 30 образцов.

Определение ртути можно производить также амальгамационным методом (метод Ешка), основанным на получении амальгамы золота. Этот метод дает хорошие результаты при строгом соблюдении соответствующих условий, но требует специального оборудования (золотых крышек, фарфоровых тиглей определенного размера и формы) и некоторого навыка при проведении анализа.

1. УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ ВОЗГОНКОЙ В ТРУБКАХ ПЕНФИЛЬДА [10]

Возгонка ртути. Навеску тонкорастертой руды 0,3—1 г помещают через капиллярную воронку в нижний шарик трубки Пенфильда длиной 20—25 см, затем таким же образом вводят половинное количество (по отношению к навеске) железных или медных опилок. Содержимое шарика тщательно перемешивают вращением трубки вокруг своей оси так, чтобы ничего не попало в узкую часть трубки. Затем на открытый ее конец надевают (с помощью резиновой трубки) трубочку с оттянутым капилляром (см. рисунок, стр. 536).

Нижнюю часть трубки нагревают сначала на слабом пламени горелки для удаления влаги, затем усиливают пламя. Ртуть, которая в руде обычно находится в форме киновари, выделяется и осаждается почти у места нагрева на более холодных частях трубки. Пламенем горелки зеркало ртути сгоняется на середину трубки (между шариками).

Убедившись в полноте выделения ртути повторным нагреванием шарика с навеской, отплавляют и отбрасывают шарик. В трубку с конденсатом ртути наливают 3—5 мл горячей HNO_3 . Азотнокислый раствор из трубки сливают в колбу, а трубку ополаскивают 3—4 раза водой, которую присоединяют к основному раствору.

Объемное определение. К полученному азотнокислому раствору прибавляют 2—3 мл 10% раствора железо-аммонийных квасцов и, в зависимости от содержания ртути, титруют 0,1 н. или 0,01 н.

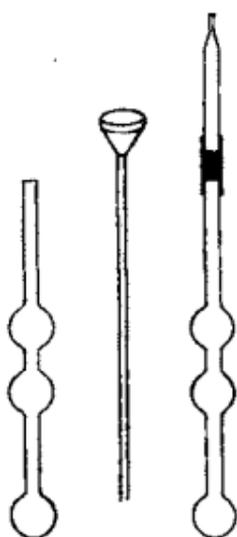
раствором KSCN до появления устойчивого бледно-розового окрашивания. Окраска к концу титрования исчезает медленно; поэтому после прибавления титрованного раствора выжидают несколько минут.¹

Весовое определение ртути осаднением солью Рейнке. Соль Рейнке $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{CNS})_4 \cdot (\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ — тетрадано-диаммино-хромат аммония — образует с ртутью в кислых азотнокислых растворах (1:3) объемистый осадок розового цвета, который легко фильтруется и промывается.

Ртуть осаждают насыщенным водным раствором соли Рейнке, приливая ее небольшими порциями при помешивании к азотнокислому раствору до появления красной окраски. Затем раствор, накрыв стакан часовым стеклом, нагревают до 60—70°, оставляют стоять в течение 30—40 мин. до коагуляции осадка. Фильтруют через беззольный фильтр и промывают разбавленной азотной кислотой (1:3). Осадок комплексного хромата ртути сжигают под тягой в фарфоровом тигле, охлаждают и взвешивают образовавшуюся окись хрома. Для пересчета на ртуть вес осадка умножают на 1,319.

Если в испытуемом растворе очень мало ртути и при прибавлении соли Рейнке осадок не коагулируется, а образует легкую опалесцирующую муть, ртуть определяют нефелометрическим методом [9].

Трубки для отгонки ртути и воронка для взвешивания навески



Весовое определение ртути в виде сульфида. Сероводород осаждает в азотнокислом растворе сульфид ртути. Осадок фильтруют, промывают сульфидом аммония,² затем водой, спиртом и сероуглеродом, после чего высушивают и взвешивают. Для пересчета на металлическую ртуть вес осадка умножают на 0,8622.

Реактивы

1. Порошок восстановленного железа. Приготавливают восстановлением окиси железа в токе водорода при 500—600°.

2. Раствор роданида калия — 0,1 н. или 0,01 н. Титр раствора роданида калия устанавливают по ртути. Для этого навеску 8,0 г металлической ртути растворяют в колбе Кьельдаля в 10—15 мл HNO_3 (1:1) при слабом нагревании. После растворения ртути добавляют 50—100 мл воды и кипятят до удаления окислов азота. По охлаждении раствор переносят в мерную колбу емкостью

¹ По данным И. Кольцофа и В. Стенгера [16], ошибка титрования уменьшается, если титровать при 15°.

² Промывание сульфидом аммония применяют только при большом содержании мышьяка и сурьмы.

1 л и разбавляют водой до метки. К 25 мл раствора прибавляют 1—2 мл H_2SO_4 (1:1), чтобы воспрепятствовать гидролизу, и титруют раствором роданида калия в присутствии 2—3 мл индикатора (0,1 н. раствор сульфата окисного железа).

Для руд с содержанием ртути от 0,2 до 3% применяют 0,01 н. раствор $KSCN$. При высоком содержании ртути рекомендуется употреблять 0,1 н. раствор $KSCN$.

3. *Порошок восстановленной меди.* Приготавливают нагреванием окиси меди в струе водорода.

4. *Насыщенный водный раствор соли Рейнке.* Приготовление соли Рейнке описано в руководстве С. Ю. Файнберга [34].

2. УСКОРЕННЫЙ ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ

Ускоренный метод количественного определения ртути в рудах и горных породах основан на разложении кивовари серной кислотой, содержащей перманганат калия или селитру, с последующим титрованием двувалентной ртути роданидом калия.

Разложение серной кислотой в присутствии перманганата калия. Навеску тонкоизмельченной руды 0,5—5 г помещают в колбу из жаростойкого стекла емкостью 250—500 мл, снабженную обратным воздушным холодильником длиной 30—50 см или прикрытую воронкой, приливают 25—35 мл конц. H_2SO_4 и всыпают 1—2 г тонкорастертого $KMnO_4$. Время от времени встряхивая колбу, достигают полного растворения перманганата калия; после этого колбу нагревают, постепенно повышая температуру до выделения паров серной кислоты, и при этой температуре выдерживают 10—15 мин. По охлаждении в колбу осторожно приливают 100—200 мл воды и добавляют по каплям перекись водорода до восстановления перманганата калия и выделившейся двуокиси марганца. Затем раствор кипятят до растворения основных солей и разрушения избытка перекиси водорода.

К охлажденному сернокислому раствору прибавляют 2—3 мл 10% раствора железо-аммонийных квасцов и титруют 0,1 н. или 0,01 н. раствором $KSCN$.

Перед титрованием следует проверить, не остались ли на дне колбы неразложившиеся крупинки кивовари (красного цвета). В случае неполного разложения навески раствор выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, прибавляют новую порцию (0,5—1 г) перманганата калия, нагревают в течение 5—10 мин., а затем продолжают анализ так, как указано выше.

Разложение серной кислотой в присутствии селитры. Навеску тонкорастертой руды 0,5—5 г помещают в колбу из жаростойкого стекла емкостью 250—500 мл, снабженную обратным воздушным холодильником длиной 30—50 см или прикрытую воронкой, приливают 25—35 мл конц. H_2SO_4 и 1—2 г KNO_3 и нагревают до полного растворения кивовари.

По охлаждении осторожно приливают 100—200 мл воды и кипятят до растворения основных солей и удаления окислов азота. К холодному раствору прибавляют немного разбавленного раствора

перманганата калия до розового окрашивания. К раствору, окрашенному в розовый цвет, прибавляют раствор сульфата закисного железа до полного обесцвечивания перманганата калия, затем 3 мл 10% раствора железо-аммонийных квасцов и титруют 0,1 н. или 0,01 н. раствором KSCN до появления устойчивого бледно-розового окрашивания от роданида железа.¹

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ВИДЕ АМАЛЬГАМЫ ЗОЛОТА

При нагревании сульфида ртути с железными или медными опилками образуются сульфиды соответствующих металлов, а восстановленная металлическая ртуть возгоняется. Пары ртути, конденсируясь на холодных частях золотой крышки, образуют амальгаму золота. По привесу крышки определяют количество ртути.

Реакцию проводят в фарфоровом тигле емкостью 50 мл, диаметром 48—50 мм с плоско отшлифованными краями и крышкой из чистого золота, точно подогнанной к тиглю. Вес крышки 7—8 г; в середине ее имеется углубление в 6 мм.

Ход анализа. Дно тигля перед опытом покрывают слоем карбоната бария толщиной около 5 мм для обеспечения равномерного и постепенного нагревания пробы.

Навеску руды 0,5—5 г,² с общим содержанием ртути не более 0,1 г, тщательно перемешивают с четырехкратным количеством³ порошка железа или меди. Смесь переносят в тигель на слой карбоната бария, а сверху присыпают прокаленной окисью магния или цинка, чтобы удержать выделяющиеся смолистые вещества.

Тигель плотно закрывают предварительно прокаленной и взвешенной золотой крышкой и вставляют его в кольцо из асбестового картона. На крышку наливают дистиллированную воду и ставят на нее медный тигель с холодной водой.

Дно тигля нагревают слабым пламенем горелки, постепенно повышая температуру настолько, чтобы через 10—15 мин. оно было нагрето до слабокрасного каления. При этой температуре выдерживают 20—30 мин. (при отсутствии газовой горелки пользуются тигельной электропечью).

При больших содержаниях ртути отгонку следует вести в два приема: вначале отгоняют ртуть при более низкой температуре, затем дают тиглю остыть, кладут другую золотую крышку и только после этого нагревают его до красного каления.

Во время нагревания тигля крышка должна все время оставаться холодной. Для этого время от времени меняют воду на крышке и в медном тигле, отсасывая ее пипеткой. Когда тигель остынет, отсасывают воду пипеткой, снимают крышку, обмывают ее с обеих сто-

¹ См. примечание на стр. 536.

² Навеску руды высушивают в эксикаторе над серной кислотой.

³ При бедных рудах смешивают с равным количеством порошка железа или меди.

рон спиртом, высушивают на воздухе и взвешивают. По привесу крышки определяют количество ртути в навеске.

После взвешивания крышки амальгаму разрушают прокаливанием. Для этого золотую крышку сначала нагревают (под тягой) на слабом пламени, а затем постепенно повышают температуру до полной возгонки ртути. Если крышку сразу накалить, вместе с ртутью теряется частично и золото.

Следует следить за тем, чтобы матовая сторона крышки не загрязнялась и края не гнулись, так как в этом случае она не будет плотно прилегать к тиглю.

4. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ

Метод колориметрического определения ртути, предложенный Н. Г. Полежаевым [6] для определения ртути в воздухе, основан на образовании комплексной ртутьно-медно-иодистой соли состава $\text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot \text{HgJ}_2$. В зависимости от количества ртути в пробе образуется взвесь с устойчивой окраской от желто-розовой до оранжево-красной на фоне белой взвеси иодистой меди.

Лабораторией ВСЕГЕИ установлено влияние кислотности среды на интенсивность окраски колориметрируемого раствора. Повышение концентрации азотной кислоты ведет к ослаблению окраски. Максимальная интенсивность окраски сохраняется при концентрации азотной кислоты, не превышающей 0,005 н. При проведении работы необходимо строго соблюдать одинаковые условия кислотности и содержания иодистых солей в испытуемых и стандартных растворах. Шкала стандартов и испытуемая проба готовятся одновременно.

Метод отличается большой чувствительностью и позволяет определять до 0,5 γ ртути в 10 мл раствора. Наилучшие результаты достигаются при содержании ртути от 1 до 30 γ в 10 мл. При более высоком содержании ртути используется аликвотная часть раствора.

Ход анализа. Возогнанную ртуть растворяют в минимальном количестве горячей азотной кислоты (1 : 1). Раствор переносят в мерную колбу емкостью 50—100 мл,¹ нейтрализуют бикарбонатом натрия до щелочной реакции, затем по каплям осторожно прибавляют до слабокислой реакции по лакмусу (внешний индикатор) 0,1 н. раствор HNO_3 . Колбу доливают водой до метки и перемешивают раствор. Аликвотную часть раствора вводят в пробирку емкостью 15—20 мл, прибавляют 2—3 мл «составного» раствора (стр. 540) и 3 мл иодного раствора, доливают водой до 15 мл и тщательно взбалтывают. Одновременно вливают такие же объемы «составного» и иодного растворов в эталонные растворы, доливают пробирки водой до 15 мл, перемешивают и через 5—10 мин. сравнивают окраску взвеси.

¹ При малом содержании ртути (сотые и тысячные доли процента) для колориметрирования берется весь раствор.

В 1954 г. Д. Н. Финкельштейн и Н. Б. Петропавловская [13] разработали несколько иной метод, предложив отгонять ртуть в трубке другой конструкции и растворять возогнанную ртуть в иодном растворе.

Растворение ртути в азотной кислоте с последующей нейтрализацией раствора представляется нам более надежным при относительно высоком содержании ртути.

Для очень бедных руд (содержание ртути порядка 10^{-4} — $10^{-5}\%$) можно рекомендовать отгонку в трубчатой печи, что позволяет увеличить навеску.

Навеску 5—10 г помещают в фарфоровую лодочку (или несколько лодочек), смешивают с половинным количеством порошка железа или меди и переносят в трубку из тугоплавкого стекла или кварца, вставленную в трубчатую печь. Через печь просасывают воздух, который предварительно пропускают через ряд промывных склянок с раствором иода для улавливания паров ртути. К переднему оттянутому концу трубки присоединяют шариковый поглотитель, наполненный раствором иода.

Печь нагревают до 600 — 700° и выдерживают при этой температуре в течение 30—50 мин., просасывая через систему воздух со скоростью 3—4 пузырька в секунду.

По окончании отгонки раствор из шарикового поглотителя сливают в мерную колбу емкостью 50—100 мл, обмывают поглотитель иодным раствором, разбавленным водой, и доливают колбу водой до метки. В алиquotной части раствора определяют ртуть колориметрическим способом.

Реактивы

1 *Иодный раствор.* 2,5 г кристаллического возогнанного иода и 30 г KI растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды с последующим разбавлением водой до 1 л

2 *Раствор хлорида меди* 7,0 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды

3 *Сульфит натрия* — свежеприготовленный 2,5 н. раствор $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

4 *Раствор бикарбоната натрия* 8,0 г NaHCO_3 растворяют в 100 мл дистиллированной воды

5 *«Составной» раствор* К 1 объему 7% раствора CuCl_2 приливают 2 объема 2,5 н. раствора Na_2SO_3 и перемешивают до растворения выпавшего осадка. Затем к прозрачному раствору приливают 1,5 объема 8% раствора NaHCO_3 и перемешивают. Употребляют свежеприготовленный раствор.

Приготовление стандартного раствора ртути

0,1 г металлической ртути растворяют в минимальном количестве азотной кислоты, переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доливают водой до метки. Для получения более разбавленного раствора в колбу емкостью 1 л вносят 100 мл первого раствора, нейтрализуют бикарбонатом натрия до слабощелочной реакции по лакмусу (внешний индикатор), затем осторожно подкисляют 0,1 н. раствором HNO_3 , доливают водой до метки и перемешивают. 1 мл такого раствора соответствует 0,01 мг Hg.

Приготовление стандартной шкалы

Для приготовления стандартной шкалы берут 8—10 пробирок из бесцветного стекла емкостью 15—20 мл, одинакового диаметра и объема. Начиная со второй пробирки, в каждую вливают последовательно 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мл и т. д. разбавленного стандартного раствора ртути. Затем во все пробирки прибавляют по 2—3 мл «составного» раствора и 3 мл водного раствора. После уравнивания растворов водой их тщательно перемешивают. Через 5—10 мин. шкала пригодна для сравнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеева М. В. и др. Определение вредных веществ в воздухе производственных помещений, стр. 91, Госхимиздат, 1949.
2. Адимарин И. П. Бюллетень ВИМС, № 5 (1943).
3. Исаков П. М. Качественный анализ минералов и руд методом растирания порошков. Госгеолиздат, 1953.
4. Мельников С. М. Ртуть, Металлургиздат, 1951.
5. Методы химического анализа ртутной руды. Технические условия на продукцию цветной металлургии, стр. 48—49. Металлургиздат, 1949.
6. Полежаев Н. Г. Гигиена труда и техника безопасности, № 6, 86 (1936).
7. Пьянков В. А., ЖПХ, IX, 580 (1936).
8. Пьянков В. А., Лоевский М. Л. ЖПХ, IX, 2153 (1936).
9. Сауков А. А. ДАН СССР, XX, № 5, 375 (1938).
10. Сауков А. А., Айдиньян Н. X. Зав. лаб. X, 147 (1941).
11. Файнберг С. Ю. Зав. лаб., I, 30 (1932).
12. Ферьянчик Ф. А., Поликарпова М. А. Зав. лаб., XI, 740 (1945).
13. Фикельштейн Д. Н., Петропавловская Н. Б. Зав. лаб., № 2, 155 (1954).

ОЛОВО И ЕГО РУДЫ

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Олово входит в состав значительного количества минералов, из которых только оловянный камень — *касситерит* SnO_2 и оловянный колчедан — *станнин* $\text{Cu}_2\text{Fe} \cdot \text{SnS}_4$ имеют широкое распространение. Промышленное значение других минералов олова (франкент, клиндрит и др.) ограничивается отдельными районами.

В зависимости от генетического типа месторождений касситерит и станнин встречаются совместно с разнообразными минералами.

В пневматолитовых месторождениях олово представлено касситеритом в ассоциации с вольфрамитом, молибденитом, сульфидами железа и мышьяка. Нерудная часть ассоциации характеризуется турмалином, бериллом, топазом, флюоритом.

Состав кварцево-касситеритовой формации определяется оловянным камнем и кварцем, а также группой нерудных минералов, свойственной пневматолитовым месторождениям. Сульфидно-касситеритовая группа месторождений характеризуется ассоциацией касситерита с сульфидами мышьяка, железа и висмута, кварцем, хлоритом и другими минералами.

В оловянно-полиметаллической формации, кроме касситерита, олово встречается в виде станнына в сопровождении сульфидов свинца, цинка, меди, а также кварца и карбонатов.

В рассеянном состоянии олово в виде касситерита фиксируется в гранитоидах и пегматитах, в минералах циркония, ниобия и тантала, а также в некоторых слюдах и полевых шпатах.

Среди бурых железняков в зонах окисления сульфидных месторождений двуокись олова встречается в коллоидных формах (отчасти, вероятно, в виде гидратов).

II. ВЫБОР МЕТОДА РАЗЛОЖЕНИЯ ПРОБЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

При анализе природных соединений олова необходимо учитывать следующее.

Касситерит отличается исключительной стойкостью по отношению к химическим агентам. Кислоты, в том числе и плавиковая, на него не действуют; не разлагается он и сплавлением с пиросульфатом калия. Сплавление со щелочами переводит касситерит в растворимое состояние только при добавке перекиси натрия или металлического калия, натрия, цинка [9]. Касситерит может быть также разложен сплавлением с бурой [4].

Нагревание в токе водорода или сплавление с цианидом калия восстанавливают двуокись олова до металла, растворимого в соляной кислоте.

Станнин и другие сульфидные минералы олова растворимы в

кислотах. В окисленных зонах сульфидных месторождений иногда встречаются коллоидные формы двуокиси олова, растворимые в разбавленных кислотах [6, 10].

Различную растворимость минералов олова приходится учитывать при отделении металлов, мешающих определению олова. Чаще всего для этого применяется обработка азотной кислотой. Чтобы удержать все формы олова в нерастворимом остатке, необходимо повторное выпаривание с кислотой и подсушивание остатка, так как только при такой обработке все олово перейдет в нерастворимую метаоловянную кислоту. Рекомендованное многими руководствами отделение элементов, сопутствующих олову, обработкой навески соляной кислотой иногда приводит, по опыту ВСЕГЕИ, к значительным потерям олова.

При обжиге руды или остатка после обработки руды кислотой получается двуокись олова. Если прокаливание велось при температуре ниже 1000°, образующаяся двуокись несколько растворима в плавиковой кислоте и сплавляется с пиросульфатом калия. Необходимые предосторожности указаны при описании хода анализа.

Перевод олова в растворимое соединение лучше всего осуществляется сплавлением с едкой щелочью с добавкой металлического цинка, калия или натрия. Проще всего выполняется сплавление с добавкой цинка. При введении цинка в горячий сплав не происходит вспышки и нет необходимости в предосторожностях, требующихся при работе с металлическим калием или натрием. Сплавление с перекисью натрия также полностью переводит олово в растворимую форму. К недостаткам этого метода сплавления надо отнести значительное разъедание тиглей; поэтому рекомендуется к перекиси натрия добавлять едкие щелочи или карбонаты щелочных металлов. Следует учитывать, что препараты перекиси натрия нередко содержат медь.

Достоинством метода разложения пробы восстановлением в токе водорода является то, что в раствор не вводятся посторонние металлы. Однако, по сравнению со сплавлением, метод этот более длителен и менее удобен для массовой работы. Восстановление водородом применяется для определения примесей в касситерите или оловянном концентрате, а также в тех случаях, когда из-за недостатка материала приходится определять все компоненты из одной навески.

Определение олова может быть выполнено объемным, колориметрическим или весовым методом.

Наиболее универсальным методом является объемное иодометрическое определение олова после восстановления его металлами в кислой среде. Метод этот может применяться при любых содержаниях олова и особенно удобен для производства массовых анализов.

Для единичных контрольных определений малых содержаний олова (от тысячных долей до двух процентов) можно рекомендовать колориметрический метод, разработанный нами для руд.

Весовое определение олова в виде SnO_2 после осаждения сероводородом имеет применение только при единичных анализах. Этот метод значительно сложнее объемного и уступает ему в точности.

Хорошие результаты дает полярографический метод определения олова, описанный на стр. 620. Недостатком его является необходимость предварительного отделения мешающих элементов, что делает подготовку к полярографическому определению олова более сложной, чем к объемному.

III. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

I. ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

Методы основаны на разложении руды щелочной плавкой с последующим восстановлением олова до двувалентного в сернисто-кислом растворе и титрованием раствором иода или хлорного железа.

Объемному определению олова мешают: мышьяк, сурьма, медь, молибден, ванадий, хром и ниобий, так как они восстанавливаются и титруются вместе с оловом. Вольфрам — частый спутник олова — иодом не титруется, но при значительном содержании придает восстановленному раствору синий цвет, затрудняющий определение эквивалентной точки. Кремневая кислота при высоком содержании выделяется в осадок и мешает определению олова. Пониженные результаты вызывает также наличие фтора, повидимому, вследствие образования комплексного соединения $\text{H}_2[\text{SnF}_6]$. При высоком содержании титана затрудняется определение эквивалентной точки.

Восстановителями служат металлы, восстанавливающие олово в сернисто-кислом растворе до двувалентного (свинец, железо, никель) или до металла (алюминий, цинк, кадмий). Наиболее употребительными восстановителями являются свинец и алюминий.

Свинец особенно удобен и надежен при малых количествах олова. Сернисто-кислые растворы олова, восстановленные свинцом, бесцветны; при титровании свинец можно не удалять из раствора. Переход к синей окраске очень резок даже при употреблении 0,01 н. раствора иода. Наличие мешающих примесей устанавливается по окраске раствора или по появлению осадка. Недостаток свинца как восстановителя — сравнительно медленное восстановление, что делает необходимым кипячение раствора. Следует употреблять свинец в виде золотых гранул и не создавать слишком высокую кислотность раствора — иначе выпадает хлорид свинца.

Алюминий восстанавливает олово быстрее, чем свинец. Олово выделяется в губчатой форме и легко растворяется в концентрированной серной кислоте. Недостаток алюминия как восстановителя заключается в том, что восстановленное до металла олово приходится растворять в кислоте (добавочный расход кислоты); кроме того, алюминий часто содержит примеси, вследствие чего поправка на холостой опыт нередко бывает велика.

В качестве ускоренного метода можно рекомендовать восстановление олова железом. Достоинством железа является то, что олово восстанавливается до двухвалентного, а примеси (например, сурьма, мышьяк, медь) восстанавливаются до металла и осаждаются на поверхности железа. Присутствие их в этом случае не отражается на результатах титрования. Предварительную обработку азотной кислотой можно не проводить. Некоторым недостатком железа является то, что восстановленные растворы олова слегка окрашены из-за примесей, обычно содержащихся в железной проволоке. Однако эта окраска титрованию не мешает.

Для руд с содержанием олова от десятых долей до трех процентов нами предложен ускоренный полумикрометод с восстановлением олова порошком железа на холоду.

Одно из главных затруднений при объемном определении заключается в легкой окисляемости двухвалентного олова кислородом воздуха. При восстановлении гранулированным свинцом реакция идет относительно медленно даже при кипячении; поэтому восстановление и титрование проводят в токе углекислого газа. Восстановление алюминием и железом сопровождается сильным выделением водорода. Для защиты от окисления кислородом воздуха в этихлудных возможно применение предохранительных содовых затворов¹. Удобен, по опыту лаборатории ВСЕГЕИ, упрощенный затвор, изготовление которого не требует специальных стеклудувных работ (стр. 556). Лаборатория ВИС рекомендует содовый затвор системы Кузнецова [11].

По опыту лаборатории ВСЕГЕИ восстановление и титрование олова с добавкой кусочков мрамора приводит к заниженным результатам, что подтверждает данные Д. П. Щербова [24].

Определение олова без отделения мешающих элементов

Этот метод применяется при анализе концентратов и богатых руд.

Оловянные концентраты, как правило, не содержат примесей в количествах, мешающих объемному определению олова. Поэтому предварительная обработка пробы до сплавления обычно не

¹ Действие содовых затворов основано на том, что при понижении давления в колбе в нее втягивается раствор соды, который сейчас же реагирует с соляной кислотой с выделением углекислого газа. Простейшим затвором такого типа является дважды согнутая под прямым углом трубка, опущенная одним концом в раствор бикарбоната натрия (стр. 313). Недостатком этого затвора является то, что в колбу с восстанавливаемым раствором втягивается при понижении давления слишком много бикарбоната; концентрация соляной кислоты при этом сильно понижается, что может явиться причиной неверных результатов для олова. Для устранения этого недостатка предложен ряд более сложных затворов. На рис. 2 и 3 (стр. 550) изображены воронка Коппат-Гекселя и усовершенствованные затворы системы Кузнецова. Описание и изображение других типов затворов см. в работах В. К. Бойко [3] и Д. П. Щербова [24].

производится. При высоком содержании олова следует учитывать возможность гидролиза хлорида олова при недостаточной кислотности раствора. Раствор перед титрованием должен быть совершенно прозрачным; в противном случае необходимо прибавить соляную кислоту и повторить восстановление.

Ход анализа. Подготовка тиглей для сплавления. Для сплавления применяют железные или никелевые тигли. Тигли необходимо испытать на содержание олова (железные тигли нередко содержат его в значительных количествах). Если нет уверенности в том, что применяемые тигли изготовлены из одного материала, следует определить величину поправки холостым опытом для каждого тигля отдельно.

Для очистки тигель быстро обмывают концентрированной соляной кислотой, затем водой, сушат и прокалывают при температуре около 300°.

С. Ю. Файберг [34] рекомендует применять варение железных тиглей: очищенный тигель погружают на 10 мин. в смесь, содержащую 5 мл конц. H_2SO_4 и 1 мл конц. HNO_3 в 100 мл воды, затем промывают водой, вытирают, высушивают и прокалывают на электрической плитке или в муфеле при температуре около 300° в течение 5 мин. Обработанные таким образом тигли покрыты устойчивым слоем окисей и менее подвержены коррозии.

Сплавление пробы с едкой щелочью и металлическим цинком. Проба для сплавления должна быть тонко измельчена. Предварительно в тигле обезвоживают едкую щелочь (калиевую или натриевую) на горелке или плитке. Едкой щелочи берут 5—8-кратное количество по отношению к весу пробы. Навеску 0,3—0,5 г или остаток от предварительной обработки ее высыпают на полуостывшую щелочь и сплавляют до тех пор, пока жидкая масса не приобретет вишнево-красного цвета. Осторожно перемешивают содержимое тигля вращательным движением, чтобы жидкая масса захватила неразложившиеся частицы на стенках тигля. В горячий сплав вносят около 0,5 г тонкоизмельченного металлического цинка, прикрывают тигель железной крышкой и сплавляют еще 5—10 мин. при температуре 500—600°.

Сплавление пробы с едкой щелочью и металлическим калием или натрием. Щелочь с навеской сплавляют, как описано выше. В расплавленную массу осторожно вносят приблизительно 0,5 г очищенного от слоя окиси металлического калия или натрия. Быстро прикрывают тигель крышкой во избежание механических потерь. Сплавляют еще 5—10 мин. при температуре 500—600°.

Сплавление с перекисью натрия. Навеску смешивают с 6—8-кратным количеством перекиси натрия и сплавляют до получения однородной массы вишнево-красного цвета. Для уменьшения коррозии тиглей удобнее употреблять смесь из 6 ч. перекиси натрия и 2 ч. едкой щелочи или смесь соды и перекиси натрия.

Сплавление можно производить в муфеле. Едкую щелочь обезвоживают в тигле на электрической плитке. В полуотывленную щелочь всыпают навеску, тигель помещают в переднюю часть муфеля, а затем постепенно передвигают на горячее место до получения однородного сплава вишнево-красного цвета. Прибавление металлического калия, натрия или цинка производят так, как описано выше.

Растворение сплава. По охлаждении сплав выщелачивают водой прямо в тигле (если сплавление велось в большом тигле) или тигель вместе с крышкой помещают в стакан, содержащий 40—50 мл теплой воды. Нагревают, вынимают тигель и крышку и обмывают водой и соляной кислотой (объем не больше 80 мл). Нейтрализуют концентрированной соляной кислотой и прибавляют 20 мл избытка ее.

На дне стакана может остаться окалина от железного тигля. В таком случае декаптируют большую часть прозрачного раствора в колбу для восстановления, а оставшийся раствор с окалиной до-

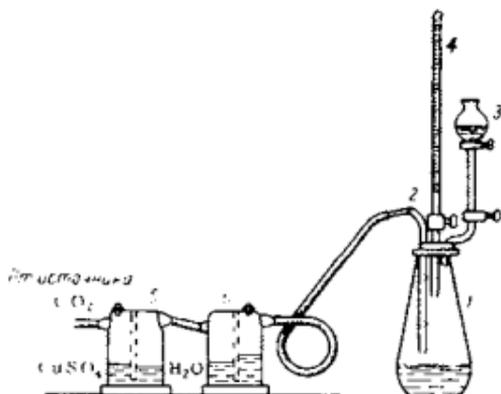


Рис. 3. Прибор Кларка для восстановления олова свинцом.

1 - колба; 2 - трубка, подводящая углекислый газ; 3 - колба для раствора; 4 - трубка, выходящая из колбы; 5 и 6 - склянки Гане соляной кислоты и воды.

фильтровывают через маленький фильтр или вату в ту же колбу. Промывают водой, подкисленной соляной кислотой. Прибавляют к раствору соляную кислоту из расчета 1:5 (по объему). Общий объем раствора должен составлять от 200 до 300 мл. При высоком содержании олова раствор можно перевести в мерную колбу и брать для восстановления аликвотную часть.

Восстановление олова свинцом. Восстановление производится в приборе, изображенном на рис. 1.

Колба 1 закрыта резиновой пробкой с тремя отверстиями. В одно из них вставлена трубка 2, подводящая углекислый газ из баллона

или аппарата Киппа. Через второе отверстие проходит трубка капельной воронки 3, край которой остается открытым во время пропускания тока углекислого газа. При кипячении в капельной воронке конденсируются пары жидкости, которые образуют гидравлический затвор, предохраняющий от потерь олова.

В третье отверстие, закрытое стеклянной палочкой во время восстановления, вводят при титровании оттянутый конец бюретки 4. Для очистки от сероводорода углекислый газ пропускают последовательно через склянки Тищенко 5 и 6 со слабоподкисленным раствором сульфата меди и с водой.

В колбу 1 помещают испытуемый солянокислый раствор олова, всыпают 20 г свинца (гранулированного или в пластинках), закрывают колбу пробкой и кипятят, пропуская непрерывный ток углекислого газа, до обезвреживания раствора. Затем в колбу через капельную воронку добавляют концентрированный раствор иодида калия из расчета 0,5 г на каждые 100 мл жидкости, не прекращая пропускания углекислого газа; на это время вынимают стеклянную палочку из третьего отверстия в пробке. После введения раствора иодида калия в отверстие пробки снова вставляют стеклянную палочку и кипятят еще 40 мин. для полного восстановления олова. Раствор при этом должен быть бесцветным.

Титрование двухвалентного олова иодом. Через капельную воронку (тем же способом, как и иодид калия) вводят 5 мл 0,5% раствора крахмала, вынимают из пробки стеклянную палочку и вставляют в отверстие бюретку с оттянутым концом (предварительно наполненную титрованным раствором иода). Раствор двухвалентного олова титруют в токе углекислого газа 0,05 н раствором иода до появления синей окраски.

Холостой опыт проводят с теми же реактивами и в тех же условиях, как анализ проб, и устанавливают объем раствора иода, расходуемого на окисление загрязнений.

Содержание олова вычисляют по формуле

$$x, \text{ Sn} = \frac{(V - V_1) T 100}{a}$$

где V — объем израсходованного раствора иода, мл.

V_1 — объем раствора иода, израсходованного на холостой опыт, мл.

T — титр раствора иода по олову.

a — навеска, г.

Реактивы

1. Раствор олова для установки титра 1 г чистого Sn растворяют на холоду или при слабом нагревании на водяной бане в 100 мл конц. HCl. По охлаждению раствор переводят в литровую мерную колбу и наполняют ее водой до метки. Раствор содержит 0,001 г Sn в 1 мл.

При долгом стоянии концентрация раствора меняется ввиду частичного гидролиза хлорида олова; поэтому его нельзя хранить слишком долго.

2. Раствор крахмала свежеприготовленный — 0,5%. 0,5 г крахмала размешивают в воде, выливают в 100 мл горячей воды и нагревают до кипения.

в раствор иода — 0,05 н. Приготовление указано в разделе «Препаративная работа» (стр. 54).

Установка титра раствора иода по олову

Для установки титра помещают 15—25 мл раствора Sn в коническую колбу, прибавляют 25—30 мл конц. HCl и разбавляют до 150—170 мл водой. Восстановление и титрование производят в условиях, аналогичных титрованию пробы.

Посуда, употребляемая для установки титра, должна быть прокальбрована. На качество реактивов обращают особое внимание. Проверяют соляную кислоту на отсутствие окислителей (азотной кислоты) и проводят холостой опыт со всеми употребляемыми реактивами.

Титрование двухвалентного олова раствором хлорного железа [84, 20]. При отсутствии иодида калия и иода можно заменить нодометрическое определение титрованием раствором хлорного железа. Анализируемый раствор должен содержать 40—50% конц. HCl; титрование проводят в токе углекислого газа. К охлажденному раствору прибавляют 10 капель 0,5% водного раствора индигокармина и титруют 0,05 н. раствором FeCl₃. К концу титрования появляется окраска, переходящая в желто-зеленую; избыток в 1—2 капли вызывает окрашивание раствора в интенсивно-синий цвет.

Реактивы

1 Раствор хлорного железа — 0,05 н. 15 г FeCl₃ растворяют в 160 мл конц. HCl и разбавляют до 1 л водой. Титр раствора устанавливают по олову в условиях, аналогичных титрованию пробы.

2 Индигокармин — 0,5% водный раствор.

Восстановление олова алюминием [1, 16]. Сплавление пробы, выщелачивание и подкисление соляной кислотой проводятся так же, как при восстановлении олова свинцом.

К солянокислому раствору объемом около 200 мл, содержащему 15 мл конц. HCl на каждые 100 мл раствора,¹ прибавляют 2 г металлического алюминия (в виде стружки), слегка подогревают до начала реакции и дают стоять до исчезновения окраски трехвалентного железа. Затем добавляют 0,5 г KI² на каждые 100 мл раствора и оставляют стоять еще 1—2 часа. После этого, в зависимости от количества выделившегося металлического олова, добавляют от 1 до 10 мл реактива 2 (стр. 550)³ и по 15—20 мл конц. HCl на каждые 100 мл раствора.

¹ Концентрация соляной кислоты в растворе должна быть такова, чтобы растворение алюминия проходило с умеренной скоростью. При слишком быстром растворении алюминия восстановление олова может быть неполным.

² Прибавление иодида калия обязательно. Он делает восстановление олова более полным и повышает чувствительность индикаторной реакции. Кроме того, в присутствии иодида калия становится возможным удовлетворительное определение олова при наличии небольших количеств (не более 10 мг каждого) некоторых мешающих элементов (меди, мышьяка, сурьмы).

³ Смесь растворов солей кобальта и никеля в указанных отношениях бесцветна, что, по данным В. И. Лисицына, дает возможность более точно установить конечную точку при титровании.

Колбу закрывают каучуковой пробкой с одним из затворов, изображенных на рис. 2 и 3, и наливают в затвор насыщенный раствор бикарбоната натрия. Содержимое колбы быстро нагревают и кипятят до полного растворения выделившегося губчатого олова и избытка алюминия. Затем прекращают нагревание.



Рис. 2. Затворка Кунтц-Геккеля

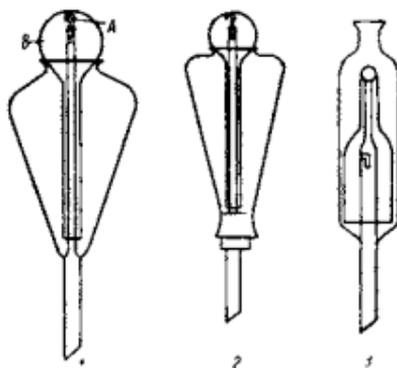


Рис. 3. Затворы системы Кузнецова:

1 — тонкая трубка А не допускает вытягивания и колбы большого количества бикарбоната натрия; избыточный углекислый газ заполняет колбочку В; 2 — комбинация конической колбы емкости 250 мл с отверстием в дне, длинногорлой колбочки емкости 50 мл и двух стеклянных трубочек; 3 — облегченный вариант для колб небольшого размера

прибавив перед этим в затвор раствор бикарбоната натрия, дают раствору немного остыть и охлаждают водой, тщательно следя за тем, чтобы затвор был все время наполнен раствором бикарбоната.¹ По охлаждении вынимают пробку с затвором, прибавляют 5 мл 0,5% раствора крахмала и титруют 0,5 н. раствором иода.

В случае сомнения в полноте восстановления или правильности титрования олово может быть снова восстановлено. Для этого к оттитрованному раствору прибавляют 1,5--2 г металлического алюминия и повторяют восстановление и титрование.

Одновременно проводят холостой опыт.

Реактивы

1. Алюминий и тонких стружок, не содержащий карбидов (ГОСТ 3541-77, марка АВ1, АВ2 или А00).
2. Смесь 1 объема 10% раствора CoCl_2 и 2 объемов 10% раствора NiCl_2 .

¹ В затворы системы Кузнецова не нужно подливать раствор бикарбоната натрия в процессе анализа.

Определение олова с отделением мешающих элементов

При определении олова в рудах обычно приходится отделять мешающие элементы. Как указывалось выше, объемному определению олова мешают мышьяк, сурьма, медь, молибден, вольфрам, ванадий, хром, ниобий и кремневая кислота. В присутствии первых пяти элементов олово может быть определено с удовлетворительной точностью, если содержание каждого из них в растворе не превышает 10 мг. При анализах повышенной точности и малом содержании олова эти предельные количества должны быть значительно снижены.

Отделение мешающих примесей достигается предварительной подготовкой руды. Эта подготовка складывается из обжига руды, обработки ее азотной кислотой до сплавления и отделения кремневой кислоты (и вольфрама) после сплавления. Реже приходится применять другие методы отделения, описанные ниже. В зависимости от состава анализируемой породы некоторые операции могут пропускаться.

Обжиг применяется при анализе сульфидных руд. При обжиге удаляются сера и основная масса молибдена и трехвалентного мышьяка. Мышьяк арсенатов, нерастворимых в азотной кислоте (скородит), удаляют прокаливанием с добавкой серы или пирита.

Обжиг проводят при невысокой температуре, чтобы избежать образования труднорастворимых ферритов и спекания породы (зобелности при высоком содержании свинца).

Обработкой породы азотной кислотой и двукратным выпариванием остатка досуха достигается выделение всего олова в осадок и перевод в раствор большей части примесей цветных металлов.¹

Для силикатных пород, не содержащих цветных металлов, обжиг и обработка азотной кислотой не требуются.

Работами лаборатории ВСЕГЕИ [22] показано, что кремневую кислоту, выпадающую при подкислении щелочного раствора олова, можно отфильтровать, прибавив раствор желатини. Одновременно отделяется и вольфрам (отделение вольфрама не количественное, но оставшаяся в растворе часть его не мешает определению олова). Применение желатини исключает необходимость обработки навески плавиковой кислотой, даже при бедных рудах, что значительно упрощает анализ.

При наличии в породе ванадия, хрома, ниобия и титана приходится прибегать к выделению олова сероводородом.

Ход анализа. Для определения олова при небольшом его содержании (сотые доли процента) берут навеску 3 г, при более высоком содержании — 0,5—2,0 г. Навеску можно уменьшить до

¹ Ускоренный метод объемного определения олова без обработки азотной кислотой — см стр 556.

1,0—0,2 г, если последующее титрование проводить с помощью микробюретки.

Обжиг. Навеску обжигают в фарфоровом тигле или чашке (под тягой) сначала при низкой температуре, а затем при темно-красном калении до прекращения выделения сернистого газа. Породу перемешивают железной проволокой, которую вытирают кусочком бумаги; бумагу озоляют в том же тигле. Обжиг с серой или пиритом см. стр. 554.

Обработка азотной кислотой. После обжига навеску переносят в стакан, обрабатывают 15—20 мл конц. HNO_3 сначала на холоду, потом при нагревании и выпаривают раствор досуха (до удаления запаха окислов азота). Вторично обрабатывают 5 мл HNO_3 и снова выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 10—15 мл конц. HNO_3 и 5 г NH_4NO_3 , подогревают, разбавляют горячей водой примерно до 100 мл и, перемешивая раствор, кипятят в течение 2—3 мин. После отстаивания на теплой плитке отфильтровывают через фильтр с бумажной массой (фильтровальная бумага, разваренная в азотной кислоте) и промывают 2—3% раствором NH_4NO_3 , подкисленным азотной кислотой. Если фильтрат совершенно прозрачный, его отбрасывают; если же фильтрат мутный, фильтруют через тот же фильтр еще раз. Осадок с фильтром сушат и сжигают в фарфоровом тигле.

Отделение кремневой кислоты желатиной. Навеску или прокаленный остаток после обработки азотной кислотой сплавляют, выщелачивают водой и подкисляют водную вытяжку соляной кислотой (стр. 546). Если при подкислении выпадает осадок кремневой кислоты, к раствору (объемом не больше 60—80 мл) прибавляют 5—10 мл 1% свежеприготовленного раствора желатины,¹ оставляют в теплом месте на несколько минут до коагуляции осадка, отфильтровывают через неплотный фильтр и промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. В фильтрате восстанавливают олово и титруют 0,02 н. раствором иода.

Удаление кремневой кислоты плавиковой кислотой. Этот способ применяют для очень бедных руд.

Навеску или остаток после обработки азотной кислотой переносят в платиновую чашку, смачивают водой, прибавляют 15—20 мл HF и 5—7 мл H_2SO_4 (1:1). Нагревают вначале осторожно, а затем выпаривают до выделения густых паров серной кислоты, охлаждают, прибавляют серную кислоту, вторично выпаривают до появления паров, а затем досуха. К сухому остатку прибавляют 5—10 мл конц. HCl, нагревают, разбавляют горячей водой и фильтруют через небольшой фильтр в колбу для восстановления емкости 500 мл. Нерастворимый остаток тщательно переносят на

¹ При очень высоком содержании кремнезема применяют 2% раствор желатины.

фильтр и промывают водой до удаления хлор-иона. Осадок с фильтром сушат и сжигают в фарфоровом тигле.

При работе со свинцовыми чашками [20] температура плитки должна быть не выше 300°; вторичное выпаривание с серной кислотой не доводят до конца. Охлаждают и смывают водой остаток из чашки через фильтр в колбу для восстановления. Нерастворившиеся частицы полностью переносят на фильтр, промывают водой, сушат и озоляют в фарфоровом тигле. Остаток сплавляют (стр. 546) и водную вытяжку присоединяют к фильтрату в колбе для восстановления. Весь раствор нейтрализуют аммиаком до выпадения гидроокисей, отфильтровывают осадок и растворяют его в соляной кислоте. Прибавляют избыток соляной кислоты из расчета 1 объем на 8 объемов раствора, восстанавливают и титруют олово 0,02 н. раствором иода, титр которого установлен по стандартному раствору олова.

Специальные случаи анализа. При анализе руд сложного состава приходится вводить добавочные операции для устранения влияния элементов, сопутствующих олову.

Отделение вольфрама желатиной совместно с кремневой кислотой. При обработке анализируемого раствора желатиной вольфрам осаждается вместе с кремневой кислотой. В породах, бедных кремнеземом, часть вольфрама может остаться в растворе и при восстановлении его металлом окрасить раствор в интенсивно голубой цвет. В этом случае голубой раствор сливают, добавляют соляную кислоту из расчета конечной концентрации ее 1:3 и столько свежесажженной кремневой кислоты, чтобы осадок покрывал дно стакана слоем толщиной 1—2 мм. После этого добавляют 5 мл 1% раствора желатины и оставляют раствор с осадком отстаиваться на теплой плитке в течение 1 часа. Затем осадок отфильтровывают и промывают 5% раствором NH_4Cl подкисленным соляной кислотой. При кислотности раствора по соляной кислоте 1:8 (избыток соляной кислоты нейтрализуют аммиаком) восстанавливают олово, как обычно.

Свежесажженную кремневую кислоту готовят сплавлением 2—5 г кремнезема или толченого кварца с едкой щелочью в железном тигле. Слав выпечивают холодной водой и отфильтровывают вытяжку. Перед употреблением часть щелочного раствора нейтрализуют соляной кислотой и добавляют избыток ее до выделения осадка кремневой кислоты.

Отделение вольфрама аммиаком. Если вольфрам обнаружен по желтой окраске нерастворимого остатка после обработки азотной или плавиковой кислотой, к отфильтрованному остатку прибавляют концентрированный аммиак (до получения 5% раствора), 2—3 г NH_4NO_3 и нагревают. Вольфрам переходит в аммиачную вытяжку, которую отфильтровывают; фильтр промывают разбавленным раствором аммиака. Остаток, содержащий все олово,

сушат, сжигают в фарфоровом тигле, переносят в железный или никелевый тигель и сплавляют.

Отделение вольфрама сплавлением с пиросульфатом калия или натрия. Этот метод применяют при определении вольфрама и олова из одной навески. Остаток от предварительной обработки азотной или плавиковой кислотой сплавляют в фарфоровом тигле с 5—6 ч. пиросульфата калия или натрия. По охлаждению сплав растворяют в разбавленной соляной кислоте на холоду и сразу же прибавляют аммиак. Вольфрам переходит в раствор, а олово остается в остатке. Осадок отфильтровывают, промывают разбавленным раствором аммиака, сушат, озоляют в фарфоровом тигле, а затем сплавляют с едкими щелочами.

Пиросульфатный сплав можно растворить в насыщенном растворе карбоната аммония. Первый вариант мы считаем более удобным при больших нерастворимых остатках.

Отделение олова осаждением сероводородом при высоком содержании хрома, ванадия, ниобия и вольфрама). К полученному после обработки сплава водой щелочному раствору, содержащему все олово, прибавляют от 2 до 10 г винной кислоты, а затем соляной кислоты до нейтральной реакции. После этого прибавляют избыток концентрированной соляной кислоты из расчета 2 мл на 100 мл раствора и при нагревании насыщают раствор сероводородом в течение 40—50 мин.

Осадку сульфида олова дают отстояться в теплом месте 1—2 часа (нужно следить, чтобы сохранялся запах сероводорода), отфильтровывают его и промывают 2—3% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, подкисленным серной кислотой. После этого осадок смывают соляной кислотой (1:1) в стакан. Нагревают раствор под стеклом до растворения осадка и через тот же фильтр отфильтровывают в колбу для восстановления, промывают водой, подкисленной соляной кислотой, восстанавливают и титруют, как обычно.

Отделение олова от больших количеств арсенатов, нерастворимых в азотной кислоте (скородит). Мышьяк удаляют прокаливанием с серой или пиритом. Навеску или остаток после обработки азотной кислотой смешивают с 3—4 ч. серы (в порошок) или растирают в ступке с 2 ч. пирита. Смесь переносят в фарфоровый тигель, осторожно нагревают (под тягой) до воспламенения серы, оставляют горелку и по мере сгорания серы подогревают смесь. Остаток прокачивают при темнокрасном калении до прекращения выделения сернистого газа. Затем вторично смешивают остаток с 1,5 г серы, нагревают и прокачивают.

Прокаливая руду с пиритом, перемешивают смесь железной проволокой (проволоку очищают фильтровальной бумагой, которую бросают в тот же тигель) и еще раз обжигают до прекращения выделения сернистого газа. Остаток переносят в железный тигель, сплавляют и восстанавливают, как обычно.

Отделение олова от сурьмы и мышьяка металлическим железом. В раствор олова, содержащий 30—10 мг конц. HCl на каждые 100 мл раствора, вводят 15—20 г железной проволоки (спираль), нагревают до 50—60° и дают стоять 1—2 часа до полного обесцвечивания. Выделившиеся сурьму и мышьяк отфильтровывают через неплотный фильтр, на который насыпан слой порошка железа, восстановленного водородом. Осадок промывают соляной кислотой (1:3). При большом количестве сурьмы осадок может удержать часть олова. В этом случае осадок растворяют в соляной кислоте с прибавлением хлората калия, снова выделяют сурьму железом и объединяют фильтраты. В фильтрате олово восстанавливают и титруют, как обычно.

Определение олова в мышьяково-оловянных концентратах без удаления мышьяка [12, 27]. Восстанавливают олово никелем в серноокислой среде; мышьяк восстанавливается до трехвалентного и улетучивается при кипячении серноокислого раствора.

Отделение олова от фтора. Как показали наши опыты, содержание фтора до 2% не сказывается на определении олова. При более высоком содержании фтора олово, после перевода в раствор, отделяют от большей части фтора осаждением аммиаком вместе с гидроксидом железа. Восстановление и титрование олова проводят, как обычно; необходимо повторное восстановление, так как при первом восстановлении результаты оказываются иногда несколько пониженными.

Влияние фтора можно также устранить, связав его в комплексное соединение с алюминием. Для этого к серноокислому раствору олова, содержащему фтор, прибавляют 2 г металлического алюминия и оставляют на ночь на холоду. На следующий день довосстанавливают олово новой порцией алюминия.

Определение олова в присутствии титана. В случае высокого содержания титана синяя окраска при титровании раствором нода быстро исчезает из-за взаимодействия трехвалентного титана с нодом; поэтому титрование заканчивают, как только весь раствор окрасится в голубой цвет от капли нода. Отмечают показание бюретки и проверяют конечную точку добавлением 2—3 капель раствора нода. Восстановленный раствор приобретает красно-фиолетовую окраску; этот тон сохраняется и после окончания титрования. Удобнее поэтому предварительно отделить олово от большей части титана. Для этого щелочную вытяжку после выщелачивания сплава следует отфильтровать от нерастворимого остатка, в котором окажется основная масса титана. Так как часть его может перейти в вытяжку, титрование проводят с предосторожностями, указанными выше.¹

¹ Для концентратов с высоким содержанием титана и вольфрама, содержащих также ниобий, С. Ю. Файнберг [34] рекомендует после перевода олова в раствор отгонять его в виде SnBr_4 .

Ускоренные методы определения олова

Олово восстанавливают железом до двухвалентного. При этом примеси мышьяка, сурьмы, меди и др. восстанавливаются до металла и осаждаются на поверхности железа. При выделении осадка металлов его можно отфильтровать и раствор вторично восстановить. Предварительную обработку азотной кислотой можно исключить. В присутствии молибдена олово выделяют аммиаком. Метод применяется в двух вариантах [22].

Восстановление олова железной проволокой. Если вести восстановление олова при концентрации соляной кислоты 1 : 8, железную проволоку можно не удалять при титровании. По опыту лаборатории ВСЕГЕИ на титрование холостой пробы, без удаления железа из раствора, затрачивается не больше 0,05—0,10 мл 0,02 н. раствора иода. При восстановлении и титровании употребляют упрощенный затвор.

Подготовка раствора. Обжиг навески (0,5—3,0 г), сплавление и удаление кремневой кислоты с желатиной (в случае выпадения осадка при подкислении раствора) проводят, как указано выше (стр. 552). В присутствии молибдена из солянокислого раствора выделяют олово аммиаком совместно с гидроксидом железа. Осадок отфильтровывают, промывают 2—3% раствором NH_4Cl , содержащим аммиак, и растворяют в соляной кислоте.

Восстановление. В раствор (объем 200 мл), содержащий соляную кислоту (1 : 8), опускают 15—20 г железной проволоки (в виде спирали). Колбу закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями (рис. 4). В одно отверстие вставлена стеклянная трубка 1, которую в начале опыта поднимают так, чтобы она выступала на несколько сантиметров из-под пробки. На другой конец этой трубки надета голстостенная резиновая трубка 2 с прорезом (кляпан Бузенца), закрытая стеклянной палочкой. В другое отверстие пробки вставлена стеклянная палочка. Колбу нагревают до начала выделения водорода (примерно до 50—60°). Реакция идет при слабом нагревании. Раствор обезвечивается через 20—30 мин., после чего ведут восстановление еще 45 мин., заменяют стеклянную палочку воронкой, вводят в раствор иодид калия (из расчета 0,5 г на каждые 100 мл раствора) и доводят до кипения.

Рис. 4. Упрощенный затвор

1 — стеклянная трубка
2 — кляпан Бузенца

В присутствии мышьяка или сурьмы при восстановлении железом образуется черный осадок; его быстро отфильтровывают через фильтр, на который насыпан слой порошка железа, восстановленного водородом. Во время фильтрования и промывания не должна прекращаться реакция выделения водорода как на фильтре, так и в

фильтруемом растворе. Осадок промывают горячей соляной кислотой (1 : 3). Раствор довосстанавливают с новой железной спиралью не менее 30 мин., вводят раствор иодида калия и доводят до кипения. Затем колбу снимают с плитки, заменяют трубку с прорезом трубкой от аппарата Киппа и охлаждают возможно быстрее в токе углекислого газа (при этом стеклянную трубку, по которой проходит углекислый газ, опускают до поверхности раствора в колбе).

Титрование раствором иода. В холодный раствор через воронку вводят 5 мл 0,5% раствора крахмала, затем вставляют вместо воронки бюретку с оттянутым концом, наполненную 0,02 н. раствором иода, и титруют в токе углекислого газа до появления синей окраски.

Для установления титра 0,02 н. раствора иода восстанавливают стандартный раствор олова (стр. 548) железной проволокой в тех условиях, что и пробу.

Восстановление олова железным порошком на холоду (полумикрометод). Применением порошка железа, восстановленного водородом, можно достигнуть восстановления олова на холоду. Фильтрование раствора от избытка железа заменяется сливанием его с осадка. Олово титруют раствором иода из микробюретки. На холостую пробу, содержащую железный порошок, идет не более 0,04 мл 0,01 н. раствора иода.

Навеску 0,5—1,0 г обжигают, сплавляют, выщелачивают водой и переводят щелочной раствор в колбу емкостью 100 мл, после чего перемешивают и дают отстояться. Для определения берут в стакан 20 мл или, при малом содержании олова, 40 мл щелочного раствора. В последнем случае щелочную вытяжку выпаривают до объема 20 мл.

Выделение кремневой кислоты. 20 мл щелочного раствора нейтрализуют соляной кислотой (по лакмусу), прибавляют избыток кислоты (3 мл) и 2 мл свежеприготовленного 1% раствора желатин. В случае выпадения осадка или помутнения раствора ему дают отстояться при 60—70° до свертывания осадка и полного просветления. Далее отфильтровывают кремневую кислоту через маленький фильтр и промывают 2—3 раза горячей соляной кислотой (1 : 8). Общий объем не должен превышать 50 мл.

Восстановление. К солянокислому фильтрату прибавляют порошок железа, восстановленного водородом (из расчета 1 г железа на 25 мл раствора), и закрывают колбочку резиновой пробиркой с клапаном Буизена (рис. 5). Раствор оставляют стоять на холоду в течение 40 мин., изредка встряхивая колбочку.

Если при восстановлении выделится черный осадок (мышьяк, сурьма и др.), раствор нагревают до 50—60° и затем оставляют стоять на холоду в течение 40—50 мин. Если выделится заметный хлопьевидный осадок металлов, следует отфильтровать раствор



Рис. 5. Прибор для восстановления олова железным порошком.

через фильтр, на котором помещен слой порошка железа, а фильтр восстановить с новой порцией железного порошка и оттитровать в указанных ниже условиях. В присутствии больших количеств цветных металлов лучше после обжига обработать пробу азотной кислотой.

Титрование раствором иода. Пустую колбочку наполняют углекислым газом и вносят в нее восстановленный раствор олова (стараясь не переносить осадка). Небольшое количество железного порошка не мешает титрованию. Прибавляют 0,5 г КJ, 5 мл 1% раствора крахмала и титруют 0,01н. раствором иода из микробюретки.¹

Колбочку с железным порошком, с которого слит раствор, обмывают небольшой порцией соляной кислоты (1:8), сливают кислоту в оттитрованный раствор и дотитровывают раствором иода до появления синей окраски. Для отчетливого наблюдения конца титрования удобно освещать колбу снизу электрической лампой.

Для холостого опыта отмеривают 20 мл щелочной вытяжки холостой пробы, прибавляют те же реактивы и восстанавливают в тех же условиях, как пробу.

Титр раствора иода устанавливают одновременно с анализом проб. Для этого отмеривают 10 мл раствора Sn (содержащего 0,0001 г Sn в 1 мл) в коническую колбочку, прибавляют 10 мл щелочного раствора холостой пробы и проводят через все операции, прибавляя также и раствор желатинны. Восстанавливают тем же количеством порошка железа и в тех же условиях. Процентное содержание олова вычисляют, как указано на стр. 548, учитывая взятую аликвотную часть навески.

Реактивы

1. Железная проволока (спираль).
2. Порошок железа, восстановленного водородом: Ожиг железа восстановливают водородом при 500—500°.
3. Раствор олова. Перед употреблением стандартный раствор, содержащий 0,001 г Sn в 1 мл (стр. 548), разбавляют водой в десять раз, добавляя концентрированную соляную кислоту на расчета 100 мл на 1 л. Полученный раствор содержит 0,0001 г Sn в 1 мл.
4. Раствор иода — 0,01 н. Готовят перед употреблением соответствующим разбавлением 0,05 или 0,02 н. раствора иода, прибавляя на каждый литр раствора 40 г КJ.

¹ Удобно пользоваться бескрановыми микробюретками, предложенными П. М. Исаковым [8] и Е. А. Шиловым [23]. Нами предложено градуированную пипетку с делениями 0,01 мл соединить резиновой трубкой с шприцем емкостью не менее 10 см³. Предварительно шприц промывают водой для смачивания стенок и поршня. Оттянутый конец микробюретки смазывают воском с наружной стороны. Для заполнения микробюретки этот конец опускают в стакан с раствором иода и, постепенно выдвигая поршень, наполняют микробюретку. Титрование производят медленным вводом поршня в шприц. В случае образования линии капли на оттянутом конце микробюретки, ее нужно всосать обратно, выдвинув поршень.

² Качество железного порошка имеет решающее значение. Порошок должен быть тонкодисперсным. При обработке на холоду соляной кислотой (1:8) должен бурно выделяться водород; его выделение не должно прекращаться до растворения всего порошка.

2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА ФОСФОМОЛИБДАТНЫМ МЕТОДОМ (21)

Метод основан на восстановлении двувалентным оловом фосфомолибденовой кислоты до молибденовой сини (соединение пятивалентного молибдена неустановленного состава) и пригоден для руд, содержащих от тысячных долей до двух процентов олова. Молибденовую синь (в данных условиях) образуют также медь, титан и ниобий. Мышьяк и сурьма восстанавливаются до металла и при значительном содержании образуют темные коллоидные осадки, мешающие колориметрированию. Малые количества мышьяка и сурьмы не мешают определению олова. Вольфрам, ванадий, титан, ниобий и хром дают при восстановлении окрашенные растворы. Кремневую кислоту необходимо отделять. В присутствии меди или больших количества окисленного мышьяка (не удаляемого обжигом) проводят обработку азотной кислотой. Вольфрам удаляют совместно с кремневой кислотой при помощи желатины. Если в щелочной вытяжке присутствуют ванадий, титан, ниобий и хром, олово выделяют сероводородом.

Для повышения устойчивости окрашенного соединения молибденовой сини лучше всего применять метиловый спирт; окраска при этом сохраняется в течение 6—8 час. Менее устойчивые, но пригодные для колориметрической окраски получают с этиловым спиртом и эфиром; эти окраски сохраняются в течение 2—3 час.

Ход анализа. Навеску 0,5—1,0 г обжигают и обрабатывают азотной кислотой (стр. 552). В отсутствие меди и окисленного мышьяка обработку азотной кислотой не проводят. Остаток от обработки азотной кислотой или навеску переводят в раствор щелочной сланкой (стр. 516). Сплав выщелачивают водой, переносят щелочную вытяжку с осадком в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Щелочной раствор должен быть бесцветным. Если раствор окрашен коллоидным железом, его следует нагреть и профильтровать. Зеленую окраску марганца можно уничтожить добавлением 1—2 капель спирта.

Далее отбирают 20 мл раствора, подкисляют серной кислотой и испытывают перекисью водорода на титан и ванадий. Если окраска не появляется, приступают к выделению кремневой кислоты желатиной из другой аликвотной части щелочного раствора. В присутствии титана, ниобия, хрома или ванадия выделяют олово сероводородом из всей навески (стр. 554). При малом содержании олова лучше добавить перед осаждением несколько миллиграммов хлорида свинца в качестве коллектора. Промытый осадок сульфида олова растворяют в соляной кислоте (1:1) и переносят в мерную колбу емкостью 50 или 100 мл. Из этого раствора отмеривают для последующего восстановления 20 или 40 мл (в зависимости от содержания олова).

Восстановление проводят в конической колбе емкостью 150 мл, закрытой резиновой пробкой с тремя отверстиями (рис. 6). В одно из них вводят делительную воронку с краном, в другое — стеклянную трубку, доходящую до поверхности раствора (через нее пропускают углекислый газ), третье отверстие закрыто стеклянной палочкой. Прибавляют к раствору 1—2 г Pb (в плотных гранулах) и восстанавливают в токе углекислого газа в течение 40 мин. при слабом кипении, а затем охлаждают.

К охлажденному раствору прибавляют 15 мл фосфомолибдатного реактива (стр. 561), пропускают углекислый газ в течение 5 мин., добавляют 25 мл метилового спирта и держат раствор некоторое время под током углекислого газа; после этого сливают окрашенный раствор в цилиндр с притертой пробкой и разбавляют метиловым спиртом до 60 или 100 мл (в зависимости от интенсивности окраски пробы).

Приготовление холодной пробы

Едкую щелочь с добавкой цинка сплавляют в железном тигле, сплав выщелачивают водой и переносят раствор в осадок в мерную колбу емкостью 100 мл.

Приготовление окрашенного стандарта

Одновременно с пробой готовят стандарт. В прибор для восстановления отмеривают 10 мл стандартного раствора, содержащего в 1 мл 0,0001 г Sn, и прибавляют 10 мл щелочной вытяжки холодной пробы. Нейтрализуют соляной кислотой, прибавляют 2 мл раствора желатинны и при концентрации кислоты 1,8 восстанавливают в тех же условиях, что и пробу, после чего прибавляют 25 мл метилового спирта. Окрашенный раствор помещают в цилиндр с притертой пробкой и разбавляют до 100 мл метиловым спиртом.

1 мл спиртового окрашенного стандарта содержит 0,00001 г Sn.

Приготовление раствора для разбавления стандарта

20 мл щелочной вытяжки холодной пробы нейтрализуют и восстанавливают в тех же условиях, что и пробу, прибавляют раствор желатинны, фосфомолибдатный реактив и 25 мл метилового спирта, после чего переносят в цилиндр и разбавляют спиртом до 100 мл.

Колориметрирование можно производить визуальным или фотоколориметрическим путем. Интенсивность окраски молибденовой сини подчиняется закону Бера до концентраций олова $5 \cdot 10^{-5}$ г/мл.

Колориметрирование визуальным путем. Сравнение окрасок производят в пробирках с меткой на уровне 10 мл. В пробирку помещают 10 мл окрашенного раствора пробы; одновременно отмеривают из бюретки в такие же пробирки 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл окрашенного стандарта, доливают раствором для разбавления до метки 10 мл и перемешивают. Через 3—5 мин. сравнивают окраски, просматривая слой жидкости сверху вниз.



Рис. 6. Прибор для восстановления олова в токе углекислого газа

Если окраска пробы не подходит к указанным выше стандартам, берут промежуточные количества стандарта (например 1,5; 2,5 мл и т. д.), до тех пор пока не подберут окраску, совпадающую с пробой.

Если окраска испытуемого раствора интенсивнее окраски раствора, содержащего 5 мл стандарта (т. е. содержание олова выше $5 \cdot 10^{-5}$ г/мл), в пробирку отмеривают 5 мл испытуемого окрашенного раствора и доливают до 10 мл раствором для разбавления. При малых количествах олова (от тысячных долей до 0,02%) для восстановления вместо 20 мл берут 40 мл щелочной вытяжки и выпаривают до 20 мл. Более точные результаты получаются, если колориметрировать такие количества олова в объеме 50 мл (в высоких цилиндрах).

Колориметрировать можно при электрическом свете. Разница в интенсивности синей окраски четко видна на белом экране, освещенном электрической лампой.

Содержание олова вычисляют по формуле

$$\% \text{ Sn} = \frac{cTV_1K_1100}{V_2K_2a}$$

где c — объем окрашенного стандарта, взятого для получения окраски, совпадающей с пробой, мл;

T — титр окрашенного стандарта (1 мл стандарта в данном случае содержит 0,00001 г Sn);

V_1 — объем щелочного раствора после сплавления (обычно 100 мл);

V_2 — объем щелочного раствора, взятого для восстановления (обычно 20 или 40 мл);

A_1 — весь объем окрашенного раствора пробы, мл;

A_2 — объем окрашенного раствора пробы, взятого для определения (обычно 1,10 или 50 мл);

a — навеска, г

Колориметрирование с применением фотоколориметра. Определение производят при красном светофильтре. Градуировочный график строят по стандартным растворам олова на фоне холостой пробы для концентраций от $1 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ г Sn в 1 мл (при кювете 3 см). При более высоких концентрациях раствор пробы следует разбавлять с таким расчетом, чтобы содержание олова соответствовало указанному интервалу концентраций.

Реактивы¹

1 Фосфомолибдатный реактив. Получается смешиванием растворов молибденовой кислоты и фосфата натрия:

а) 2,5 г H_2MoO_4 растворяют в 50 мл 1 н. раствора NaOH и разбавляют до 100 мл 2 н. H_2SO_4 .

б) 0,44 г $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл воды.

Непосредственно перед употреблением смешивают 10 мл раствора а) с 8 мл раствора б) и разбавляют полученную смесь водой до 200 мл.

¹ При данном методе требуются особо чистые реактивы.

2. Стандартный раствор, содержащий 0,0001 г Sn в 1 мл (стр. 518).
3. Метиловый спирт.
4. Водный раствор желатины (свежеприготовленный и профильтрованный) — 1%.
5. Свежеосажденная кремневая кислота (стр. 553, 558).

3. ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

Весовой метод применяют обычно после разложения навески восстановлением в токе водорода с последующим растворением выделившегося металлического олова в соляной кислоте. Иногда олово переводят в раствор сплавлением с последующим осаждением его сероводородом из кислого раствора и превращением сульфида олова в двуокись путем прокалывания.

Весовому определению мешают металлы сероводородной группы, а также вольфрам. При высоком содержании кремневой кислоты (в бедных рудах) породе приходится обрабатывать плавниковой кислотой.

Необходимость полной очистки осадка олова от посторонних металлов делает весовой метод очень длительным. Кроме того, коллоидный осадок сульфида олова легко захватывает примеси и плохо отмывается. Источником ошибок может быть и летучесть частично образующегося хлорида олова. Поэтому объемное определение олова является не только более скорым, но и более точным методом. Достоинством весового метода является его наглядность, а также то, что в раствор не вводятся посторонние металлы. Поэтому этот метод применяют в тех случаях, когда необходимо определять все компоненты из одной навески, а также при единичных определениях.

Разложение навески восстановлением в токе водорода с последующей отгонкой олова в виде $SnCl_4$ применяют также при полном анализе богатых оловянных руд и касситерита.

Определение олова без отделения мешающих элементов

Обычно оловянные концентраты не содержат примесей, мешающих определению олова, — поэтому предварительную обработку руды до восстановления, как правило, не проводят.

Содержание олова в концентратах достигает 60—70%. Для уверенности в полном разложении двуокиси олова остаток после растворения металлического олова лучше восстановить вторично. Восстановление, в особенности при высоком содержании олова, следует вести при температуре не выше 600—650°, при более высокой температуре получают крупные корольки, медленно растворяющиеся в соляной кислоте. Растворение корольков олова в соляной кислоте можно производить при нагревании только до тех пор, пока имеется нерастворившееся олово, учитывая летучесть тетрахлорида олова, частично образующегося при окислении двувалентного олова кислородом воздуха.

Следует также обращать внимание на полноту отмывания осадка сульфида олова от ионов хлора (иначе возможны потери олова при последующем прокаливании).

Ход анализа. Восстановление в токе водорода. Навеску 0,3—0,4 г помещают в лодочку (предварительно прокаленную) так, чтобы верхняя четверть ее была не заполнена. Уплотняют поверхность шпателем, делают бороздки для лучшего проникновения водорода и помещают лодочку (или несколько одновременно) в кварцевую или фарфоровую трубку, которую вставляют в электрическую печь. Трубку закрывают резиновой пробкой, через которую проходит стеклянная трубочка, присоединенная к аппарату Киппа.¹ Другой конец трубки закрывают пробкой, через которую проходит отводная трубочка, снабженная зажимом. Зажим снимают и пропускают в течение 15—20 мин. на холоду ток водорода, чтобы полностью вытеснить из трубки воздух, после чего включают печь. При отсутствии электрической печи трубку с лодочками нагревают газовой горелкой или лампой Бартеля.

Олово восстанавливают при температуре 600—650°. Скорость пропускания водорода составляет 60—70 пузырьков в 1 мин. Восстановление продолжают от 1 до 1,5 час. После этого печь выключают, зажимают отводную резиновую трубочку зажимом и, не закрывая крана аппарата Киппа, дают системе охладиться в атмосфере водорода.

Растворение металлического олова. По охлаждении трубки лодочку вынимают, содержимое переносят возможно позднее в стакан и прибавляют 20—25 мл конц. HCl. При этом сейчас же начинается энергичная реакция растворения металлического олова. Когда реакция на холоду закончится, стакан нагревают на теплой плитке. В концентратах при восстановлении иногда получают крупные корольки олова, растворение которых требует длительного нагревания. Сейчас же после прекращения выделения пузырьков нагревание прекращают.

Лодочку с приставшими частицами олова нагревают отдельно в пробирке с концентрированной соляной кислотой и сливают раствор в стакан, где растворяется основная масса восстановленного олова; затем обрабатывают лодочку кипящей водой и воду также присоединяют к солянокислому раствору. Раствор разбавляют водой и отфильтровывают нерастворимый остаток через плотный фильтр. Остаток промывают водой, подкисленной соляной кислотой, затем водой до удаления хлор-иона. Если остаток значителен, его озоляют в фарфоровом тигле, вновь восстанавливают, растворяют в соляной кислоте, отфильтровывают и объединяют солянокислые фильтраты.

¹ Трубочку соединяют с аппаратом Киппа через склянки Тищенко, одна из которых заполнена перманганатом калия, а вторая — концентрированной серной кислотой. Аппарат Киппа заряжают цинком и серной кислотой.

Осаждение сероводородом и перевод олова в двуокись. Объединенные солянокислые фильтраты, при содержании соляной кислоты 5 : 100, насыщают сероводородом в течение 40 мин. Раствор с осадком сульфида отстаивают на теплой плитке (должен сохраняться запах сероводорода) и через 1—2 часа фильтруют через плотный фильтр (предварительно на фильтр помещают массу из фильтровальной бумаги, разваренной в соляной кислоте). Затем промывают 2—3% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, слабо подкисленным серной кислотой, до удаления хлор-иона. Осадок с фильтром переносят во взвешенный фарфоровый тигель, сушат, озоляют, прокачивают и взвешивают двуокись олова. Прокаленный осадок смачивают концентрированной азотной кислотой, осторожно высушивают и вновь сильно прокачивают до постоянного веса.

Переводный множитель SnO_2 в Sn равен 0,7877.

Определение олова с отделением мешающих элементов

При анализе руд разложению пробы восстановленном в большинстве случаев должно предшествовать отделение примесей. в основном оно производится теми же методами, что и при объемном определении.

Обжигом, кроме удаления молибдена и трехвалентного мышьяка, достигается также удаление серы, это особенно важно при наличии свинца Сульфид свинца при обработке азотной кислотой частично переходит в сульфат и остается в нерастворимом остатке вместе с касситеритом В дальнейшем свинец проходит все стадии анализа и может явиться причиной преувеличенных результатов для олова

Наибольшие трудности представляет удаление сурьмы обжигом и обработкой азотной кислотой она не отделяется Если осадок сульфида олова содержит сурьму, лучше озолить его, сплавить и закончить определение олова объемным методом, отделив сурьму металлическим железом Метод разделения сурьмы и олова обработкой сероводородом в присутствии щавелевой кислоты слишком сложен и может применяться только в случае необходимости определить оба металла из одной навески (стр 515).

Ход анализа. Для определения олова при небольшом его содержании (сотые доли процента) берется навеска 5 г, при более высоком содержании 2—3 г Предварительная подготовка складается из тех же операций, как при объемном анализе (стр. 551). Удаление кремневой кислоты производят обработкой платиновой кислотой в платиновых чашках (стр 552) К сухому остатку в платиновой чашке прибавляют 5—10 мл конц. HCl, нагревают, разбавляют водой и перенесут содержимое чашки (вместе с осадком) в стакан.

При содержании соляной кислоты 5 : 100 раствор насыщают сероводородом в течение 20—30 мин. Осадку дают отстояться на теплой плитке, фильтруют через плотный фильтр и промывают 2—3% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, слабо подкисленным серной кислотой Далее осадок сушат, озоляют и прокачивают в фарфоровом тигле. По охлаждению осадок смачивают водой, прибавляют около 10 мл HNO_3 и вываривают до 1—2 мл. Разбавляют раствор водой, фильтруют и промывают осадок водой, подкисленной азотной кислотой Осадок сушат, сжигают и прокачивают в том же тигле Затем восстанавливают остаток в токе водорода, растворяют олово, осаждают сероводородом и переводят в двуокись олова

Взвешенный осадок двуокиси олова проверяют на чистоту Для этого в тигель с осадком прибавляют азотную кислоту, выпаривают до небольшого объема, разбавляют водой, фильтруют и промывают Фильтр с осадком озоляют, прокачивают в том же тигле и взвешивают двуокись олова.

Специальные случаи анализа. Ход анализа меняется в присутствии вольфрама и мышьяка

Отделение вольфрама. Вольфрам отделяют предварительной обработкой породы азотной кислотой, затем аммиаком или сплавлением с бисульфатом калия (стр. 553). Если солянокислый раствор после восстановления водородом окрашен в голубой цвет, при осаждении олова сероводородом следует добавлять винную кислоту

Отделение мышьяка Если мышьяк не полностью удален при обжиге или обработке азотной кислотой, остаток обрабатывают серной кислотой и, не фильтруя, осаждают сероводородом. Осадок сульфидов прокалывают под тягой. Если мышьяк полностью не выгорает, смешивают остаток с серой, прокалывают (стр. 554), выпаривают с азотной кислотой и отфильтровывают. Полученный осадок озоляют и восстанавливают водородом.

IV. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ КАССИТЕРИТА

1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

При полном анализе касситерита (минерала или шлиха, содержащего большое количество олова) необходим предварительный спектральный анализ.

Содержание двуокиси олова в чистом минерале достигает 99% и выше. Обычными примесями касситерита являются соединения кремния, титана, циркония, вольфрама, ниобия, тантала, железа, алюминия и марганца. Если спектральный анализ показал присутствие металлов сероводородной группы, проводят предварительную обработку навески азотной кислотой. Азотнокислую вытяжку анализируют обычными методами.

Независимо от состава примесей, олово определяют из отдельной навески (0,3—0,4 г).

Трудность определения примесей в минерале заключается в том, что их сумма составляет небольшую часть по сравнению с общим количеством олова. Поэтому для определения примесей берут большую навеску, восстанавливают в токе водорода и удаляют основную массу олова выпариванием с соляной кислотой и бромом. Остаток растворяют в соляной кислоте, прибавляют раствор желатины, выделяют кремневую кислоту, отфильтровывают, прокалывают осадок и определяют содержание кремнезема выпариванием с плавиковой и серной кислотами.

Выделение кремневой кислоты растворением пиросульфатного сплава в винной кислоте, часто рекомендуемое в литературе, мы считаем менее надежным, так как в присутствии сульфатов щелочных металлов нельзя быть уверенным в полном отделении кремневой кислоты.

Далее раствор обрабатывают пиридином или аммиаком. Предпочтительно употреблять пиридин, так как он дает хорошо фильтрующийся осадок гидроокисей и обеспечивает полное отделение марганца, кальция и магния. Осадок гидроокисей присоединяют к остатку от кремневой кислоты. Объединенный осадок, содержащий

алюминий, титан, железо, цирконий, ниобий, тантал, возможно вольфрам и остаток олова, анализируют по схеме, описанной ниже.

Недостаток предлагаемой схемы анализа состоит в том, что вольфрам частично переходит в раствор, а частично осаждается с алюминием, ниобием и танталом. Поэтому надежнее определять вольфрам колориметрическим методом из отдельной навески (стр. 819). При значительном его содержании приходится проверять на вольфрам осадки $(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_5$ и Al_2O_3 .

2. СХЕМА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В КАССИТЕРИТЕ

Определение примесей производят, в основном, по схеме, предложенной Ю. Н. Книпович (см. вклейку в конце книги).

Разложение пробы и удаление олова

Навеску 2—5 г, в зависимости от количества примесей в минерале, разлагают восстановлением в токе водорода. Остаток растворяют при нагревании в концентрированной соляной кислоте, отфильтровывают нерастворившуюся часть, промывают подкисленной водой, озоляют, вторично восстанавливают и растворяют в концентрированной кислоте. К солянокислому раствору присоединяют первую солянокислую вытяжку и окисляют бромной водой до устойчивого красного окрашивания. Не отфильтровывая нерастворимого остатка, выпаривают раствор досуха. Выпаривание с соляной кислотой повторяют 2—3 раза (обычно после 2—3 выпариваний содержание олова в остатке не превышает 0,01—0,02 г).

При удалении тетрахлорида олова следует пользоваться чашками или широкими стаканами, так как скорость его улетучивания зависит в значительной мере от поверхности сосуда.

Определение кремнезема

Остаток после удаления олова смачивают концентрированной соляной кислотой, дают постоять, прибавляют 5 мл 1% раствора желатинны и разбавляют горячей водой. Нерастворимый остаток I прокаливают, взвешивают и удаляют кремнезем выпариванием с плавиковой и серной кислотами. По разности в весе определяют содержание кремнезема.

Отделение марганца, кальция и магния

Фильтрат I от кремневой кислоты обрабатывают пиридином. При отсутствии пиридина обработку производят аммиаком в присутствии метилового красного, осадок промывают 2—3 раза водой, содержащей нитрат аммония, растворяют в соляной кислоте и осаждают второй раз аммиаком.

Осаждение пиридином. Раствор нейтрализуют аммиаком до слабокислой реакции, добавляют хлорид аммония (из расчета 3 г на 100 мл раствора), нагревают до кипения, добавляют 20% раствор пиридина до заметного запаха и кроме того еще избыток в 15 мл. Снова нагревают до кипения и оставляют на водяной бане в течение 30—40 мин. до коагуляции осадка, который затем отфильтровывают. В фильтрате II остаются марганец, кальций и магний, которые определяют обычными методами.

Осадок гидроокисей озоляют в фарфоровом или кварцевом тигле (так как этот осадок содержит остаток олова) и присоединяют к остатку в платиновом тигле, полученному после удаления кремневой кислоты.

Отделение олова и железа

Осадок гидроокисей, содержащий алюминий, титан, железо, ниобий, тантал, цирконий, возможно вольфрам и остаток олова, сплавляют с пиросульфатом калия или растворяют в плавиковой и серной кислотах и удаляют фтор выпариванием с серной кислотой; затем растворяют в винной кислоте (1—2 г), насыщают раствор сероводородом, отфильтровывают сульфид олова и отбрасывают. Фильтрат III после отделения олова выпаривают примерно до 30 мл, нейтрализуют аммиаком и насыщают сероводородом. Осадок сульфида железа отфильтровывают, растворяют в соляной кислоте, окисляют железо азотной кислотой и осаждают в виде гидроокиси, прокаливают, взвешивают Fe_2O_3 или определяют железо колориметрическим методом.

При наличии примесей силикатов, содержащих марганец, последний может находиться в сульфидном осадке вместе с железом. В этих случаях в осадке сульфидов определяют марганец колориметрическим методом.

Выделение ниобия, тантала, титана и циркония

Фильтрат IV после отделения железа выпаривают до удаления сульфида аммония, прибавляют соляную кислоту (до концентрации 1 : 10) и на холоду действием избытка 6% раствора купферона отделивают ниобий, тантал, цирконий и титан от алюминия. После отстаивания отфильтровывают купфероновый осадок и промывают его 10% раствором HCl, содержащим немного купферона. Удобно фильтровать через фильтр, вложенный в воронку с платиновым конусом, при отсасывании. Осадок, содержащий ниобий, тантал, цирконий и титан, осторожно высушивают на воздушной бане (для этого купфероновый осадок с фильтром заворачивают в другой фильтр и помещают в платиновый тигель так, чтобы фильтр с осадком не касался дна тигля). После этого осадок озоляют и прокаливают.

Определение алюминия

Фильтрат V после отделения ниобия, тантала, циркония и титана купферомом нейтрализуют аммиаком, прибавляют таннин (стр. 715) и после отстаивания фильтруют. Осадок алюминия прокаливают и сплавляют с карбонатом натрия, водную вытяжку отфильтровывают, подкисляют соляной кислотой и осаждают аммиаком. Осадок гидроокиси алюминия отфильтровывают, прокаливают и взвешивают Al_2O_3 . Если руда содержит вольфрам, он может частично перейти в купфероновый фильтрат. Осадок алюминия проверяют на вольфрам колориметрическим методом.

Отделение и определение тантала и ниобия

Прокаленный купфероновый осадок обрабатывают плавиковой и серной кислотами и удаляют фтор выпариванием с серной кислотой. Затем прибавляют серную кислоту и выпаривают почти до суха. Для отделения ниобия и тантала сульфатный остаток обрабатывают 1% раствором таннина в 5% растворе HCl. После кипячения и отстаивания на теплой плитке осадок VI, содержащий ниобий и тантал, фильтруют и промывают тем же раствором таннина, разбавленным 2 ч. воды, прокаливают и взвешивают сумму пятиокисей ниобия и тантала.

При значительном содержании титана в пробе осадок суммы пятиокисей ниобия и тантала проверяют на титан. В случае присутствия вольфрама осадок испытывают на вольфрам колориметрическим методом.

Определение циркония и титана

Фильтрат VI от суммы пятиокисей ниобия и тантала нейтрализуют аммиаком до слабокислой реакции, добавляют ацетат аммония и таннин, нагревают, дают отстояться (лучше оставить на ночь) и отфильтровывают осадок циркония и титана. Прокаливают и взвешивают сумму $ZrO_2 + TiO_2$. Сумму двуокисей циркония и титана сплавляют с пиросульфатом калия, растворяют сплав в серной кислоте, разбавляют водой и колориметрируют титан с перекисью водорода. После сравнения с величиной суммы $ZrO_2 + TiO_2$ либо осаждают в малом объеме (~ 25 мл) цирконий в виде фосфата или фениларсенага (стр. 770), либо определяют его колориметрическим способом.

V. ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ОЛОВЯННЫХ РУД

Для фазового анализа оловянных руд применяются различные методы.

По методу Хирша [1] станнин растворяют в царской водке. Олово выделяют аммиаком вместе с гидроокисью железа, затем

осаждают его сероводородом и после озоления и сплавления осадка определяют объемным путем. Метод этот крайне громоздок.

Метод В. В. Доливо-Добровольского и Ю. В. Клименко [7] основан на растворении станина кипячением навески руды с соляной кислотой в присутствии окислителей с последующим объемным определением олова.

Проведенное нами исследование этого метода показало, что его можно применять в том случае, если вести кипячение с соляной кислотой и окислителем в колбах с обратным холодильником, так как без этой предосторожности наблюдаются заметные потери олова.

Как показали работа Ю. Н. Книпович [10] и наши позднейшие исследования, в зонах окисления сульфидных руд нередко наблюдаются коллоидные окисленные соединения олова, легко растворимые в кислотах. Содержание таких растворимых форм олова в рудах может достигать нескольких процентов. В большинстве случаев эти формы не поддаются определению оптическими методами. При фазовом анализе упомянутым выше методом все растворимые формы будут отнесены к сульфидному олову.

Нами предложен [36] метод фазового анализа, позволяющий определять отдельно содержание касситерита, станина и окисленных коллоидных соединений олова. Метод основан на обработке руды серной кислотой различных концентраций. Разбавленная серная кислота (1:3) извлекает коллоидные соединения олова, а станин растворяется только при нагревании с концентрированной серной кислотой; касситерит определяют из нерастворимого остатка после обработки руды концентрированной серной кислотой.

Содержавшиеся в руде цветные металлы при обработке кислотами также переходят в раствор. Молибден и большая часть меди отделяются при осаждении олова аммиаком (совместно с железом). Оставшаяся часть меди, а также мышьяк, сурьма и другие металлы осаждаются металлическим железом при последующем восстановлении олова.

Следует отметить, что все приведенные выше методы дают преувеличенные результаты для растворимых форм олова, если руда содержит «деревянистое» олово, так как последнее отчасти растворяется в кислотах. То же относится к землястым формам вторичного касситерита.

Ниже приводится ход анализа предложенным нами методом. Определение можно выполнить либо из одной навески, либо определять в одной навеске содержание легкорастворимых коллоидных соединений олова, в другой — сумму коллоидных соединений и станина, а в нерастворимом остатке — касситерит.

Определение содержания легкорастворимых коллоидных соединений олова

Навеску 0,5—2,0 г помещают в стакан, прибавляют 30—40 мл H_2SO_4 (1 : 3), накрывают стакан часовым стеклом и нагревают в течение 1 часа при слабом кипении, сохраняя постоянный объем раствора. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают. К фильтрату приливают раствор перманганата калия до розовой окраски для окисления железа и сейчас же осаждают аммиаком олово вместе с другими гидроокисями. Если в руде мало железа, добавляют 2 мл 25% раствора $FeCl_3$. После отстаивания раствор пропускают через быстро фильтрующий фильтр, а осадок промывают 2—3% раствором NH_4Cl , содержащим аммиак. Осадок смывают с фильтра обратно в стакан, растворяют в соляной кислоте и переносят раствор в колбу для восстановления. Приставшие к фильтру частицы осадка растворяют в разбавленной соляной кислоте. Раствор нейтрализуют аммиаком до появления мути, муть растворяют в соляной кислоте, добавляют соляную кислоту до концентраций 1 : 8 и восстанавливают олово железом, как указано выше (стр. 556).

Определение содержания станнина¹

Навеску 0,5—2,0 г нагревают с 20 мл конц. H_2SO_4 в течение 1 часа при температуре выделения паров серной кислоты. Раствор охлаждают и осторожно вливают в стакан, содержащий 50—70 мл воды; туда же тщательно переносят нерастворимый остаток. Далее окисляют раствор перманганатом калия и осаждают гидроокиси аммиаком, если надо с добавкой хлорного железа. Отфильтрованный и промытый осадок растворяют в соляной кислоте. Нерастворимый остаток, содержащий касситерит, отфильтровывают через небольшой плотный фильтр, промывают сначала соляной кислотой, а затем водой. Оба фильтра сохраняют. В фильтрате восстанавливают и определяют олово.

При этой обработке в раствор переходят все растворимые соединения олова (сульфиды и коллоидные окисленные соединения). Для определения станнина из полученной величины процентного содержания олова вычитают содержание олова, извлеченного разбавленной серной кислотой (1 : 3).

Если все три формы олова определяются из одной навески, начинают с определения содержания коллоидных соединений олова обработкой серной кислотой (1 : 3). Нерастворимый остаток смывают с фильтра обратно в стакан, фильтр с приставшими частицами осторожно озоляют и золу присоединяют к основному осадку. Раствор выпаривают досуха, остаток обрабатывают концентрированной серной кислотой. Если раствор чернеет (от органического вещества

¹ Со станнином частично переходят в раствор некоторые формы вторичного касситерита.

фильтра), его окисляют на холоду перманганатом калия до розовой окраски. После этого определяют станин.

Определение содержания касситерита

Касситерит определяют из нерастворимого остатка после обработки концентрированной серной кислотой. Фильтр после растворения осадка гидроокисей и фильтр, содержащий остаток, нерастворимый в соляной кислоте, сушат и озоляют. Остаток сплавляют и определяют олово объемным методом.

Если для восстановления олова применяют не железо, а свинец или алюминий, то для отделения цветных металлов, переходящих в кислотную вытяжку, приходится вводить дополнительную операцию — выделение их в осадок в виде металлов при помощи железа (стр. 555).

ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И. П., Лисицын В. И. Определение олова химическим путем в полевых и лабораторных условиях. Госгеолиздат, 1942.
2. Бетехтин А. Г. Станин. Сборник «Минералы СССР». Изд. АН СССР, 1940.
3. Бойко В. К. Бюллетень ВИМС, № 9, 13 (1948).
4. Борнеман-Старынкевич И. Д. ДАН СССР, XXIV, № 4, 355 (1939).
5. Быкова В. С. Зав. лаб., IX, 1193 (1940).
6. Григорьев И. Ф., Доломанова Е. И. Станин и продукты его изменения. Труды Минералогического музея АН СССР, вып. 4 (1952).
7. Долюпо-Добровольский В. В., Клименко Ю. В. Рациональный анализ руд. Металлургиздат, 1947.
8. Исаков П. М. ЖОХ, XVI, № 12, 1975 (1946).
9. Карабаш А. Г. Зав. лаб., VI, 366 (1937).
10. Книпович Ю. Н. Записки Всероссийского минералогического общества, XXV, 145 (1946).
11. Кузнецов В. И. Зав. лаб., XI, 743 (1946).
12. Лисицын В. И. Бюллетень ВИМС, № 1, 16 (1947).
13. Лурье Ю. Ю., Троицкая М. И. Зав. лаб., V, 809 (1936); VI, 153 (1937).
14. Назаренко В. А., Шварцбург Л. Е., Соффеинман И. А. Зав. лаб., № 4, 387 (1949).
15. Покровская Т. Л. Зав. лаб., XI, 363 (1945).
16. Попов М. А. Полевые методы химического анализа. Госгеолиздат 1950, стр. 112.
17. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. ОНТИ, 1936.
18. Тананаев Н. А., Лоцманова М. И. Ж. анал. хим., 1, 206 (1946).
19. Фалесв П. В. Зав. лаб., № 12, 1422 (1948).
20. Файнберг С. Ю., Кедрова Ю. К. Зав. лаб., № 5, 624 (1950).
21. Чуенко Л. И. Бюллетень ВИМС, № 4, 1 (1952).
22. Чуенко Л. И. Бюллетень ВИМС, № 1, 18 (1953).
23. Шидов Е. А. Зав. лаб., XI, 1 (1945).
24. Щербов Д. П. Бюллетень ВИМС, № 1—2, 24 (1951).
25. Clarke F. W. Chem. News, 21, 124 (1870).
26. Clarke F. W. Analyst, 56, 171 (1931).
27. Kallmann S. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 166 (1943).

АЛЮМИНИЙ И ЕГО РУДЫ

Алюминий принадлежит к наиболее распространенным элементам земной коры и входит в состав большинства пород. Методы определения алюминия в разных видах минерального сырья разбираются в соответствующих разделах (определение алюминия в силикатных породах см. раздел «Силикаты», методы прямого определения малых количеств алюминия см. разделы «Железо и его руды» и «Фосфаты»). В настоящем разделе мы касаемся методов анализа труднорастворимых безводных окислов алюминия и алюмосиликатов, а также пород, содержащих гидратированные окислы алюминия (бокситы).

I. АНАЛИЗ БОКСИТОВ

I. АНАЛИЗ БОКСИТОВ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ХРОМА

Бокситы представляют собой породы, основными минералами которых являются гидратированные окислы алюминия. К последним относятся *диаспор* (моногидрат состава $Al_2O_3 \cdot H_2O$) и его полиморфная модификация *бемит* и тригидрат — *гидраргилит* или *сибсцит*. В зависимости от степени гидратированности окисла алюминия различают и типы бокситовых пород — моногидратные, тригидратные и бокситы смешанного характера. Содержание окиси алюминия в бокситовых породах колеблется в широких пределах — от 36% в бедных породах до 80% в богатых.

Обычным спутником алюминиевых минералов в бокситах являются окислы железа — чаще в форме гидратов (гетит $Fe_2O_3 \cdot H_2O$), а иногда и безводные (гематит Fe_2O_3). Содержание Fe_2O_3 в различного типа бокситах колеблется в еще более широких пределах — от долей процента до 30—36%.

Бокситы всегда содержат силикаты (каолинит, хлориты, аллофан, галлуазит и т. д.), которые являются с технологической точки зрения вредными компонентами. Содержание кремнезема колеблется от долей процента в высокосортных бокситах до десятков процентов в низкосортных. Содержание двуокиси титана достигает в отдельных случаях 4—5% (преимущественно в форме рутила). Иногда бокситы содержат значительные количества кальция; чаще, однако, содержание кальция мало. Вода входит в состав породы как в качестве конституционной (10—30%), так и гигроскопической. Бокситы некоторых месторождений содержат значительные количества хрома.

В соответствии с указанными особенностями состава бокситовых пород основными компонентами, подлежащими аналитическому определению, не считая гигроскопической и конституционной воды, являются: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , CaO .

Наряду с перечисленными основными составляющими, бокситы содержат ряд аксессуарных минералов в незначительных и очень малых количествах. К ним относятся пирит, фосфаты (вероятно железа), циркон, ряд силикатов, содержащих щелочи (слюды, полевые шпаты), кианит, ставролит и т. д. В связи с этим полный анализ бокситовой породы включает ряд элементов, не вошедших в приведенный выше перечень: серу, фосфор, марганец, магний, щелочные металлы и т. д.

С аналитической точки зрения существенно отношение алюминиевых минералов бокситовых пород к кислотам: в то время как моногидраты окиси алюминия трудно поддаются действию кислот, тригидраты растворяются в кислотах значительно легче. С этим связан выбор метода разложения породы.

Схема технического анализа боксита

Основная навеска служит для определения кремнезема, окиси алюминия, железа и титана.

Если боксит принадлежит к типу гидратов, разлагаемых кислотами (глинозем породы представлен тригидратным минералом), навеску (порядка 1 г) разлагают кислотной смесью и отделяют остаток, не растворимый в кислотах. Часто остаток условно принимают за кремнезем. Однако правильнее устанавливать содержание кремнезема по разности веса осадка до и после обработки его плавиковой и серной кислотами. Остаток после обработки плавиковой кислотой целесообразно перевести в раствор и присоединить к основному раствору.

Если боксит принадлежит к типу трудно разлагаемых кислотами, основную навеску лучше сплавить и выделить кремневую кислоту после разложения сплава.

В обоих случаях полученный раствор, заключающий все компоненты породы, кроме кремнезема, собирают в мерную колбу и из аликвотных частей раствора производят определение суммы полоторных окислов, окиси железа и окиси титана. Сопоставление этих данных позволяет установить по разности содержание окиси алюминия.

Из особых навесок производят определения окиси кальция, серы и фосфора. Кальций можно определить также из фильтрата после отделения полоторных окислов, особенно если содержание его достаточно велико.

Из отдельной навески определяют и величину потери при прокаливании, в которую входят вода, двуокись углерода (если имеются карбонаты) и органические вещества, а также сера пирита.

Следует подчеркнуть, что расчет анализа производится в процентах к навеске, высушенной при 120—130°.¹

¹ В соответствии с ГОСТ 992—51.

Определение гигроскопической воды

Определение производится либо высушиванием большой навески (150—200 г) при 120—130° до постоянного веса, причем для дальнейшего анализа берутся навески высушенного материала, либо высушиванием в тех же условиях небольшой навески (1 г) в бюксе до постоянного веса. В последнем случае проба для определения влажности должна отбираться одновременно с навесками для других определений.

Если влажность определена из отдельной навески, а другие определения сделаны из воздушно-сухого материала, то для пересчета результатов анализа на высушенную навеску необходимо умножить найденные цифры на дробь $\frac{100}{100 - \% \text{ влажности}}$.

Разложение навески кислотами и определение кремнезема¹

Навеску тонкоизмельченной породы (высушенной предварительно при 120—130° или воздушно-сухой) помещают в фарфоровую чашку диаметром 12 см или в стакан емкостью 200—250 мл, покрывают часовым стеклом и приливают 60 мл смеси кислот.² Чашку (стакан) помещают на песчаную баню или электрическую плитку и медленно выпаривают раствор до объема около 5 мл. Обильное выделение паров серной кислоты должно продолжаться не менее 15—20 мин.

При этом необходимо следить, чтобы пленки сульфатов смачивались жидкостью и не высыхали по краям, так как последующий перенос в раствор высохших солей был бы затруднен. Рекомендованное иногда выпаривание лишь до появления паров серной кислоты или выдерживание при температуре выделения паров в течение 5 мин. не обеспечивает, по опыту лаборатории ВСЕГЕИ, полного разложения породы; поэтому мы считаем минимальным сроком выдерживания 15 мин. при обильном выделении паров серной кислоты.

Далее чашку (стакан) с раствором охлаждают и приливают сразу, одной порцией, 100—150 мл холодной воды; если порода содержит много кальция,³ количество воды увеличивают до 200—250 мл. Раствор перемешивают и нагревают на плитке в течение часа, следя за тем, чтобы температура не превышала 80—90° и чтобы сульфаты полностью растворились.

¹ Рекомендуемый вариант методики разложения навески и определения кремнезема разработан и проверен на практике в лаборатории ВСЕГЕИ. От методики ГОСТ 992—51 он отличается несколько иным составом смеси кислот и продолжительностью выпаривания с серной кислотой.

² Смесь кислот готовится следующим образом. К 1 л воды при перемешивании осторожно приливают 450 мл H₂SO₄ (уд. вес 1,84); после охлаждения раствора к нему прибавляют 535 мл HCl (уд. вес 1,19) и 45 мл HNO₃ (уд. вес 1,4).

³ Так как кальций встречается почти исключительно в виде карбоната, то указанием на его присутствие является выделение углекислого газа при обработке пробы соляной кислотой.

Горячий раствор пропускают через фильтр диаметром 11 см (белая лента) и собирают фильтрат в мерную колбу емкостью 500 мл. Фильтр с осадком промывают горячей водой, а после высушивания помещают во взвешенный тигель; фильтр озолоют и прокаливают осадок при температуре не ниже 900° до постоянного веса. Рассчитывают процент нерастворимого остатка, который иногда принимают за процент кремнезема (при правильно проведенной операции разложения для бокситов гидраргилитового типа ошибка будет невелика).

Однако правильнее сжигать фильтр с осадком в платиновом тигле и после прокаливания и взвешивания обрабатывать осадок несколькими каплями серной кислоты (1:1) и 5—7 мл HF. Осторожным нагреванием удаляют кислоты, прокаливают тигель с остатком и взвешивают, рассчитывая содержание кремнезема по разности весов до и после обработки плавиковой кислотой. Остаток окислов в тигле после обработки плавиковой кислотой сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия, растворяют сплав в воде, подкисленной серной кислотой, и присоединяют полученный раствор к основному фильтрату.

Разложение навески сплавлением и определение кремнезема ¹

Разложение сплавлением применяется при анализе бокситов диаспорового типа, весьма трудно поддающихся действию кислот.

Навеску 1 г тонкоизмельченной породы помещают в платиновый тигель, перемешивают с 15-кратным количеством пиросульфата калия и сплавляют на горелке или в муфельной печи вначале при возможно более низкой температуре. Под конец температуру поднимают до красного каления (~800°) и при этой температуре выдерживают до получения прозрачного сплава (стр. 582). Затем тигель переносят в фарфоровую чашку и при нагревании растворяют сплав в смеси 50 мл воды и 30 мл H₂SO₄ (1:1). Когда сплав отстанет от стенок, тигель вынимают и обмывают водой. Раствор выпаривают на горячей плитке или песчаной бане до выделения густых паров серной кислоты, выдерживая при этой температуре в течение 10 мин. Затем чашку с раствором охлаждают и дальнейший анализ ведут так же, как при разложении навески кислотами.

Определение суммы окислов (Al₂O₃ + Fe₂O₃ + TiO₂) ²

Остаток после определения кремнезема сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия. Сплав растворяют в воде, подкисленной несколькими каплями разбавленной серной кислоты, и присоединяют к основному раствору; последний разбавляют водой до определенного объема и тщательно перемешивают.

Пипеткой переносят 100 мл раствора в стакан емкостью 250—300 мл, прибавляют несколько капель азотной кислоты, 5 капель

¹ В соответствии с ГОСТ 992-51.

² То же.

раствора метилового красного¹ и нагревают до кипения. Далее з горячий раствор прибавляют 10% раствор NH_4OH до перехода розовой окраски в оранжевую и добавляют еще несколько капель осадителя. Смесь нагревают до кипения, дают недолго отстояться, фильтруют осадок и промывают горячим 2% раствором NH_4NO_3 . Если боксит содержит кальций, осадок гидроокисей необходимо пересадить;² для этого надо растворить осадок в разбавленной соляной кислоте и после непродолжительного нагревания обработать аммиаком³ так же, как в первый раз. Осадок отфильтровывают через тот же фильтр и промывают 2% раствором NH_4NO_3 .

Влажный фильтр с промытым осадком подсушивают в термостате, помещают во взвешенный фарфоровый тигель, озоляют и прокалывают осадок при высокой температуре (не менее 1000° , лучше 1200°) в течение 60 мин. в первый раз и в течение 10—15 мин. во второй раз. Осадок, прокаленный при температуре ниже 1200° , гидроокислен, что необходимо учитывать при взвешивании.

Объемное определение алюминия в бокситах⁴

Объемный оксихинолиновый метод определения алюминия описан ниже (стр. 583). При анализе бокситов применяется несколько иная подготовка раствора для осаждения алюминия оксихинолином: навеску боксита сплавляют с едкой щелочью и сплав выщелачивают водой. После двукратного сплавления весь алюминий переходит в водную вытяжку, а железо и титан остаются в осадке. Этот метод можно применять и при анализе силикатных пород.

Навеску боксита 0,5 г помещают в железный или никелевый тигель, прибавляют 5—7 г плавленого NaOH и, постепенно повышая температуру, сплавляют до получения однородной массы. Затем сплаву дают растечься тонким слоем по стенкам тигля и охлаждают. Тигель со сплавом помещают в стакан и выщелачивают холодной водой. После разложения сплава вынимают тигель, обмывают его горячей водой и кипятят раствор с осадком. Далее раствор отфильтровывают в мерную колбу емкостью 250 мл, а осадок озоляют и снова сплавляют. После повторного выщелачивания раствор отфильтровывают в ту же колбу, а осадок отбрасывают. Раствор разбавляют водой до 250 мл и перемешивают. Часть раствора отфильтровывают через сухой фильтр в сухую посуду; в аликвотной части раствора (50—100 мл) осаждают и определяют алюминий так же, как при анализе корунда.

¹ 0,1% спиртовой раствор. При высоком содержании железа лучше пользоваться 0,5% раствором бромтимолового синего, дающего более резкий переход окраски.

² По ГОСТ 992—51 пересаджение применяют только для бокситов анасинобемитового типа. Температура прокалывания 1100° .

³ Аммиак не должен содержать карбонатов, для чего рекомендуется применять его свежеперегнанным.

⁴ Проверка метода выполнена Е. Н. Барановой.

Определение окиси железа

Для определения железа берется аликвотная порция основного раствора в 100 мл. Если содержание железа значительно, оно определяется объемным хроматометрическим методом после восстановления хлоридом олова или металлическим висмутом. Оба варианта объемного определения описаны в разделе «Железо и его руды».

Если содержание железа не превышает 10%, можно определять его колориметрическим методом по окраске комплексного соединения трехвалентного железа с сульфосалициловой кислотой (стр. 347).

Для определения железа в бокситах днаспорного типа отбирают пипеткой 100 мл фильтрата после выделения кремневой кислоты и осаждают аммиаком¹ сумму гидроокисей. Осадок промывают 0,5% раствором NH₄Cl, растворяют в горячей разбавленной соляной кислоте (1:1) и определяют железо объемным методом.

Определение титана

Титан определяют в аликвотной части раствора после отделения кремневой кислоты.

Определение производят колориметрическим методом с применением колориметра или фотоколориметра (стр. 753). При отсутствии колориметра² берут два одинаковых по размеру и цвету стекла цилиндра емкостью 100 мл с притертыми пробками. Один из цилиндров наполняют до 50 мл анализируемым раствором, во второй вливают 50 мл 5% H₂SO₄. Далее в оба цилиндра добавляют по 2 мл H₃PO₄ (уд. вес 1,7), по 2 мл 3% раствора H₂O₂ и перемешивают. Во второй цилиндр для сравнения приливают из микробюретки стандартный раствор соли титана до уравнивания окраски обоих растворов.

Содержание двуокиси титана вычисляют по формуле

$$\% \text{TiO}_2 = \frac{VT_{500} \cdot 100}{a_{50}} = \frac{VT_{1000}}{a}$$

где V — объем стандартного раствора соли титана, мл;
 T — цвет стандартного раствора по TiO₂;
 a — навеска (основная), г;

Реактивы

- 1 Фосфорная кислота — уд. вес 1,7.
- 2 Перекись водорода — 3% водный раствор.
- 3 Стандартный раствор титана (стр. 755).

¹ Операция осаждения суммы гидроокисей аммиаком проводится для отделения от платины, введенной при сплавлении навески в платиновом тигле.

² В соответствии с ГОСТ 992—51.

Определение закиси железа

Навеску боксита 0,5—1,0 г помещают в плоскодонную колбу, приливают 10—20 мл свежепрокипяченной воды и пропускают ток углекислого газа. Затем прибавляют 20 мл конц. HCl и одновременно 3—4 г NH₄F или 3—5 мл HF. Содержимое колбы нагревают и при слабом кипении пропускают углекислый газ до полного разложения пробы, следя, однако, за тем, чтобы количество жидкости в колбе не уменьшилось (вследствие испарения) больше, чем на половину.

После разложения пробы раствор охлаждают до комнатной температуры, продолжая пропускать углекислый газ. Затем приливают в колбу 100—150 мл свежепрокипяченной воды и 25 мл насыщенного раствора H₂VO₃, прибавляют смесь фосфорной и серной кислот и титруют двувалентное железо бихроматом калия в присутствии азобензидина (стр. 303).

Определение окиси кальция

Для определения окиси кальция может быть использован фильтрат после отделения аммиаком гидроокисей алюминия, железа и титана.

При малом содержании кальция в боксите определение ведут из отдельной навески. После разложения навески соляной кислотой, не отделяя нерастворимого остатка, производят осаждение аммиаком суммы гидроокисей. В полученном фильтрате осаждают кальций оксалатом аммония и далее определяют его содержание объемным или весовым методом (стр. 92).

Поскольку в бокситовых породах кальций содержится преимущественно в форме кальцита и лишь небольшая часть его может принадлежать к силикатам, неразлагаемым кислотами, практически можно ограничиться определением «карбонатного» кальция. Лаборатория ВСЕГЕИ применяет для ускоренного определения карбонатного кальция метод, проверенный на большом аналитическом материале и дающий достаточно точные результаты. По этому методу кальций определяют из отдельной навески, разлагаемой соляной кислотой. Не отделяя нерастворимого остатка, вводят избыток щавелевой кислоты, комплексно связывающей алюминий, железо и титан. Далее, нейтрализуя раствор аммиаком, осаждают оксалат кальция. Определение ведут следующим образом.

Навеску породы 0,5—1,0 г помещают в стакан емкостью 250—300 мл, смачивают водой, приливают 10—15 мл конц. HCl и нагревают. После разложения навески раствор выпаривают до небольшого объема, разбавляют горячей водой до 70—100 мл, нагревают до кипения, приливают 25 мл горячего насыщенного раствора оксалата аммония и 50 мл горячего насыщенного раствора щавелевой кислоты. Горячий раствор нейтрализуют аммиаком (из бюретки) в присутствии метилового оранжевого (в окрашенных растворах — ме-

тилового красного) при сильном помешивании стеклянной палочкой. При появлении осадка прибавление аммиака прекращают, продолжая энергично перемешивать раствор в течение 1—2 мин. Затем вновь прибавляют аммиак по каплям при помешивании до перехода окраски раствора в желтую.

Стакан с осадком оставляют стоять в течение 20 мин. без нагревания. Затем осадок быстро отфильтровывают и промывают 2% раствором NH_4OH , каждый раз давая полностью стекать промывной жидкости. Количество промывных вод обычно не превышает 100 мл. Осадок с фильтра смывают водой в стакан, в котором велось осаждение, и промывают фильтр горячей разбавленной серной кислотой. К осадку и промывной жидкости прибавляют серную кислоту (из расчета 10 мл конц. H_2SO_4 на каждые 100 мл раствора), нагревают до 70—80° и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 до слабозеленой окраски, не исчезающей в течение 2 мин.

Определение потери при прокаливании

Для определения потери при прокаливании навеска 1 г помещается во взвешенный фарфоровый тигель и осторожно нагревается на слабом огне с постепенным повышением температуры до 1000°. Достаточно 30—45 мин. прокаливания. После взвешивания необходимо повторить прокаливание при высокой температуре в течение 15 мин. до постоянного веса.

Если для определения потери при прокаливании была взята навеска воздушно-сухой породы, результаты пересчитывают на навеску, высушенную при 120°.

Определение содержания прочих компонентов

Определение окиси магния производится в фильтрате после выделения кальция. Магний определяют весовым методом в виде фосфата (стр. 95).

Определение марганца производится в растворе после отделения кремневой кислоты колориметрическим методом (стр. 367).

Определение щелочных металлов производится из отдельной навески, разложенной спеканием с карбонатом кальция и хлоридом аммония (стр. 102).

Определение серы производится из отдельной навески, разложенной сплавлением или спеканием (стр. 177).

2. АНАЛИЗ БОКСИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ХРОМ

При высоком содержании хрома обычный ход анализа бокситов становится непригодным. При кислотном методе разложения хромсодержащие минералы бокситовых пород обычно разлагаются полностью, но при длительном выпаривании с серной кислотой хром

дает труднорастворимые основные сульфаты, попадающие в осадок кремневой кислоты и искажающие результаты анализа. Выделение полуторных окислов также усложняется в присутствии больших количеств хрома.

По опыту лаборатории ВСЕГЕИ наиболее удобным является удаление хрома из раствора в виде хлористого хромилла. Хром определяют из отдельной навески, разложившей сплавлением с едкой щелочью и окислителем или спеканием со смесью соды и окиси магния. Ниже приводятся две схемы анализа, разработанные нами [36] для бокситов с большим и малым содержанием хрома.

Анализ бокситов с большим содержанием хрома

Разложение пробы и удаление хрома. Навеску боксита разлагают смесью кислот и выпаривают до появления густых паров серной кислоты. Остаток охлаждают, приливают к нему 5 мл конц. H_2SO_4 , 10 мл $HClO_4$ (уд. вес. 1,54) и удаляют хром в виде хлористого хромилла (стр. 397). Осадок отфильтровывают и определяют кремнезём. Фильтрат переносят в мерную колбу емкостью 500 мл и разбавляют водой до метки.

Определение суммы полуторных окислов. Определение производят из аликвотной части раствора объемом 100 мл. К раствору добавляют 10 мл HCl (1 : 1) и далее ведут обычный анализ боксита.

Следует внести поправку на содержание хрома, оставшегося после отгонки хлористого хромилла. Для этого прокаленный осадок сплавляют с содой и селитрой в платиновом тигле или же переносят осадок в железный тигель и сплавляют его с едкой щелочью и окислителем. Сплав выщелачивают водой, отфильтровывают нерастворимый остаток, а в водной вытяжке определяют хромат колориметрическим методом.

Определение железа. Определение можно произвести из аликвотной части фильтрата после выделения кремневой кислоты. В этом случае необходимо предварительно осадить аммиаком сумму полуторных окислов, затем растворить осадок в соляной кислоте, восстановить и титровать железо, как обычно.

Лучше определять железо из нерастворимого остатка от водной вытяжки после спекания навески для определения хрома (стр. 385).

Определение титана. Титан определяют из аликвотной части фильтрата от кремневой кислоты или из нерастворимого остатка от водной вытяжки после спекания. Для определения железа и титана остаток растворяют в соляной кислоте, раствор переводят в мерную колбу и делят пополам. Солянокислый раствор, предназначенный для определения титана, переводят в сернокислый добавлением 10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпариванием до появления паров серной кислоты; затем колориметрируют титан как обычно. В другой половине раствора определяют железо восстановлением хлористым оловом или висмутом.

Определение кальция. Кальций можно определить из фильтрата после выделения полуторных окислов.

Определение хрома. Хром определяют объемным методом из отдельной навески, разложившей спеканием со смесью соды и окиси магния или сплавлением с перекисью натрия и карбонатом калия-натрия (стр. 387).

Мы особенно рекомендуем метод разложения навески спеканием, так как из этой же навески удобно определять железо и титан. Однако в этом случае следует предварительно проверить тигли на содержание титана спеканием холостой пробы.

Анализ бокситов с малым содержанием хрома

Пробы, содержащие до 1% Cr_2O_3 , могут быть переведены в раствор без применения хлорной кислоты.

Навеску боксита разлагают смесью кислот и выпаривают досуха. По охлаждению нерастворимый остаток заливают 10 мл HCl (1:1), разбавляют водой, нагревают до кипения и отфильтровывают. Нерастворимый остаток должен иметь белый цвет. Если он имеет зеленоватый оттенок, что обуславливается нерастворившимися основными сульфатами хрома, его смывают в стакан, прибавляют 10—15 мл H_2SO_4 (1:1) и кипятят, добавляя персульфат аммония для окисления хрома и перевода его в раствор. Остаток отфильтровывают, прокалывают и в дальнейшем ведут анализ как обычно.

При нагревании с соляной кислотой хром полностью восстанавливается до трехвалентного и осаждается аммиаком вместе с полуторными оксидами.

Определение хрома производится из отдельной навески объемным или колориметрическим методом. В последнем случае навеску можно сплавить также с едким натром и селитрой в железном тигле (стр. 385).

Можно также определять хром из осадка полуторных окислов.

В остальном анализ не отличается от обычного анализа бокситов.

II. АНАЛИЗ БЕЗВОДНЫХ ОКИСЛОВ АЛЮМИНИЯ И ТРУДНОРАЗЛАГАЕМЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

К трудноразлагаемым алюмосодержащим минералам относятся окислы алюминия и некоторые алюмосиликаты.

Корунд (Al_2O_3), иногда содержащий в небольшом количестве железо, титан и хром и отличающийся очень большой твердостью, исключительно устойчив по отношению к химическим агентам. Встречается совместно с богатыми алюминием минералами (андалузит, силлманит), а также с рутилом и окислами железа. При гидротермальных процессах корунд иногда подвергается гидратации превращаясь в диаспор ($Al_2O_3 \cdot H_2O$).

Наждаки представляют собой мелкозернистые корундовые породы, содержащие окислы железа, кварц и другие минералы.

Шпинели имеют общую формулу $RORO_3$, где $R — Mg, Zn, Be, Fe$ (II); $R^1 — Al, Cr, Fe$ (III). Богатые алюминием минералы группы шпинелей отличаются высокой твердостью и большой устойчивостью по отношению к химическим агентам. Из них отметим собственно *шпинель* ($MgO \cdot Al_2O_3$), иногда содержащую железо, и *хризоберилла* ($BeO \cdot Al_2O_3$). Анализ хризоберилла приведен в разделе «Бериллий».

Дистен (кнанит), *андалузит* и *силлиманит* имеют общую формулу $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и различаются по своим структурным особенностям.

Все перечисленные минералы при выветривании горных пород переходят в россыпи.

1. РАЗЛОЖЕНИЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ МИНЕРАЛОВ И ПОРОД

Кислоты, в том числе и плавниковая, не разлагают окислов алюминия или разлагают их не полно. Сплавление с содой приводит лишь к частичному разложению (корунд) или требует очень тонкого измельчения и длительного сплавления пробы при высокой температуре. Наиболее эффективными плавнями являются смесь соды и буры и пиросульфат калия.

Сплавление с бурой и содой. Навеску сплавляют в платиновом тигле с 8—10-кратным количеством смеси соды и плавной буры (2:1) с добавкой 0,1 г калиевой селитры; сверху насыпают еще слой смеси соды и буры (1 г на навеску 0,5 г). Сплавление начинают при невысокой температуре, затем постепенно повышают температуру до 900° и сплавляют в течение 40—60 мин., после чего дают сплаву растечься по стенкам. Если при последующем растворении сплава в кислоте остаются тяжелые хрустящие при надавливании частицы, — сплавляют заново или отфильтровывают нерастворимый остаток и вновь сплавляют его с 1 г смеси в течение 10—15 мин.

Сплавление с пиросульфатом калия. Навеску смешивают с 10-кратным количеством пиросульфата калия и сплавляют в кварцевом, фарфоровом или платиновом тигле на возможно меньшем пламени (только до расплавления массы). Если масса затвердевает, следует охладить смесь и добавить несколько капель концентрированной серной кислоты. Под конец температуру повышают до темнокрасного каления. Обычно сплавление продолжается не меньше часа. Если при последующем растворении сплава в кислоте остаются неразложенные частицы породы, их отфильтровывают и повторяют сплавление.

Для выделения кремневой кислоты раствор сплава выпаривают с серной кислотой до появления паров.

Сплавление с пиросульфатом калия не рекомендуется для проб, содержащих силикаты. В этих случаях следует либо применять

сплавление навески с бурой, либо после сплавления навески с содой (или с содой и селитрой) выделять кремневую кислоту и после удаления кремнезема плавиковой и серной кислотами сплавливать остаток с пиросульфатом калия.

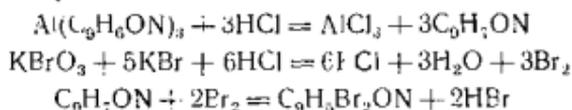
2. АНАЛИЗ КОРУНДА

Определение кремнезема. Навеску 0,3—0,5 г сплавливают со смесью соды и буры (2 : 1) с добавкой селитры, как описано выше. Сплав растворяют в соляной кислоте, удаляют бор выпариванием в соляной кислоте и спиртом и выделяют кремневую кислоту с помощью желатинны (стр. 83).

В. Т. Иллиминская [2] рекомендует в качестве ускоренного метода выделить кремневую кислоту из солянокислого раствора сухой желатинной без удаления борной кислоты.

Определение алюминия. Весовое определение алюминия производят осаждением его в виде гидроксида после удаления кремневой кислоты (стр. 585). Быстрее можно определить алюминий объемным оксихинолиновым методом [2]; борная кислота в этом случае определению не мешает.

Алюминий выделяют оксихинолином после отделения железа и титана едким натром. Осадок растворяют в соляной кислоте и освобожденный оксихинолин бромруют избытком титрованного раствора бромат-бромид калия



Избыток бромат-бромид калия выделяет из раствора иодида калия под, который оттитровывается тиосульфатом натрия.

Титр раствора бромат-бромид калия устанавливают по стандартному образцу корунда, в котором содержание алюминия определено весовым путем.

Анализ выполняется следующим образом. Навеску 0,2 г сплавливают с содой и бурой, как описано выше. Тигель со сплавом помещают в стакан, содержащий 50 мл воды и 12—15 мл конц. HCl. Нагревают до растворения сплава, обмывают тигель водой и переносят раствор в мерную колбу емкостью 250 мл. Отбирают в стакан 50 мл раствора, нагревают до кипения и нейтрализуют (из бюретки) 10% раствором NaOH до перехода окраски бумажки конго в отчетливо красную; после этого добавляют еще 2,5 мл раствора NaOH. Количество едкого натра учитывают, чтобы потом ввести поправку на содержание в нем алюминия.

¹ Если из этой же навески определяют и другие компоненты, берут навеску 0,5 г, а для определения алюминия отбирают 20—25 мл раствора из общего объема 250 мл.

Далее раствор нагревают до кипения, оставляют на теплой плитке в течение 10 мин., затем отфильтровывают осадок гидроокиси железа и титана. Осадок промывают горячим 3% раствором NaCl, содержащим 0,25% NaOH. Филтрат и промывные воды, имеющие объем около 150 мл, собирают в коническую колбу емкостью 400—500 мл. По охлаждению приливают 5—6 капель раствора бромкрезолпурпурного и нейтрализуют соляной кислотой (1:1) до перехода фиолетовой окраски индикатора в соломенно-желтую. Затем добавляют 3—4 г CH_3COONa , причем раствор вновь окрашивается в фиолетовый цвет. После этого прибавляют 30 мл 1,5% раствора оксихинолина и нагревают в течение 30 мин. при температуре, не превышающей 70°. Когда осадок станет кристаллическим, смесь охлаждают, взбалтывают и фильтруют. Осадок промывают 2% раствором CH_3COONa , пока промывные воды не станут бесцветными.

Осадок вместе с фильтром, разорванным на кусочки, помещают обратно в колбу и обрабатывают 50 мл HCl (1:1), подогретой до 70°.

К охлажденной смеси, разбавленной 100 мл воды, прибавляют 2 капли раствора индигокармина и при постоянном взбалтывании приливают из бюретки по каплям 0,2 н. раствор бромлирующей жидкости до перехода окраски из сине-зеленой в желтую. Так как бром разрушает индикатор, то после изменения окраски прибавляют еще одну каплю раствора индигокармина; если зеленое окрашивание сразу не исчезает, прибавляют еще бромлирующей жидкости, пока появляющееся от добавления одной капли индикатора окрашивание не будет быстро исчезать. Не следует добавлять избыток бромлирующей жидкости свыше 2—3 мл вследствие летучести брома.

Затем колбу закрывают пробкой, прибавляют 10 мл 10% раствора KJ, оставляют стоять в течение 2 мин. и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до перехода коричнево-красной окраски в желтую; после этого добавляют 2 мл раствора крахмала и титруют до перехода окраски из зеленой в желтую.

Параллельно ведут холостой опыт со всеми применяемыми реактивами. Точность метода $\pm 0,5\%$.

Содержание Al_2O_3 вычисляют по формуле

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{[V - (V_1K + p)] T 250 \cdot 100}{V_2 a}$$

где V — объем бромлирующей жидкости, мл;

V_1 — объем тиосульфата, мл;

K — соотношение реагирующих объемов тиосульфата и бромлирующей жидкости;

p — поправка холостого опыта;

T — титр 0,2 н. раствора бромлирующей жидкости по Al_2O_3 , равный 0,0008495 г Al_2O_3 ;

V_2 — объем раствора, взятого для анализа, мл;

a — навеска, г.

Реактивы

1. Бромрезоролпурпурный — 0,1% водный раствор.
2. Индигокармин — 1% водный раствор.
3. Раствор 3% хлорида натрия и 0,25% едкого натра. 30 г NaCl растворяют в 1 л воды, к которой прибавлено 25 мл 10% раствора NaOH.
4. Оксихинолин 15 г оксихинолина растворяют в 20 мл HCl (1:1) с последующим разбавлением водой до 1 л. Раствор сохраняют в склянке из темного стекла; им можно пользоваться в течение трех дней.
5. Раствор бромат-бромиды калия — 0,2 н. Получается растворением 5,56 г $KBrO_3$ в 20 г KBr в 1 л воды.

Установка титра раствора бромат-бромиды калия

Титр можно установить по чистой окиси алюминия, переведенной в раствор сплавлением с содой и бурой, как это описано для корунда. Можно также использовать для установки титра образец корунда, в котором содержание алюминия предварительно установлено весовым путем.

Для этого берут три навески корунда по 0,2 г, сплавливают с содой и бурой и выделяют кремневую кислоту. Осадок кремневой кислоты обрабатывают плавиковой и серной кислотами, остаток сплавливают с содой и бурой, растворяют сплав в соляной кислоте и присоединяют к основному фильтрату. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Отбирают 50 мл раствора, осаждают гидроокиси полуторных окислов аммиаком в присутствии метилового красного, осадок пересаждают, прокаливают и взвешивают. В другой аликвотной части раствора определяют железо и титан и устанавливают содержание алюминия по разности.

Определение нормальности бромлирующего раствора

В коническую колбу емкостью 500 мл помещают 100 мл воды, 20 мл раствора бромлирующей жидкости, 50 мл HCl (1:1) и 20 мл 5% раствора KJ. Закрывают пробкой и через 2 мин. оттитровывают выделившийся иод 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$.

Нормальность раствора бромлирующей жидкости определяется по формуле

$$N = \frac{N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{V_{\text{бромир. жидк.}}}$$

Определение железа и титана. Железо и титан определяют из аликвотных частей фильтрата после отделения кремневой кислоты колориметрическим способом (железо — сульфосалицилатным или роданидным методами, а титан — с перекисью водорода).

Определение кальция и магния. Определение кальция и магния выполняют обычным методом после отделения суммы гидроокисей аммиаком.

Имеются указания, что магний при высоком его содержании прочно удерживается осадком гидроокиси алюминия. Поэтому для корунда с высоким содержанием магния рекомендуется следующий метод анализа [12].

Раствор, после удаления кремневой кислоты, почти нейтрализуют содой или едким натром и при постоянном перемешивании постепенно вливают в платиновую чашку с горячим раствором едкого

натра. Перед прибавлением каждой новой порции выжидают, пока выпавший осадок гидроокиси алюминия полностью не растворится. После чего разбавляют раствор горячей водой и хорошо перемешивают. Осадок отфильтровывают и промывают разбавленным раствором едкого натра, затем растворяют в соляной кислоте, отделяют железо и титан аммиаком, осаждают кальций оксалатом аммония и определяют магний в виде фосфата.

Определение «физического» корунда. Для целей геологической разведки обычно требуется знать не столько общее содержание окиси алюминия, сколько содержание корунда. Точное определение «физического» корунда почти невозможно, так как обычно он тесно связан с рутилом, диаспором и другими минералами. Применяемые для отделения сопутствующих минералов реагенты в той или иной мере действуют и на корунд. Для приближенного анализа возможен следующий способ определения «физического» корунда.

Нанеску породы 0,5—1,5 г помещают в платиновую чашку и обрабатывают смесью плавиковой и серной кислот. При этой операции в нерастворимом остатке оказываются полностью корунд, рутил, диаспор и, возможно, андалузит (квантит). Чашку нагревают в течение 10—15 мин. при выделении паров серной кислоты для удаления плавиковой кислоты. По охлаждении осторожно приливают 10—20 мл воды и 10 мл конц. HCl, закрывают чашку стеклом, нагревают до кипения и кипятят в течение 5—7 мин., после чего добавляют 100 мл горячей воды и фильтруют. Нерастворимый остаток промывают горячей водой до отрицательной реакции на хлорид и озолотят в платиновом тигле.

К остатку прибавляют 3—5-кратное количество соды и сплавляют в течение короткого времени. Сплав выщелачивают водой, подкисляют вытяжку соляной кислотой и отфильтровывают расплавленный корунд. При сплавлении с содой и последующей обработке кислотой диаспор, оставшаяся неразложившейся порода и рутил, тесно связанный с корундом, переходят в раствор. Если порода содержит андалузит или квантит, они при сплавлении остаются в корундом. Сплавляется и некоторая часть корунда, так что количество его получается несколько уменьшенным.

Если возникает сомнение в том, что нерастворимый остаток представляет собой корунд, его сплавляют с 8—10-кратным количеством дигидрофосфата калия, как описано выше. Сплав растворяют в воде и подкисляют соляной кислотой. Если остаток содержит примесь андалузита, при этом выпадают хлопья кремневой кислоты. Раствор выпаривают с серной кислотой до выделения паров, по охлаждению разбавляют остаток водой, отфильтровывают осадок кремневой кислоты и определяют ее обычным способом. По содержанию кремнезема вычисляют количество андалузита и вес его вычитают из веса «физического» корунда.

В фильтрате от кремневой кислоты двукратным осаждением аммиаком выделяют гидроксид алюминия. В отсутствие андалузита

вес прокаленной окиси алюминия должен быть приблизительно равен весу «физического» корунда.

3. АНАЛИЗ ТРУДНОРАЗЛАГАЕМЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ (АНДАЛУЗИТ, КИАНИТ)

Определение содержания кианита в породе основано на малой растворимости минералов группы силлиманита-дистена в плавиковой кислоте. Лабораторией Северо-западного геологического управления применяется следующий ход анализа.

Навеску 0,3—1 г обрабатывают в платиновой чашке 15 мл HF и 10 мл H₂SO₄ (1 : 1), нагревают на теплой плитке часа четыре, затем выпаривают до начала выделения паров серной кислоты. По охлаждению еще раз прибавляют 15 мл HF, снова нагревают и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты. Затем смесь охлаждают, приливают к ней 10—15 мл воды, смывают содержимое чашки в стакан, нагревают до растворения солей, фильтруют и промывают водой. Нерастворимый остаток прокаливают при невысокой температуре до постоянного веса.

Метод этот является приближенным. В зависимости от степени измельчения часть кианита может перейти в раствор. Кроме того, при значительном содержании кальция часть сульфата кальция может остаться в нерастворимом остатке вместе с кианитом. Поэтому, если порода содержит кальцит, лучше предварительно обработать навеску соляной кислотой. Нерастворимый остаток рекомендуется промывать горячим раствором разбавленной соляной кислоты.

4. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ КИАНИТОВЫХ И АНДАЛУЗИТОВЫХ ПОРОД

Ввиду того, что перечисленные выше минералы с трудом сплавляются с содой, необходимо тонкое измельчение пробы и длительное сплавление навески. Часть кианита может оставаться с кремневой кислотой. После удаления кремневой кислоты выпариванием с плавиковой и серной кислотами остаток может быть переведен в раствор сплавлением с пиросульфатом калия.

Более быстрое разложение породы достигается сплавлением с содой и бурой. При навеске 0,5 г достаточно добавить 0,5 г буры. Дальнейший анализ ведется так же, как обычный силикатный.

Щелочные металлы определяются следующим образом. Так как эти металлы, как правило, не связаны с рассматриваемыми минералами, для их определения возможно применение разложения спеканием с карбонатом кальция и хлоридом аммония (стр. 102). Навеска должна быть очень тонко измельчена. Спекание проводят при более высокой температуре (900—1000°) и в течение более длительного времени, чем обычно.

Полное разложение навески может быть достигнуто сплавлением с кислым боратом кальция, предложенным Б. Г. Карповым и Е. А. Свержинской [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализы алюминия и его сплавов. ИЛ, 1947.
2. Иллминская В. Т. Зав. лаб., № 5, 553 (1954).
3. Карпов Б. Г., Свержинская Е. А. Труды Центральной геохимической лаборатории ЦНИГРИ, 1931, стр. 8.

СХЕМЫ ПОЛНОГО АНАЛИЗА РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Исключительное разнообразие состава руд цветных металлов делает невозможным проведение анализа по единой схеме. Выбор метода всецело зависит от сочетания элементов и их количественного соотношения. Поэтому полному химическому анализу руды должен предшествовать качественный анализ с приближенной количественной оценкой содержания основных компонентов. Хорошо удовлетворяет этой цели полуколичественный спектральный анализ.

В большинстве случаев анализ производится из ряда навесок или из аликвотных частей фильтрата после отделения нерастворимого остатка. При недостатке материала (например при анализе минералов) приходится комбинировать определения так, чтобы свести число навесок к минимуму. Из отдельных навесок обычно определяются сера, селен и теллур, ртуть, вода, а также компоненты, присутствующие в очень малых количествах.

Ниже мы приводим наиболее распространенные схемы анализа полиметаллической руды с невысоким содержанием мышьяка, сурьмы и висмута и даем некоторые указания о ходе анализа для руд различных типов.

I. АНАЛИЗ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РУДЫ

Определение основных металлов (медь, свинец, цинк, железо) удобно производить из отдельных навесок или аликвотных частей фильтрата после отделения кремневой кислоты.

1. СХЕМА АНАЛИЗА БЕЗ ДЕЛЕНИЯ РАСТВОРА

Анализ в солянокислом растворе

Эта схема применяется при больших нерастворимых остатках, при высоком содержании кальция и в присутствии бария. Свинец отделяется вместе с другими металлами сероводородной группы.

Навеску 0,5—2 г, в зависимости от содержания силикатной части, обрабатывают соляной и азотной кислотами, после чего раствор переводят в солянокислый.

Если порода содержит барий, добавляют несколько капель серной кислоты. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают

горячей разбавленной соляной кислотой, а затем горячей водой. Фильтрат I сохраняют.

Нерастворимый остаток озоляют, сплавляют с содой и выделяют кремневую кислоту (стр. 77). Остаток после удаления кремнезема выпариванием с плавиковой и серной кислотами вновь сплавляют с содой, сплав выщелачивают водой, остаток растворяют в соляной кислоте и осаждают сульфат бария (стр. 130). В отсутствие бария последняя операция исключается и сплав растворяют в соляной кислоте. Далее соединяют фильтраты от нерастворимого остатка (I), от кремневой кислоты (II) и после сплавления остатка от кремневой кислоты или выделения $BaSO_4$ (III). В объединенный фильтрат пропускают сероводород.

Анализ осадка сульфидов. Осадок обрабатывают сульфидом натрия. В полученном растворе разделяют сурьму и мышьяк действием сероводорода в сильноокислом растворе или при помощи магниезальной смеси (стр. 498, 502). После обработки сульфидом натрия осадок растворяют в азотной кислоте и выделяют свинец серной кислотой. В фильтрате определяют медь. Если руда содержит висмут, его отделяют от меди карбонатом аммония.

Анализ фильтрата после отделения сероводородом. Железо и алюминий отделяют пиридином или осаждают аммиаком и пересаждают гидролизом уксуснокислых солей. В фильтрате выделяют марганец двукратным осаждением аммиаком, содержащим окислитель. Далее цинк отделяют от кальция и магния сульфидом аммония и определяют кальций и магний (стр. 473). Ход анализа при разделении пиридином описан на стр. 420.

При значительном содержании марганца лучше выделять его персульфатом аммония в кислом растворе (стр. 355).

При высоком содержании железа лучше сначала выделить цинк (стр. 472).

Анализ в сернокислом растворе

Навеску разлагают кислотами и выпаривают с серной кислотой до выделения паров (стр. 451). Остаток пустой породы и сульфат свинца отфильтровывают и выщелачивают остатком аммония. В растворе определяют свинец весовым или объемным способом (стр. 451). Остаток сплавляют и далее анализируют по первой схеме. Фильтрат также анализируют по первой схеме (за исключением, конечно, выделения свинца).

2. СХЕМА АНАЛИЗА С ДЕЛЕНИЕМ РАСТВОРА

Соединенные фильтраты I, II и III переносят в мерную колбу и берут отдельные порции для определения следующих металлов.

1. **Железо** (см. «Железо и его руды»).

2. **Медь, свинец и цинк.** Раствор выпаривают с серной кислотой и выделяют сульфат свинца. В фильтрате осаждают медь тиосульфатом натрия, раствор окисляют, обрабатывают аммиаком или персульфатом аммония в кислом растворе (в зависимости от со-

содержания марганца) и далее определяют цинк. В бедных рудах лучше определять эти металлы, в частности цинк, полярографическим способом.

3. *Компоненты вмещающей породы.* Аликвотную часть раствора выпаривают с серной кислотой и выделяют свинец. В фильтрате отделяют пиридином или аммиаком железо и алюминий. Из этого осадка можно определить алюминий или сурьму колориметрическим способом. В фильтрате выделяют марганец и определяют его объемным путем (стр. 358). Примесь цинка не мешает определению марганца. В фильтрате от марганца определяют кальций и магний; если осадок переосаждают, цинк определению не мешает.

4. *Марганец* при малом его содержании определяется колориметрическим методом.

5. *Никель и кобальт* определяют колориметрическим способом.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗ СПЕЦИАЛЬНЫХ НАВЕСОК

Мышьяк лучше определять из отдельной навески, так как он может частично улетучиться при выпаривании с соляной кислотой. Если мышьяк определяют из основной навески, выпаривание с соляной кислотой следует вести все время в присутствии окислителя. Ход анализа в присутствии олова описан ниже (стр. 595).

Ртуть всегда определяют из отдельной навески, так как при выпаривании с кислотами она улетучивается.

Молибден и вольфрам определяют колориметрическим путем после сплавления навески. Ход анализа при высоком содержании вольфрама и молибдена описан на стр. 814 и 838.

Кадмий определяют из отдельной навески. Ввиду его малого содержания лучше определять кадмий полярографическим методом.

Щелочные металлы определяют разложением навески плавиковой и серной кислотами. Богатые руды или руды с высоким содержанием карбонатов предварительно обрабатывают соляной кислотой (в случае необходимости с добавкой брома). Нерастворимый остаток озоляют и разлагают плавиковой и серной кислотами. По удалении почти всей кислоты фильтраты соединяют. Затем тяжелые металлы выделяют сероводородом. Ход анализа описан на стр. 121. Из этой же навески можно определять и другие металлы.

Определения серы, селена и теллура приведены в соответствующих разделах, а двуокиси углерода — на стр. 124; воду определяют прямым путем. При анализе сульфидных руд следует добавить в колбочку с навеской несколько миллилитров 2—3% раствора CuSO_4 , чтобы связать выделяющийся сероводород.

II. ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА РУД РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Медные руды

При высоком содержании меди удобно выделить большую часть ее электролизом; это отделение соединяют с выделением свинца на аноде (стр. 458). Контролем чистоты выделенной меди служит ее

цвет; мышьяк, сурьма и висмут частично осаждаются с медью (темные осадки на кагоде).

Если мышьяк, сурьма или висмут присутствуют в малых количествах, их удобно выделить совместно с гидроксидом железа осаждением аммиаком или гидролизом в уксуснокислом растворе. Для отделения висмута добавляют карбонат аммония. Если содержание железа в руде недостаточно, перед удалением мышьяка, сурьмы и висмута к раствору добавляют хлорное железо или железные квасцы. Далее осажденные элементы могут быть определены колориметрическим путем; висмут может быть определен также методом внутреннего электролиза.

Свинцовые руды

При анализе свинцового блеска следует считаться с возможностью высокого содержания серебра. При выпаривании разложившейся навески до появления паров серной кислоты часть серебра остается с осадком сульфата свинца, а большая часть его переходит в фильтрат. Из осадка серебро выщелачивают аммиаком. В аммиачной вытяжке осаждают хлорид серебра небольшим избытком соляной кислоты, осадок отфильтровывают и растворяют в аммиаке. Обе аммиачные вытяжки соединяют. Раствор нагревают до удаления большей части аммиака, слабо подкисляют соляной кислотой, нагревают до кипения для свертывания осадка и дают отстояться в темноте. Осадок лучше всего отфильтровать через тигель с пористым дном, промыть 1% HCl и высушить при 130°.

При определении серебра можно также выделить свинец аммиачным раствором перекиси водорода (стр. 456). Серебро остается в аммиачном фильтрате и после удаления кипячением избытка аммиака и перекиси водорода осаждается в виде хлорида при подкислении азотной кислотой.

Для полного анализа богатых свинцовых руд удобен метод осаждения свинца аммиачным раствором перекиси водорода. При этом методе можно определять из одной навески основные металлы и серу. Свинец, железо и марганец остаются в аммиачном осадке и далее могут быть разделены обычными методами. Перекись водорода в фильтрате удаляют кипячением и осаждают серу хлоридом бария. В фильтрате можно определить медь и цинк. Необходимо, однако, проверять на чистоту перекись водорода, так как продажный препарат нередко содержит самые разнообразные примеси.

Выпаривание с серной кислотой для выделения свинца недопустимо, если пробы содержат сурьму или висмут. Висмут удобно выделять методом внутреннего электролиза. Для подготовки к колориметрическому определению висмута большую часть свинца можно выделить из азотнокислого раствора в виде сульфата (без выпаривания) или в виде хлорида [34]; для этого раствор в соляной кислоте (1 : 10) кипятят несколько минут, а затем охлаждают под краном.

Осадок промывают небольшими порциями холодной соляной кислоты (1 : 10). Оставшийся в растворе свинец определению висмута не мешает.

Цинковые руды

В богатых рудах определение цинка производят из отдельной навески. Для определения примесей берут отдельную большую навеску.¹ Железо и алюминий отделяют пиридином или гидролизом уксуснокислых солей. При значительном содержании марганца его лучше всего отделить хлоратом из кислого раствора (стр. 354). Можно выделить марганец персульфатом из слабокислого раствора и определить его объемным способом (примесь цинка не мешает). Определение кальция и магния можно выполнить, не удаляя цинк, если осадки пересаживать дважды.

Цинковые обманки всегда содержат кадмий; лучше всего определять его полярографическим методом.

Мышьяковые руды

При нагревании раствора с соляной кислотой есть опасность потерять мышьяк, если в растворе нет окислителя; поэтому мышьяк обычно определяют из отдельной навески. При определении мышьяка из общей навески не рекомендуется вводить соляную кислоту. При осаждении металлов сероводородом лучше предварительно восстановить мышьяк, так как пятиявалентный мышьяк осаждается значительно труднее, чем трехвалентный. Осаждение сероводородом при концентрации соляной кислоты 2 : 1 вполне успешно отделяет мышьяк от большинства металлов; однако медь в значительной степени загрязняет осадок сульфида мышьяка, а молибден, по опыту лаборатории ВСЕГЕИ, иногда количественно соосаждается с мышьяком.

Полный анализ мышьяково-никелевых и мышьяково-кобальтовых минералов сероводородным методом описан в разделе «Кобальт и его руды». Можно анализировать такие минералы и без применения сероводорода, осаждавая мышьяк магниезальной смесью из виннокислого раствора. Для полного отделения железа осадок следует пересадить. Следует иметь в виду, что мышьяковые, в частности мышьяково-кобальтовые руды иногда содержат довольно большие количества теллура.

При полном анализе мышьяковых руд сероводородным методом необходимо обращать особое внимание на полноту осаждения мышьяка. Фильтрат от осадка сульфидов необходимо нагреть до кипения и еще раз пропустить сероводород. В присутствии мышьяка не

¹ Для полных анализов удобен метод экстрагирования роданидного комплекса цинка.

следует прокалывать осажденные аммиаком гидроокиси в платиновом тигле, так как даже малые количества мышьяка (недоосажденные сероводородом) могут испортить тигель.

Сурьмяные руды

Разложение сурьмяных руд и методы отделения сурьмы от сопутствующих элементов описаны в разделе «Сурьма и ее руды». Как указано в этом разделе, не следует вести разложение азотной кислотой, так как при этом часть сурьмы оказывается в нерастворимом остатке.

Ход анализа в основном такой же, как для полуметаллической руды: осаждение сероводородом (без предварительного отделения свинца), обработка сульфидом натрия или аммония и разделение IV и V аналитических групп (стр. 590).

Ход анализа путем сплавления с содой и серой описан ниже.

При анализе сульфидов свинца хорошие результаты получаются в случае разделения сурьмы и свинца сероводородом при концентрации соляной кислоты 1:5. Осадок сульфидов сурьмы и мышьяка фильтруют через фильтр, промытый соляной кислотой (1:5), и промывают кислотой той же концентрации, насыщенной сероводородом. Затем осадок растворяют в сульфиде натрия и разделяют сурьму и мышьяк осаждением последнего сероводородом в сильнокислом растворе или магниезильной смесью. Если при обработке сульфидом натрия останется осадок, его присоединяют к основному осадку свинца; обычно свинец в осадок сурьмы почти не попадает. Фильтрат разбавляют водой до концентрации соляной кислоты 1:20 (при этом осаждается сульфид свинца) и доосаждают сероводородом.

Сульфидные минералы и руды сложного состава

Анализ сульфидных минералов и руд типа блеклых руд является наиболее трудным. Состав их отличается большой сложностью: наряду со значительными количествами сурьмы, мышьяка, меди и других цветных металлов встречается иногда в больших количествах также и серебро. Ход анализа зависит от соотношения компонентов. Наиболее универсальным является метод сплавления навески с содой и серой, подробно описанный в разделе «Сурьма и ее руды».

После сплавления и выщелачивания сплава водой получается раствор I, содержащий тиосульфаты сурьмы и мышьяка (и олова). Следует иметь в виду, что при высоком содержании меди она также частично может перейти в раствор. Нерастворимый остаток (осадок I) содержит сульфиды III и IV аналитических групп, а также кремнезем и неразложившиеся силикатные минералы. Его обрабатывают азотной кислотой (раствор II), отфильтровывают выделившуюся

серу и остаток породы, осторожно озоляют и еще раз растворяют в азотной кислоте; раствор присоединяют к основному азотнокислому раствору II. Нерастворимый остаток отфильтровывают, прокаливают, взвешивают и определяют кремнезем обычным путем.

Если проба содержит серебро, его выделяют из азотнокислого раствора II соляной кислотой и определяют в виде хлорида.

Азотнокислый раствор II после отделения нерастворимого остатка (или хлорида серебра) переводят в сернистый, отфильтровывают сульфат свинца, затем осаждают сероводородом металлы IV аналитической группы (осадок II). Следует иметь в виду, что часть сурьмы вередко остается в первом осадке сульфидов. Для ее выделения либо еще раз сплавляют этот осадок с содой и серой, либо осадок, полученный при осаждении сероводородом, обрабатывают сульфидом натрия. Можно не выделять остаток сурьмы, а осадить медь электролизом из азотнокислого раствора; сурьма при этом частично останется в растворе, частично осядет на аноде. Сурьму с анода растворяют и присоединяют к основному раствору.

Методы анализа в присутствии висмута описаны в разделе «Висмут и его руды». Наиболее удобно отделять висмут обработкой осадка сульфидов цианидом калия. В щелочной вытяжке I после сплавления разрушают тиосульфиды подкислением раствора. В фильтрате от осадка сульфидов можно определить кальций и магний. Осадок сульфидов растворяют в азотной кислоте или аммиачной перекиси водорода и разделяют сурьму и мышьяк сероводородом в сернистом растворе.

При одновременном присутствии сурьмы и олова можно разделять их, осадив сурьму сероводородом в растворе, содержащем щавелевую кислоту (3—5 г на 100 мл). Однако если позволяет количество материала, удобнее определять олово и сурьму объемным способом из отдельных навесок.

В фильтрате после осаждения металлов IV аналитической группы сероводородом разделяют железо, цинк, никель, кобальт и марганец.

Оловянные руды

Схема полного анализа касситерита или оловянного концентрата водородным методом приведена на стр. 565. Анализ вольфрамово-оловянных руд описан на стр. 553. Здесь мы рассмотрим анализ полиметаллических руд, содержащих олово.

Определение кремнезема. В присутствии олова сплавление руды или нерастворимого остатка нельзя производить в платиновом тигле. Такие руды разлагают сплавлением с едким натром и перекисью натрия в железном, никелевом или медном тиглях. Сплав выщелачивают водой, а затем соляной кислотой. Если из этой же навески

определяют другие компоненты руды, рационально пользоваться медными тиглями [34], так как медь впоследствии легче удалить.

К солянокислому раствору после выщелачивания сплава, не отделяя нерастворимого остатка, прибавляют несколько капель брома, затем повторно выпаривают раствор с соляной кислотой для удаления основной массы олова и обезвоживания кремневой кислоты. Остаток отфильтровывают и определяют кремнезем обычными методами. Если навеска используется для других определений, фильтрат сохраняют.

Определение металлов. При анализе полиметаллических руд, содержащих олово, возможны два пути: 1) кислотная обработка, при которой олово остается в нерастворимом остатке; 2) окислительно-щелочная плавка, при которой олово переходит в раствор вместе с другими металлами. Второй путь сложнее, но дает более точные результаты, так как в некоторых рудах кислотная обработка не обеспечивает полного извлечения металлов, сопутствующих олову.

Кислотный метод. Навеску обрабатывают азотной кислотой для извлечения всех растворимых металлов; раствор выпаривают и подсушивают остаток, чтобы обеспечить переход олова в нерастворимое состояние (стр. 552).

При значительном содержании силикатной части нерастворимый остаток озолиют, обрабатывают плавиковой и азотной кислотами и повторно выпаривают с азотной кислотой для удаления фтора. Остаток снова обрабатывают азотной кислотой, полученный раствор разбавляют водой и фильтруют. Объединенные азотнокислые вытяжки анализируют в соответствии с обычным ходом анализа полиметаллической руды. Остаток сплавляют и определяют олово. Если руда содержит вольфрам, его можно определить из этой же навески (стр. 554).

Сурьму определяют из отдельной навески, так как часть ее может остаться с оловом.

Если проба содержит много окисленного железа или арсенаты железа, лучше обрабатывать ее соляной кислотой, так как азотная кислота хуже растворяет окислы железа. В этом случае часть олова может перейти в раствор, если оно не все представлено касситеритом. Олово выделяют растворением осадка сульфидов в растворе сульфида натрия.

При высоком содержании свинца нерастворимый остаток следует обработать ацетатом аммония для извлечения свинца, который мог перейти в сульфат при действии азотной кислоты на сульфиды. Вытяжку присоединяют к основному раствору свинца.

Разложение сплавлением. Олово переводят в раствор вместе с другими металлами и основную массу его удаляют выпариванием с соляной кислотой. В зависимости от того, в каком тигле велось сплавление, из отдельной навески определяют железо или медь.

Для определения металлов можно использовать фильтрат от кремневой кислоты. В солянокислый раствор пропускают сероводород и осаждают все металлы сероводородной группы. Осадок обрабатывают сульфидом натрия. Дальнейшая обработка ведется в соответствии с обычным ходом анализа полиметаллической руды.

Если свинец отделен выпариванием с серной кислотой, для определения висмута берут отдельную навеску или аликвотную часть раствора.

Ход анализа методом сплавления с содой и серой приведен выше (стр. 594).

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ МЕТАЛЛОВ В РУДАХ¹

Полярографический метод, или просто полярография, представляет собою электрохимический метод анализа, позволяющий определять весьма малые концентрации ионов в растворе. Этот метод нашел широкое применение и при анализе минерального сырья.

В основе полярографического метода лежат явления концентрационной поляризации, возникающие у поверхности электрода во время электролиза исследуемого раствора [4, 13].

Электролиз проводится в электролитической ячейке, катодом которой служит капаящий ртутный электрод.

Получаемые кривые зависимости силы тока от приложенного напряжения (полярограммы) позволяют определять как природу, так и концентрацию ионов, способных к восстановлению на катоде.

Можно исследовать также вещества, способные к электроокислению; в этом случае капаящий ртутный электрод служит анодом.

Исследуемый раствор помещают в небольшой сосуд, на дно которого наливают несколько миллилитров ртути. Сверху в раствор вставляют узкий стеклянный капилляр, через который медленно протекает ртуть. На конце капилляра образуются капли ртути; через равные промежутки времени (2—4 сек.) они отрываются от капилляра и падают на дно сосуда. Капля ртути на конце капилляра до момента ее отрыва служит электродом.

При помощи особого прибора — полярографа — на ртутные электроды подается постоянный электрический ток с автоматическим плавным увеличением напряжения. По достижении определенного потенциала, характерного для присутствующего в растворе иона, начинается электролиз. При этом сила тока резко возрастает и вскоре достигает определенного предела, зависящего от концентрации данного иона, после чего вновь остается неизменной до величины напряжения, характерной для другого иона (рис. 1).

При полярографических измерениях в качестве вспомогательного электрода используются или неполяризующийся каломельный электрод (НКЭ) или малополяризующийся при прохождении тока небольшой плотности ртутный электрод с большой поверхностью.

¹ Дополнения, отражающие опыт лаборатории ВСЕГЕИ, составлены В. М. Красиковой и отмечены звездочкой.

Полярограммы характеризуются двумя основными величинами:

1) величиной предельного диффузионного тока i_d или высотой полярографической ступени;

2) потенциалом полуволны E_p , т. е. напряжением поляризации (измеренным относительно стандартного электрода сравнения), при котором предельный ток или высота волны для данного процесса достигают половины своего максимального значения.

Величина потенциала полуволны замечательна тем, что определяется только родом взаимодействующего на электроде вещества и во многих случаях не зависит от его концентрации в растворе.

По потенциалу полуволны судят о качественном составе исследуемого вещества (рис. 1).

Предельный диффузионный ток i_d или высота полярографической волны (высота ступени), пропорционален концентрации в растворе вещества, восстанавливающегося при данном напряжении на капельном ртутном электроде. Это свойство предельного диффузионного тока является тем основанием, на котором построен количественный полярографический анализ.

Подробнее о зависимости предельного тока от концентрации будет сказано ниже.

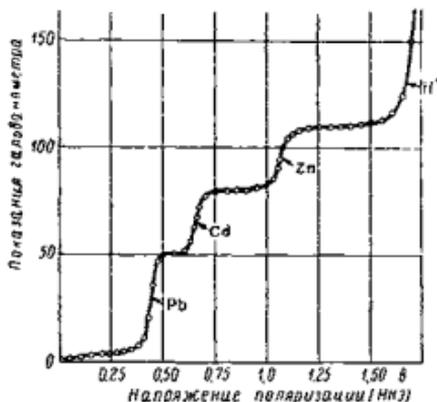


Рис. 1. Полярограмма, полученная при восстановлении ионов Pb^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} на капельном ртутном электроде. В 10 мл 0,1 н. раствора KCl содержится: 5 мг Pb, 2 мг Cd, 1 мг Zn ($S = 1/30$).

1. РАСЧЕТ СОДЕРЖАНИЯ ОПРЕДЕЛЯЕМОГО ИОНА ПО ДАННЫМ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Определение высоты полярографических волн на основании полностью вычерченных полярограмм производится простым геометрическим построением, показанным на рис. 2.

К полярографической волне проводят три касательные. Две из них проводят к пологим участкам кривой, непосредственно прилегающим к волне, и одну к наиболее крутому участку волны.

За искомую высоту волны принимают расстояние между точками пересечения касательных, обозначенных буквами a и b .

Высоту волны измеряют вдоль линии, перпендикулярной оси напряжений.

Измерение высоты волны на полярограмме, полученной с помощью фоторегистрирующего полярографа, удобно производить с помощью накладываемого на полярограмму штангенциркуля; этот

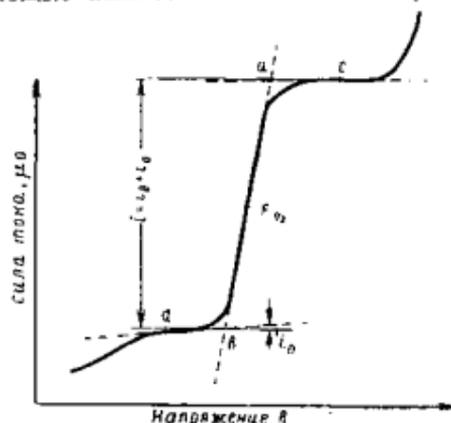


Рис. 2. Схема определения высоты волны по полярограмме

прием позволяет повысить точность отсчетов, которая хорошо воспроизводится с точностью до десятых долей миллиметра.

Для практики массовых полярграфических определений весьма удобным является прием измерения высоты волны по двум отсчетам показаний гальванометра [2]. Этот прием заключается в том, что в тех случаях, когда форма полярограмм хорошо воспроизводима, за высоту полярграфической волны условно принимают разность показаний гальванометра при двух заранее выбранных напряжениях поляризации, соответствующих нижнему и верхнему пологим участкам

волны, например точки *c* и *d* (рис. 2). Наиболее удобные значения этих напряжений находят после построения полной полярограммы по данным визуальных отсчетов одного из подготовленных к полярографированию растворов. Обычно эти значения напряжений выбирают так, чтобы они были соответственно на 0,15—0,20 в положительное и отрицательное потенциала полуволны определяемого вещества.

Для ртутного капельного электрода при постоянной температуре и избытке в испытуемом растворе индифферентного электролита теоретическая величина среднего предельного диффузионного тока определяется формулой Ильковича [5], согласно которой

$$i_d = 605 \cdot n D^{1/2} m^{2/3} T^{1/3} c \quad (1)$$

где i_d — средний предельный диффузионный ток;

605 — коэффициент, зависящий от выбора единиц;

D — коэффициент диффузии определяемого вещества;

n — изменение его валентности;

m — число миллиграммов ртути, вытекающее из капилляра в единицу времени;

T — период образования капли ртути в 1 сек.;

c — молярная концентрация вещества в растворе.

Для практических целей, когда исследованию подвергают раствор с заранее заданным составом индифферентного электролита (называемым в полярографии электролитическим фоном или просто фоном) и применяют один и тот же электрод с постоянным периодом образования капли, уравнение Ильковича может быть упрощено:

$$i_{\infty} = kc \quad (2)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Из уравнения (2) следует, что при равных условиях опыта предельный диффузионный ток прямо пропорционален концентрации реагирующего на ртутном электроде вещества.

При построении полярограммы следует учитывать, что предельный ток i_{∞} , отмечаемый гальванометром, или полная высота полярографической волны, представляет собой сумму двух величин: 1) предельного диффузионного тока i_{∞} и 2) так называемого остаточного тока i_0 , величину которого необходимо учитывать. С некоторым приближением для каждого из исследуемых веществ и состава инертного электролита (фона) величина остаточного тока, измеренная в определенном интервале напряжения, может быть принята постоянной величиной.

В этом случае уравнение (2) принимает вид

$$i_n = i_{\infty} + i_0 = kc + i_0 \quad (3)$$

откуда

$$c = \frac{i_n - i_0}{k} \quad (4)$$

где i_n — наблюдаемый предельный ток поляризации;

i_{∞} — искомый диффузионный ток;

i_0 — остаточный ток.

Это уравнение содержит две неизвестные величины (i_0 и k), которые определяются экспериментально.

Уравнение позволяет производить расчет концентрации определяемого иона по данным полярографических измерений.

Обычно на практике применяют несколько приемов нахождения концентрации искомого иона, как-то: метод сравнения, метод калибровочного графика, метод прямого визуального отсчета и метод добавки.

1. МЕТОД СРАВНЕНИЯ

Измеряют величину предельного тока (высоту полярографической волны) для двух растворов с известными концентрациями определяемого иона c_1 и c_2 . Составляют два уравнения (по типу уравнения 4) с двумя неизвестными — i_0 и k . Решив эти уравнения, находят величины i_0 и k .

Определив таким образом значения этих величин, измеряют величину предельного тока в растворах с неизвестной концентрацией определяемого иона и по уравнению (4) находят его концентрацию.

При этом во всех случаях фон должен быть одним и тем же.

2. МЕТОД КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА

По данным измерения высот волны (предельного тока) в ряде эталонных растворов с заведомо известной концентрацией полярографируемого иона строится градуировочный график. По горизонтали откладывается концентрация иона, по вертикали — высота волны (наблюдаемый предельный ток).

Так как устройство полярографов позволяет изменять чувствительность гальванометра, то для каждой чувствительности строится особый график. Полный градуировочный график для различных чувствительностей гальванометра получает вид веерообразно расположенных прямых линий.

При высокой чувствительности прямые линии не проходят через начало координат, а отсекают на вертикальной оси отрезок, равный при соответствующей чувствительности остаточному току (i_0).

Иногда прежде чем строить график в данные измерений предельного тока (высоты волны) вносят поправку на остаточный ток, который определяют, произведя измерения в «чистом» инертном электролите (фоне). Полученный таким образом предельный диффузионный ток пересчитывают на полную чувствительность гальванометра. По пересчитанным данным строят график в виде прямой линии, проходящей через начало координат.¹

3. МЕТОД ПРЯМОГО ВИЗУАЛЬНОГО ОТСЧЕТА

В некоторых системах полярографов наравне с шунтом, имеющим фиксированные положения, предусматривается дополнительный шунт с плавной регулировкой чувствительности гальванометра. В этом случае с помощью вспомогательного шунта прибор подвергают предварительной настройке так, чтобы при полярографировании стандартного раствора, содержащего определяемое вещество в количестве, кратном десяти, например 0,1, 1, 10 мг в 100 мл раствора и т. д., добиться отклонения указателя гальванометра на сто или тысячу делений шкалы после внесения поправки на остаточный ток.

Отрегулировав таким образом прибор, содержание вещества в испытуемом растворе определяют непосредственным отсчетом по шкале прибора.

¹ Калибровочный график целесообразнее строить с поправкой на остаточный ток, так как величина последнего будет неодинакова для растворов разных проб, приготовленных на одной и той же партии реактивов. *Прим. ред.*

4. МЕТОД ДОБАВКИ

При единичных определениях прибегают к методу добавок, заключающемуся в том, что, измерив высоту волны исследуемого раствора при известном его объеме, добавляют точно отмеренный объем стандартного раствора того же вещества и вновь измеряют высоту волны. Имея таким образом два отсчета высот волны h_1 и h_2 и зная начальный объем V_0 и вес добавленного иона a и объеме стандартного раствора V , вычисляют искомое количество X по формуле

$$X = \frac{a}{\frac{h_2}{h_1} \cdot \frac{V_0 + V}{V_0} - 1} \quad (5)$$

В тех же случаях, когда учитывать объем исходного раствора с достаточной точностью невозможно, например когда его очень немного, метод добавки может быть изменен следующим образом: к испытуемому раствору, содержащему, например, кадмий, добавляют некоторое количество вещества, обладающего более отрицательным потенциалом полуволны (например цинка) и, следовательно, не мешающего определению искомого вещества. Измеряют высоту волны первого и второго вещества при соответствующих чувствительностях гальванометра. Затем прибавляют известное количество стандартного раствора определяемого вещества и повторяют измерение высот волн.

По количеству введенного стандартного раствора и четырем измерениям высоты волны вычисляют содержание искомого иона по формуле

$$X = \frac{a}{\frac{h_2}{h_1} \cdot \frac{h_3}{h_4} - 1} \quad (6)$$

где a — вес введенного со стандартным раствором иона, мг;

h_1 и h_2 — высоты волн при первом и втором измерениях;

h_3 и h_4 — высоты волн добавленного постороннего иона при тех же измерениях.

5. ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА

Опыт применения полярографического метода к массовому анализу показывает, что наиболее удобным является метод калибровочного графика. При этом, во избежание ошибки, измерение высоты волны для каждой пробы необходимо повторять два-три раза при различных чувствительностях гальванометра. Для каждого из полученных отсчетов производят вычисление результата, после чего из близко совпадающих цифр берут среднее значение. Градуировочные графики необходимо периодически проверять по одной-двум контрольным пробам, которые должны сопровождать каждую

партию в 25—100 анализов. Особо тщательной должна быть проверка графика, если для приготовления растворов применена новая партия реактивов.

Для построения калибровочного графика, рассчитанного на определение какого-либо металла, из соответствующего стандартного раствора, содержащего, например, 1 мг Си в 1 мл, и раствора инертного электролита изготовляют серию стандартных растворов. Растворы готовят в мерных колбах емкостью 100 мл. В колбы вносят следующее количество стандартного раствора:

№ колб	1	2	3	4	5	6	7
Количество стандартного раствора, отвечающее мг металла	0	1	5	10	20	30	50

Затем в каждую колбу в соответствии с выбранной методикой вводят определенный объем раствора инертного электролита с добавками (стр. 603). Объем раствора в колбах доводят водой до метки, растворы перемешивают. Эти растворы полярографируют, для чего проверяют пределы напряжения поляризации, между которыми удобно производить измерение высоты волны, и измеряют высоту волны.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Для определения пределов поляризации в электролизер переносят часть раствора из колбы № 5 и визуально регистрируют полную полярограмму для данного вещества, начиная с напряжения на 0,4—0,5 в положительнее потенциала полувольты и заканчивая при потенциале на 0,4—0,5 в отрицательнее полувольты определяемого иона. Чтобы получить плавную кривую изменения показаний гальванометра, достаточно производить отсчет после каждого изменения напряжения поляризации на 0,04—0,05 в. По полученным данным вычерчивают на миллиметровой бумаге полярограмму в масштабе: для напряжения 0,04 или 0,05 в — 1 см, для показаний гальванометра 10 или 5 мв шкалы — 1 см.

На пологих участках волны выбирают значения напряжений, которые расположены примерно на 0,15—0,20 в по обе стороны от потенциала полувольты. Выбирать точки *c* и *d* (рис. 2) очень близко к потенциалу полувольты не следует, так как при достаточно высокой концентрации определяемого вещества эти точки могут оказаться на наклонных участках кривой. Также не следует эти точки слишком удалять от потенциала полувольты, потому что в этом случае можно попасть в область полярографических волн других веществ, сопутствующих определяемому иону.

7. ИЗМЕРЕНИЕ ВЫСОТЫ ВОЛНЫ И ПОСТРОЕНИЕ ГРАФИКА

Переноса в электролизер часть раствора из соответствующей колбы, устанавливают напряжение поляризации, отвечающее верхней площадке волны (точка *c* на рис. 2), и при произвольно выбран-

ной чувствительности гальванометра устанавливают его «зайчик» на каком-либо делении в правой половине шкалы прибора. Положение «зайчика» записывают. Далее устанавливают напряжение, отвечающее нижней площадке волны (точка d), и записывают новое положение «зайчика». Разность показаний гальванометра принимают за искомую высоту волны при данной чувствительности гальванометра. Аналогично повторяют измерение еще при трех-четырех положениях шунта. Данные измерений удобно записывать в форме таблицы.

№ колбы	Содержание металла, мг/100 мл	Чувствительность гальванометра					
		1/2	1/3	1/5	1/10	1/20	1/30 и т. д.
1	0	x	x	x	x	—	—
2	1	x	x	x	x	—	—
3	5	x	x	x	x	x	—
4	10	—	x	x	x	x	—
5	20	—	—	x	x	x	x
6	30	—	—	—	x	x	x
7	50	—	—	—	—	x	x

В этой схеме под буквой x подразумеваются три цифры: два отсчета показаний гальванометра и разность между ними. Пропуски указывают на невозможность измерения вследствие того, что либо при высокой чувствительности высота волны не укладывается в шкалу прибора, либо, наоборот, при низкой чувствительности ее высота слишком мала.

При применении ртутного капельного электрода «зайчик» гальванометра ритмично колеблется, «осциллирует», симметрично отклоняясь относительно своего среднего положения. Осцилляции затрудняют точное нахождение этого среднего положения «зайчика» на шкале прибора.

Практика показывает, что без особой погрешности вместо определения среднего положения «зайчика» значительно удобнее и быстрее определять какое-либо из крайних положений его. В этом случае за показания прибора принимают то деление шкалы, которого «зайчик» периодически касается.

По полученным данным строят график на миллиметровой бумаге. Каждой чувствительности гальванометра соответствует отдельная прямая градуировочная линия.

8. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Полярнографически производят лишь сравнение концентраций. Чтобы перейти от концентрации к весовому количеству, нужно знать исходный объем раствора, в котором заключен искомый ион.

Если через c обозначить концентрацию, найденную с помощью градуировочного графика, выраженную в миллиграммах металла

на 100 мл раствора, а через V — объем раствора, в котором растворена навеска a (выраженная в мг), то искомое содержание X в процентах составит

$$X = \frac{c_r V \cdot 100}{a \cdot 100} = \frac{c_r V}{a} \%.$$

Расчет может быть упрощен, если привести объем раствора, в котором растворена навеска, к такой величине, чтобы отношение $\frac{V}{a}$ оказалось кратным десяти. При проведении массовых определений навеска обычно берется равной 250, 500 и 1000 мг, а объемы растворов соответственно определяются мерными колбами емкостью 25, 50 и 100 мл; в этом случае отношения $\frac{V}{a}$ принимают значения 1, 0,1 и 0,01.

II. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ, КАДМИЯ И ЦИНКА В РУДАХ

Для полярнографического определения меди, кадмия и цинка в качестве инертного электролита (фона) чаще всего применяют водный раствор аммиака и хлорида аммония. Для устранения мешающей волны кислорода в раствор вводят сульфит натрия, а для подавления максимума — раствор столярного клея, желатины или, лучше, агар-агара.

В таком растворе волны восстановления ионов меди, кадмия и цинка лежат в следующих пределах приложенного напряжения поляризации (в в):

	Медь	Кадмий	Цинк
При применении ртутного анода . . .	— 0,1—0,5	— 0,5—0,8	— 1—1,5
При применении насыщенного каломелевого электрода (НКЭ) . . .	— 0,35—0,65	— 0,7—1	— 1,2—1

I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Для определения меди в окисленных и сульфидных рудах навеску разлагают кислотами, избыток последних нейтрализуют аммиаком и после обработки всей пробы определенным объемом хлоридно-аммиачного раствора (фона) и доведения общего объема раствора до определенной величины производят визуальное полярнографирование с помощью ртутного капельного электрода. Определению мешает кобальт, если содержание его в руде превышает 0,5%. В этих случаях медь необходимо предварительно выделить. Выделенный тем или иным способом осадок меди переводят в раствор и полярнографируют.

В растворах, подготовленных для полярнографирования, часто оказывается возможным определить наряду с медью также цинк и, реже, кадмий.

При содержании меди в руде в пределах 0,01—5%, а кобальта менее 0,5% можно рекомендовать следующий метод.

Навеску тонкоистертой руды 0,5—1 г обрабатывают в стакане (емкостью 100 мл) 10 мл конц. HCl, кипятят 5 мин. (до прекращения выделения сероводорода), добавляют 5—10 мл конц. HNO₃ и вываривают раствор до начала выделения солей. По охлаждении прибавляют 2—3 мл конц. H₂SO₄ и нагревают почти до полного прекращения выделения паров серной кислоты. По охлаждении приливают 5—10 мл воды, кипятят до растворения сульфатов, после чего раствор охлаждают, нейтрализуют 25% раствором NH₄OH до появления осадка, который с помощью 20 мл хлоридно-аммиачного фона (содержащего сульфит и желатину) переносят в мерную колбу емкостью 50 мл. Стакан ополаскивают водой и доводят раствор в колбе этой водой до метки. Хорошо перемешивают и дают отстояться 0,5 часа. Прозрачную отстоявшуюся жидкость сливают в электролизер и полярографируют в указанных выше пределах напряжения поляризации.

При содержании меди более 5% полярографируемый раствор разбавляют в несколько раз, отбирая из мерной колбы пипеткой точно 10 или 25 мл отстоявшегося раствора, переносят в другую мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 20 мл фона, содержащего сульфит и желатину, доводят водой до метки, перемешивают и полярографируют через 30 мин.

Процентное содержание находят по градуировочному графику, построенному по данным результатов измерений нескольких стандартных растворов, содержащих известные количества меди.

Если определяемый элемент содержится в количестве долей процента или руда содержит более 10% Fe, то в эталонные растворы, подготовляемые для построения графика, вводят сульфат окисного железа из расчета 100 мг Fe на пробу.

При полярографическом определении обращают внимание на то, чтобы измерение диффузионного тока в испытуемом растворе производилось при той же температуре, что и в стандартных растворах.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ

Для определения кадмия в рудах навеску разлагают кислотами. Удаляют мешающую определению медь, нейтрализуют избыток кислоты, всю пробу обрабатывают известным объемом хлоридно-аммиачного раствора (фона) и визуальнo полярографируют с помощью ртутного капельного электрода после доведения общего объема раствора до определенной величины.

Полярографическому определению кадмия мешает медь, если содержание ее растворимых форм в породе превышает 0,1—0,2%, а также никель и кобальт. В зависимости от состава и характера породы (сульфидная или окисленная руда) применяют один из описанных ниже методов.

Упрощенный метод определения кадмия и цинка в сульфидных рудах

Метод применим при содержании кадмия и цинка 0,1—5% и содержании соединений меди, растворимых в соляной кислоте, менее 0,2% и марганца менее 0,5%.

Определениям мешают никель и кобальт.

Метод основан на том, что минералы, содержащие кадмий и цинк, разлагаются соляной кислотой, в то время как пирит и минералы, содержащие сульфиды меди (халькопирит и другие), ею почти не разлагаются. Таким образом, при обработке сульфидной руды соляной кислотой кадмий и цинк практически полностью переходят в раствор, а мешающая определению кадмия медь остается в нерастворимом остатке.

В отсутствие мешающих элементов чувствительность метода при навеске руды 1—2 г лежит в пределах тысячных долей процента кадмия и цинка.

Ход анализа. Навеску мелкозернистой пробы 1—2 г помещают в стакан емкостью 100—150 мл, добавляют 25 мл HCl (1:1) и кипятят 20—25 мин. Нерастворимый остаток отфильтровывают через тампон из бумажной массы. Осадок на фильтре промывают несколько раз горячей водой, подкисленной соляной кислотой. Фильтрат и промывные воды кипятят несколько минут с 5—6 каплями перекиси водорода до полного окисления перешедшего в раствор железа, после чего раствор упаривают до объема 5—10 мл. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, затем нейтрализуют 25% раствором NH_4OH до появления гидратов. После этого добавляют 20 мл хлоридно-аммиачного фона, доводят содержимое колбы до метки водой и тщательно перемешивают. Для полного восстановления находящегося в растворе кислорода пробе дают постоять 20—30 мин., после чего оставшийся прозрачный раствор сливают в электролизер и полярографируют в указанных выше пределах напряжения поляризации.

Процентное содержание кадмия и цинка находят по градуировочному графику, построенному по данным результатов измерений нескольких стандартных растворов, содержащих известное количество кадмия и цинка.

Если анализируемые породы содержат много железа, способного ирреверсивно в солянокислый раствор, то в стандартные растворы, подготовленные для построения градуировочного графика, вводят хлорное железо из расчета 50—100 мг Fe на пробу.

При анализе руд одного какого-либо месторождения приготовленные стандартных растворов лучше всего производить, исходя из раствора, полученного разложением по описанному методу пустой или бедной кадмием и цинком пробы. В этом случае перед построением градуировочного графика в результаты измерений необходимо

вводить поправку на опыт, полученный с этим раствором до введения в него кадмия и цинка.

При полярографировании во всех случаях обращают внимание на то, чтобы измерения диффузионных токов в испытуемом растворе и стандартных растворах производились при одной и той же температуре.

Определение кадмия в окисленных рудах

Метод применим при содержании кадмия 0,001—5%. Определению мешают никель и кобальт.

Если в породе содержится более 0,2% Си в виде легкорастворимых соединений, то в ходе подготовки пробы для определения кадмия медь необходимо предварительно отделить.

Описываемый метод определения кадмия по сравнению с предыдущим более сложен и продолжителен, но зато более универсален и может быть применен к рудам различного состава. Кроме того, он позволяет повысить чувствительность определения примерно в 5—10 раз, если окончательный объем полярографируемого раствора принять равным 5—10 мл (вместо 50 мл), применяя для этой цели мерные пробирки емкостью 5—10 мл.

Замечено, что в богатых свинцом рудах, содержащих 25% и более свинца, результаты определения кадмия оказываются уменьшенными, если при разложении руд применяют серную кислоту. Аналогичное влияние оказывает и образующийся в ходе анализа сульфат кальция.¹

Ход анализа. Навеску тонкоизмельченной пробы 1—2 г помещают в коническую колбу из жаростойкого стекла емкостью 200 мл, смачивают водой, прибавляют 10—15 мл конц. HCl, кипятят 5—10 мин. до удаления сероводорода, прибавляют 10—15 мл конц. HNO₃ и снова кипятят до прекращения выделения окислов азота. Прибавляют 5 мл конц. H₂SO₄ и нагревают до появления паров серной кислоты.

Раствор охлаждают, прибавляют 50 мл дистиллированной воды, нагревают до кипения и, не отфильтровывая нерастворимый остаток и выпавший осадок сульфата или хлорида свинца, осаждают аммиаком полуторные окислы. Осадок отфильтровывают и промывают 1—2 раза горячей водой, содержащей небольшое количество хлорида аммония. Затем осадок гидроокисей смывают с фильтра водой в колбу, в которой производилось осаждение, растворяют в минимальном количестве разбавленной серной

¹ Если проба содержит много свинца или кальция, то вместо прибавления серной кислоты раствор упаривают досуха, обмывают стенки колбы минимальным объемом соляной кислоты и вновь упаривают досуха. Затем сухой остаток смачивают соляной кислотой, прибавляют 50 мл воды и далее поступают так, как описано выше.

кислоты (1:1) и вновь осаждают аммиаком. Осадок отфильтровывают и промывают 2—3 раза горячей водой, содержащей хлорид аммония. Осадок выбрасывают.

Оба фильтрата соединяют и кипятят до удаления аммиака и сокращения объема примерно до 100 мл. Раствор подкисляют 2—5 мл H_2SO_4 (1:1), осаждают медь, прибавляя по каплям 1—5 мл 10% раствора $Na_2S_2O_3$, кипятят до коагуляции осадка, после чего осадок отфильтровывают, промывают несколько раз горячей водой и выбрасывают.

Фильтрат кипятят до полного разложения тиосульфата натрия и коагуляции выпадающей при этом серы; затем его нейтрализуют аммиаком до появления слабого не исчезающего запаха аммиака. Раствор нагревают почти до кипения и осаждают кадмий и часть содержащегося в пробе цинка, прибавляя 10—15 мл 2% раствора Na_2S .¹ Сульфид натрия прибавляют постепенно, небольшими порциями, при интенсивном перемешивании. Если проба содержит небольшое количество цинка и характерный осадок сульфида цинка не появляется, то для полного осаждения кадмия в пробу вводят 2—3 мл раствора сульфата цинка (содержащего 5 мг Zn в 1 мл).

Для лучшей коагуляции раствор с осадком сульфидов нагревают в течение часа на водяной бане, фильтруют (фильтр с красной лентой) и промывают 1—2 раза горячей водой, содержащей сульфид натрия. Осадок смывают в колбу, в которой производилось осаждение. Оставшуюся на фильтре часть осадка растворяют в горячей концентрированной соляной кислоте. Затем в колбу добавляют еще 10 мл кислоты и кипятят до полного растворения сульфидов, после чего прибавляют 10—20 капель пергидроля и упаривают раствор до 3—5 мл. Раствор нейтрализуют аммиаком, переносят в колбу емкостью 50 мл, добавляют 20 мл хлоридно-аммиачного фона с сульфитом натрия и желатиной, доводят водой до метки, перемешивают и через 20—30 мин. полярографируют в указанных пределах напряжений поляризации.

При определении очень малых количеств кадмия (0,001—0,05%) навеску руды следует увеличить в два-три раза, а последнее разведение упаренного и нейтрализованного раствора производить в градуированной (центрифужной) пробирке емкостью 5—10 мл, применяя соответственно 2—4 мл хлоридно-аммиачного фона.

Процентное содержание кадмия определяют по градуировочному графику.

¹ При введении сульфида натрия раствор может стать сильнощелочным, что легко узнать по яркой окраске фенолфталеина. В этом случае осадок сульфидов приобретает коллоидный характер и проходит через фильтр. Во избежание этого к раствору добавляют несколько капелек соляной кислоты (1:1) пока окраска фенолфталеина не перейдет в светлорозовую.

Реактивы

1. Хлоридно-аммиачный раствор. В колбу емкостью 1 л вносят 100 г NH_4Cl , добавляют 150 мл 25% раствора NH_4OH и доводят объем водой до 1 л. Перед работой на каждые 100 мл раствора добавляют 1–2 г Na_2SO_3 и 2–3 мл 1% раствора желатинаты

2 Сульфит натрия кристаллический.

3 Желатина — 1% раствор.

4. Перекись водорода — 30% раствор.

5. Стандартный раствор меди с содержанием ее 1 мг/мл. 1 г Cu^{2+} (х. ч.) растворяют в небольшом объеме азотной кислоты, раствор упаривают с 10 мл серной кислоты (1:1) до появления паров, разбавляют водой, переносят в мерную колбу и добавляют воды до 1 л.

6. Стандартный раствор кадмия с содержанием его 1 мг/мл. 1 г металлического кадмия растворяют в небольшом объеме смеси соляной и азотной кислот и упаривают досуха. Остаток смачивают соляной кислотой (несколькими миллилитрами), добавляют воду, кипятят до растворения солей, количественно переносят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

* Метод определения кадмия, принятый в лаборатории ВСЕГЕИ

В лаборатории ВСЕГЕИ при определении кадмия отделение меди производится электролизом из азотнокислого или сернокислого раствора или металлическим железом из солянокислого раствора.¹ При этом методе отпадает необходимость последующего осаждения кадмия с цинком сульфидом натрия.

Ход анализа. Навеску пробы 1–2 г нагревают в течение часа с 15–20 мл конц. HNO_3 . Затем раствор разбавляют водой до 100 мл и выделяют медь электролизом на платиновых или алюминиевых окисированных электродах при потенциале напряжения 2,1 в.

После отделения меди раствор выпаривают до 10–20 мл, прибавляют 5 мл конц. HNO_3 , 15–20 мл конц. HCl , нагревают до прекращения выделения окислов азота, выпаривают досуха, смачивают соляной кислотой и снова выпаривают досуха. Такую обработку повторяют до полного удаления азотной кислоты, после чего приливают 5 мл конц. HCl , 20–30 мл горячей воды и нагревают до растворения солей.

Пробу вместе с нерастворимым остатком переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки хлоридно-аммиачным фоном. После охлаждения часть отстоявшегося раствора переносят в электролизер и полярографируют при потенциале 0,7–1,1 в.

Содержание кадмия находят по градуировочному графику.

Медь можно также отделять металлическим железом. После обработки породы кислотами и удаления избытка последних остаток растворяют в небольшом объеме (около 20 мл) соляной кислоты (1:8), кипятят и по охлаждению (30–40°) вносят в раствор

¹ Д. П. Щербов (с сотр.) [36, стр. 121] предлагает для этой цели применять металлический свинец; однако железо представляет большие удобства в работе. *Прим. ред.*

железную проволоку. Когда основное количество меди выделится на проволоке, последнюю вынимают и помещают в раствор немного железного порошка. Через полчаса раствор фильтруют, прибавляют 5--6 капель перекиси водорода (для окисления железа) и кипятят до разложения перекиси. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу, нейтрализуют, добавляют хлоридно-аммиачный фон и избыток сульфата натрия для разрушения остатков перекиси и полярографируют как обычно.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА

Для определения цинка навеску руды разлагают кислотами, нейтрализуют избыток кислоты, всю пробу обрабатывают известным объемом хлоридно-аммиачного раствора (фона) и визуально полярографируют с помощью ртутного капельного электрода после доведения общего объема до определенной величины.

Определению цинка мешают значительные количества марганца (больше 0,5%), а также никель и особенно кобальт.

Марганец встречается в рудах довольно часто. Это обстоятельство заставляет особенно осторожно относиться к анализу руд, качественный состав которых не определен. Присутствие мешающих количеств марганца в подготовленной к полярографированию пробе определяется довольно легко по характеру верхней площадки «цинковой волны», которая в этом случае не остается горизонтальной, а имеет все возрастающий наклон и вскоре переходит в волну марганца, расположенную между волной восстановления ионов цинка и аммония (фона).

Марганец удаляется из раствора осаждением его в виде гидрата двуокиси. Если содержание марганца в породе не превышает 5%, удобно проводить его окисление пергидролом непосредственно в хлоридно-аммиачном растворе. Осадок гидратов двуокиси марганца не отделяют от раствора. Избыток перекиси водорода восстанавливают сульфитом натрия непосредственно перед определением цинка.¹

Никель и кобальт содержатся в цинковых рудах довольно редко. По предложению В. В. Борещкой и Л. Д. Наронович [5], мешающее влияние небольших количеств никеля может быть устранено, если для подавления полярографического максимума вместо желатинны применять раствор агар-агара. В присутствии агар-агара волны восстановления никеля и цинка, обычно почти совпадающие, распадаются на две волны: волну восстановления ионов никеля и затем волну восстановления ионов цинка, что в ряде случаев позволяет производить полярографические определения никеля и цинка в

¹ Для руд с особенно сложным составом Л. Д. Долаберидзе рекомендует предварительно отделять полоторные окислы, дважды осажая их в присутствии окислителя.

одном и том же растворе.¹ Присутствие кобальта значительно осложняет анализ, так как волна восстановления ионов кобальта в аммиачной среде почти полностью совпадает с волной цинка. Методы химического отделения кобальта от цинка очень сложны. Поэтому при установленном содержании кобальта в породе порядка сотых или одной-двух десятых долей процента удобнее в данные полярографического определения цинка вводить поправку на содержание кобальта, не отделяя его. Величину поправки находят по вспомогательному графику, построенному по данным полярографирования растворов, содержащих вместе с цинком также различные количества кобальта.

Как правило, в растворах, подготовленных к полярографическому определению цинка, одновременно можно определить медь и реже кадмий.

Упрощенный метод определения цинка в рудах, содержащих менее 0,5% Мп

Метод применим при содержании 0,01—5% Zn. Определению мешают никель и кобальт.

Ход анализа. Навеску тонкоизмельченной пробы 1—0,5 г помещают в стакан емкостью 100 мл, прибавляют 10 мл конц. HCl и кипятят 5 мин. до прекращения выделения сероводорода. Затем добавляют 5—10 мл конц. HNO₃ и выпаривают до выделения солей, после чего охлаждают, прибавляют 2—3 мл конц. H₂SO₄ и нагревают почти до полного прекращения выделения паров серной кислоты. По охлаждении приливают 5—10 мл воды и кипятят для растворения сульфатов. Вновь охлаждают, нейтрализуют раствор 25% NH₄OH до появления гидратов и количественно переносят в черную колбу емкостью 50 мл при помощи 20 мл аммиачного фона, содержащего сульфит натрия и желатину. Стакан ополаскивают водой, раствор в колбе доводят водой до метки, хорошо перемешивают и дают стстояться 20—30 мин. Прозрачную отстоявшуюся жидкость сливают в электролизер и полярографируют.

Высоту полярографической волны цинка определяют в указанном выше интервале напряжения поляризации. При содержании цинка более 5% полярографируемый раствор разбавляют в несколько раз, для чего из мерной колбы отбирают пипеткой 10 или 25 мл отстоявшегося раствора, переносят в другую черную колбу емкостью 50 мл, добавляют 20 мл фона, содержащего сульфит натрия и желатину, доводят водой до метки, перемешивают и полярографируют через 30 мин.

Процентное содержание находят по градуировочному графику, построенному по данным результатов измерения нескольких стандартных растворов, содержащих известное количество цинка.

¹ По опыту лаборатории ВСЕГЕИ, количества никеля, не превышающие 0,5%, определению цинка не мешают.

Если цинк содержится в количестве долей процента или руда содержит большое количество железа, то в стандартные растворы, подготавливаемые для построения градуировочного графика, вводят хлорное железо из расчета 50—100 мг Fe на пробу.

При полярнографическом определении обращают внимание на то, чтобы измерение диффузионного тока в испытуемом растворе производилось при той же температуре, что и в стандартных растворах.

Определение цинка в рудах, содержащих до 5% Mn

Навеску разлагают кислотами, сернокислые соли переводят в раствор и последний нейтрализуют аммиаком до появления осадка гидроокисей, как при первом варианте. Затем пробу переносят в мерную колбу емкостью 50 мл при помощи 20 мл хлоридно-аммиачного фона, не содержащего сульфита натрия и желатины.¹ стакан ополаскивают водой, сливают промывные воды в колбу, не доводя, однако, раствор до метки примерно на 5 мл.

Пробу хорошо перемешивают, после чего в ней на холоду окисляют марганец перекисью водорода, которую прибавляют по каплям, встряхивая каждый раз содержимое колбы. Перекись водорода прибавляют до тех пор, пока осадок гидратов не перестанет изменять свой цвет от выпадающей гидратированной двуокиси марганца.² После часа стояния в раствор вносят 2 г Na_2SO_4 , 1 мл 1% раствора желатины, доводят его водой до метки, хорошо перемешивают и дают отстояться в течение 20—30 мин.

Прозрачную отстоявшуюся жидкость сливают в электролизер и полярнографируют. Измерение высоты полярнографической волны и вычисление концентрации цинка производят как указано выше.

* Определение цинка в рудах, содержащих никель, кобальт, марганец и большие количества меди и железа

Для определения цинка в рудах сложного состава в лаборатории ВСГ.ГЕИ [36] разработаны методы, основанные на выделении цинка в виде роданидного комплекса и соединения с метиловым фиолетовым.

Выделение цинка в виде роданидного комплекса

Метод (стр. 475) основан на экстрагировании роданидных комплексов цинка, железа и части других металлов изоамиловым спиртом с последующим отделением цинка от сопутствующих элементов с помощью сернокислого раствора роданида аммония.

¹ 100 г NH_4Cl и 150 мл 25% раствора NH_4OH растворяют в воде и доводят водой до 1 л.

² Если содержание марганца превышает 1%, то для уменьшения потерь цинка лучше основную массу марганца выделить персульфатом аммония в очень слабо кислом растворе (стр. 355). Оставшуюся часть марганца доосаждают перекисью водорода в хлоридно-аммиачном растворе. *Прим. ред.*

Из полученной спиртовой вытяжки цинк извлекают аммиачным раствором хлорида аммония и полярографируют как обычно.

Ход анализа. Навеску руды 0,5—2 г разлагают 25 мл свежеприготовленной смеси соляной и азотной кислот (3 ч. HCl и 1 ч. HNO₃). После прекращения выделения окислов азота прибавляют 5 мл H₂SO₄ (1:1) и выпаривают до выделения ее паров. Затем раствор охлаждают, прибавляют небольшое количество воды и вновь выпаривают до выделения густых паров серной кислоты. После охлаждения прибавляют 20 мл воды, кипятят до растворения солей, снова охлаждают, прибавляют 10 мл 25% раствора NH₄SCN и 25 мл изоамилового спирта и встряхивают в делительной воронке в течение 1 мин. Водный слой сливают. Спиртовый слой промывают дважды промывной жидкостью (см. «Реактивы»), добавляя ее каждый раз по 25 мл.

Затем извлекают цинк из спиртового слоя, встряхивая его в течение 1 мин. с 10 мл аммиачного раствора хлорида аммония. Для полноты извлечения рекстрагирование аммиачной жидкостью производят дважды. Аммиачный раствор, содержащий цинк, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки аммиачным фоном. Для полярографирования берут небольшую часть раствора. Содержание цинка определяют по градуировочному графику, построенному на стандартных растворах цинка, к которым до экстрагирования цинка изоамиловым спиртом добавляют по 1 мл 25% раствора FeCl₃.

Реактивы

1. *Роданид аммония* — 25% раствор.
2. *Промывная жидкость* На 1 л воды берется 250 мл 25% раствора NH₄SCN и 6 мл H₂SO₄ (1:1).
3. *Аммиачный раствор хлорида аммония*. На 1 л воды берется 75 мл 20% раствора NH₄OH и 75 мл 20% раствора NH₄Cl.
4. *Изоамиловый спирт*. Очистка и регенерация изоамилового спирта — см. стр. 477.
5. *Аммиачный фон*. На 1 л раствора берется 100 г кристаллического Na₂SO₄, 50 г NH₄Cl, 100 мл 20% раствора NH₄OH и 100 мл 2% раствора желатин.

Выделение цинка метиловым фиолетовым

Метод применим при значительных содержаниях никеля, кобальта и марганца, но не при слишком высоком содержании меди: он целесообразен также при определении малых количеств цинка в железных рудах.

Ход анализа. Руду разлагают смесью кислот, раствор переводят в солянокислый и выделяют цинк метиловым фиолетовым (стр. 473).

Полученный осадок комплексного соединения цинкметилфиолетового озольют, остаток растворяют в минимальном количестве соляной кислоты, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят до метки хлоридно-аммиачным раствором (фоном) и полярографируют как обычно.

III. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА В РУДАХ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ЦИНК

Для поляррографического определения меди, никеля и кобальта в рудах в качестве инертного электролита или поляррографического фона часто применяют хлоридно-аммиачный раствор. Однако использовать этот раствор можно лишь при анализе сравнительно бедных руд, в которых содержание никеля и кобальта не превышает десятой доли процента. Значительно лучшие результаты получаются, если в качестве комплексообразователя вместо раствора аммиака применять пиридин [4].

Пиридиновый раствор позволяет при определенных условиях получать даже для больших количеств никеля и кобальта две отчетливые волны, потенциалы полуволн которых разнятся между собой примерно на 0,3 в.

Применение пиридина благоприятно еще тем, что он, как это было показано Э. А. Остроумовым [21], образует стойкие комплексы с медью, никелем и кобальтом и позволяет осаждать при невысоком значении рН (5,5) мешающие поляррографированию ионы трехвалентного железа и хрома в форме гидроокисей, не соосаждающих медь, никель и кобальт.

С. А. Плетенев и Т. В. Арефьева [6] разработали метод поляррографического определения никеля и кобальта в рудах, шлаках и агломератах, применив в качестве фона хлоридно-пиридиновый буфер (при рН = 5,5), а для подавления максимума — свежеприготовленный раствор желатины. Растворенный кислород удаляется продуванием через раствор водорода в течение 20—25 мин., что значительно усложняет определение.

Проведенное нами совместно с В. И. Титовым и В. А. Хализовой исследование оптимальных условий совместного поляррографического определения меди, никеля и кобальта в пиридинсодержащих растворах показало, что лучшие результаты получаются, если значения рН раствора лежат в пределах от 7 до 8. При этих значениях рН ионы меди, никеля и кобальта дают хорошо выраженные поляррографические волны. В этих условиях для подавления максимума можно применять любые поверхностно-активные вещества, а растворенный кислород устранять добавлением в раствор небольшого количества сульфата натрия. Для того чтобы создать в испытуемом растворе нужное значение рН, в качестве поляррографического фона предложен раствор, содержащий пиридин, буру и борную кислоту, обладающий большой буферной емкостью.

В пиридиново-боратном растворе волны восстановления ионов меди, никеля и кобальта лежат в следующих пределах приложенного напряжения поляризации (в в):

	Медь	Никель	Кобальт
--	------	--------	---------

При применении насыщенного каломелевого электрода (НКЭ) . . .	0,2—0,5	0,5—0,9	0,9—1,3
---	---------	---------	---------

Метод одновременного определения меди, никеля и кобальта в рудах применим при содержании этих металлов 0,05—5% и кадмия меньше 0,1%. Цинк мешает определению кобальта.

При содержании в навеске пробы железа до 130 мг должен применяться борно-боратный раствор А; при содержании 130—200 мг (железные руды) — борно-боратный раствор Б.

Ход анализа. Навеску руды 0,25—0,5 г в стакане емкостью 100 мл обрабатывают 7—15 мл конц. HCl и при слабом нагревании упаривают до влажных солей.

Добавляют 2—3 мл конц. HNO₃ и, избегая перегрева, выпаривают досуха. Прибавляют 2—3 мл конц. HCl и упаривают до влажных солей. Обработку соляной кислотой повторяют 2—3 раза.

Пробу охлаждают, добавляют 3 мл HCl (1 : 1) и 10—15 мл воды и нагревают до кипения для растворения солей. Полученный раствор охлаждают и переносят в мерную колбу емкостью 50 мл. Раствор нейтрализуют щелочью до появления осадка гидратов или покраснения бумажки конго, после чего приливают 2 мл HCl (1 : 1) и по каплям 2,5 мл пиридина, часто встряхивая содержимое колбы. Раствор в колбе доводят до метки водой и хорошо перемешивают. В другую мерную колбу емкостью 25 мл предварительно вносят около 100 мг кристаллического Na₂SO₃, после чего в нее из первой колбы переливают точно 10 мл прозрачного пиридинового раствора пробы, добавляют 3 мл 1% раствора желатинны (или рыбьего пузыря), доводят объем колбы до метки борно-боратным раствором и хорошо перемешивают. Для руд, в которых содержание железа и алюминия в сумме не превышает 50%, берут борно-боратный раствор А, в то время как для руд с содержанием железа и алюминия, большим 50%, — борно-боратный раствор Б.

Полученный раствор переносят в электролизер и полярографируют между указанными выше пределами приложенного напряжения поляризации.

Процентное содержание меди, никеля и кобальта определяют по калибровочным графикам, построенным по данным измерения и изготовленных в аналогичных условиях стандартных растворов с известным содержанием меди, никеля и кобальта.

Реактивы

1. Едкий натр — 10% раствор.
2. Сульфит натрия — кристаллический.
3. Пиридин, перегнанный (температура кипения 114—115°).
4. Раствор желатинны (или рыбьего пузыря). 1 г желатинны или мелко нарезанного рыбьего пузыря растворяют при нагревании в 100 мл дистиллированной воды.
5. Борно-боратный раствор А. В 1 л дистиллированной воды при нагревании (не доводя до кипения) растворяют 10 г H₂BO₃ и 50 г Na₂B₄O₇ · 5H₂O.
6. Борно-боратный раствор Б. В 1 л дистиллированной воды растворяют при нагревании (не доводя до кипения) 20 г H₂BO₃ и 100 г Na₂B₄O₇ · 5H₂O.

IV. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА В РУДАХ

Определение свинца полярнографическим методом может быть произведено либо в солянокислой среде, содержащей избыток хлорида натрия, либо в концентрированном растворе ацетата натрия [10]. Особым преимуществом метода с использованием солянокислого раствора (фона) является то, что он во многих случаях применим для анализа руд, содержащих барий [9].¹ Он может быть использован для ускоренного определения свинца в рудах, содержащих от сотых долей до 3—5% Pb. Определение возможно и при содержании свинца в породе более 5%, если при этом исходить из меньших навесок. Однако в этом случае полученные результаты менее точны и их необходимо чаще контролировать химическим путем.

Определению свинца полярнографическим методом в солянокислой среде мешают главным образом трехвалентное железо, большие количества меди, мышьяк, сурьма, висмут и растворенный кислород воздуха. Влияние этих веществ устраняется обработкой раствора порошком металлического железа, восстановленного водородом [7].

Олово и кадмий также мешают определению, но поскольку содержание этих элементов в свинцовых рудах обычно невелико, их влиянием, как правило, пренебрегают.

Следует отметить, что определению свинца в солянокислом растворе мешает также остающийся в нерастворимом остатке пирит. При введении в такую пробу порошка железа выделяется сероводород и проба оказывается испорченной. Поэтому если в разлагаемой пробе содержится пирит, что легко обнаружить по цвету и характеру нерастворимого остатка, то перед добавлением порошка железа раствор должен быть отфильтрован или слит с нерастворимого остатка.

Для определения свинца при больших его содержаниях в пробе в качестве полярнографического фона применяют 20—35% раствор CH_3COONa . Преимущество ацетатного метода заключается в том, что он может быть применен к рудам, содержащим 1—60% Pb. В этом случае пробу разлагают соляной и азотной кислотами, после чего свинец переводят в сернокислые соли с помощью сульфата калия [11]. Нерастворимый остаток и выпавшую соль свинца отделяют от основной части раствора декантацией и обрабатывают при нагревании концентрированным раствором ацетата натрия, имеющим $\text{pH} = 6$. Полученный раствор, после охлаждения и добавления желатины, полярнографируют.

¹ Практика показывает (Е. В. Снопина, Казахский Гос. Университет, В. М. Красикова, ВСЕГЕИ), что предложенное нами разложение баритсодержащих руд в растворе соляной кислоты с добавлением хлорида бария дает наиболее полное извлечение свинца из руд.

Определению свинца по ацетатному методу непосредственно ничто не мешает, однако и этот метод имеет ограничение, так как не удается точно определять свинец при содержании его в руде менее 1%. Кроме того, при осаждении свинца в виде сульфата на этот метод, по видимому, распространяются все те ограничения, которые имеют место при применении ацетатного метода для анализа руд, содержащих барий [9].

При указанных недостатках ацетатный метод имеет то преимущество, что дает возможность определять медь, цинк и свинец из одной навески.

В зависимости от применяемого вспомогательного электрода и инертного электролита визуальное полярографическое определение производят при следующих напряжениях поляризации (в в):

	HCl	CH ₃ COONa
Ртутный анод (дно)	—	0,4—0,9
Насыщенный каломеловый электрод (НКЭ)	0,25—0,65	0,25—0,65

Г. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУДАХ¹

Ход анализа. Навеску тонконтерстой пробы 1 г помещают в коническую колбу емкостью 100—150 мл, прибавляют 25 мл HCl (1 : 1)² и, накрыв колбу воронкой, кипятят 15 мин. После этого добавляют 5 г NaCl и вновь нагревают до кипения. Затем раствор переносят в мерную колбу емкостью 10 мл, прибавляют 2 мл раствора желатини и по охлаждению доводят водой до метки.

Часть отстоявшегося солянокислого раствора наливают в сухую пробирку, наполняя ее почти доверху, всыпают в нее 0,2—0,3 г порошка железа, перемешивают и, закрыв пробирку ватным тампоном, дают отстояться 1—1,5 часа.³ Отстоявшийся прозрачный раствор осторожно сливают в электролизер и полярографируют.

Высоту волны свинца измеряют в указанных выше пределах напряжений поляризации.

Если содержание свинца немногим выше 5%, то из мерной колбы отбирают аликвотную часть, разбавляют ее в мерной колбе 1 н. раствором HCl и поступают далее так, как было описано выше.

Реактивы

1. Желатина — 1% раствор.
2. Железо металлическое — в порошке, восстановленное водородом.
3. Хлорид натрия — кристаллический.

¹ Наилучшие результаты метод дает при содержании в породе не более 3—5% Pb. При содержании свинца более 5% следует исходить из навески пробы 0,25—0,5 г.

² При разложении баритсодержащих руд одновременно с соляной кислотой добавляют 5 мл 10% раствора BaCl₂.

³ Если нерастворимый остаток окрашен в темный цвет, что указывает на возможное присутствие в пробе пирита, то перед прибавлением железа раствор надо отфильтровать.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА, МЕДИ, КАДМИЯ И ЦИНКА В БОГАТЫХ РУДАХ

Метод применим при содержании 1 — 60% Pb¹ и до 1% соединений бария.

Ход анализа [10]. Навеску тонкоистертой пробы 0,5 г помещают в стакан емкостью 100 мл, обрабатывают 15 мл конц. HCl и кипятят 5—10 мин., после чего добавляют 5—10 мл конц. HNO₃ и продолжают кипячение до прекращения выделения окислов азота. Раствор выпаривают до половины объема, вводят 2 г K₂SO₄, выпаривают до образования влажных солей, затем добавляют около 50 мл воды и нагревают до растворения солей. По охлаждении и отстаивании в течение 1,5—2 час. отделяют основную часть раствора декантацией через фильтр (белая лента).

Нерастворимый остаток и осадок сульфата свинца промывают один или два раза декантацией 2% раствором K₂SO₄. В промывных водах и в фильтрате, если требуется, определяют (стр. 606) медь и цинк, а иногда и кадмий.

Часть осадка, перенесенного на фильтр, смывают обратно в стакан ацетатным фоном, затем весь сульфат свинца растворяют в 30—50 мл ацетатного фона при кипячении в течение 10—15 мин.

Раствор охлаждают, добавляют 1 мл 1% раствора желатини и вместе с нерастворимым остатком переносят при помощи ацетатного фона из стакана в мерную колбу емкостью 100 мл. Объем раствора в колбе доводят тем же раствором до метки и хорошо перемешивают.² После отстаивания прозрачную жидкость переносят в электролизер и полярографируют. Высоту полярографической волны определяют в указанных выше пределах поляризации.

Процентное содержание свинца находят по градуировочному графику, построенному по данным измерения высоты волны стандартных растворов.

Реактивы

1. Сульфат калия — 2% волный раствор.
2. Ацетатный фон. 350—400 г CH₃COONa растворяют в 1 л воды, кипятят и после фильтрования добавляют 8 мл ледяной CH₃COOH.
3. Желатина — 1% раствор.
4. Стандартный раствор свинца с содержанием его 5—10 мг/мл.

V. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА В РУДАХ

Полярнографическое определение олова производят в растворах, содержащих 5—6 н. соляную кислоту или соляную кислоту, насыщенную хлоридом натрия или аммония. Для подавления полярогра-

¹ По нашим данным, при анализе образцов руды, содержащих до 60% Pb, ошибка колебалась в пределах 2 отн.%, что укладывается в нормы ВКЗ [1].

² Ввиду того, что результаты измерения заметно зависят от концентрации ацетатного фона, необходимо строго следить за тем, чтобы концентрация ацетата в испытуемом и стандартных растворах была одна и та же.

фического максимума в эти растворы вводят желатину; для удаления растворенного кислорода в одних случаях через раствор продувают водород или углекислый газ, а в других — удаляют кислород, растворяя в солянокислом растворе порошок железа.

Если олово в растворе присутствует в виде четырехвалентного, то процесс его восстановления в солянокислой среде на капельном ртутном электроде происходит в две стадии.

В этом случае на полярограмме появляются две волны: первая в пределах 0,2—0,4 в, отвечающая процессу восстановления ионов четырехвалентного олова на поверхности ртутного электрода, и вторая в пределах 0,5—0,7 в, отвечающая процессу восстановления дивалентного олова до металла. Если олово присутствует в форме дивалентных ионов, то на полярограмме появляется лишь одна волна восстановления.

Иной характер приобретает полярограмма восстановления четырехвалентного олова, если в солянокислый раствор ввести небольшое количество иодида калия. В этом случае обе волны восстановления четырехвалентного олова сливаются в одну общую волну, высота которой близка к сумме первых двух.

Обычно олово находится в рудах в форме касситерита и лишь в сравнительно редких случаях оно присутствует еще и в форме станнина. Практически полная нерастворимость касситерита в кислотах приводит к необходимости для разложения руды прибегать к сплавлению ее со щелочью. Получающийся раствор щелочного сплава оказывается сильно загрязненным сопутствующими элементами, многие из которых мешают полярографированию олова и, следовательно, должны быть отделены.

По сравнению с полярографическими методами определения других металлов определение олова значительно сложнее и требует больше времени, однако перед обычным объемным методом определения олова полярографический метод имеет преимущества как более производительный, особенно при анализе бедных оловянных руд.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В РУДАХ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ СТАННИНА

Метод применим при содержании олова в форме касситерита (SnO_2) от сотых долей процента до 5% [5].

Ход анализа. Навеску тонкоизмельченной руды 0,25—2 г заливают 25 мл свежеприготовленной смеси соляной и азотной кислот, нагревают в течение 30—60 мин. (до прекращения видимого разложения), разбавляют водой до 50—60 мл, вновь нагревают 10—15 мин. для растворения солей и дают отстояться. Жидкость сливают через фильтр, а осадок в стакане промывают 3 раза декантацией горячей соляной кислотой (1 : 2), сливая ее каждый раз через тот же фильтр. Затем осадок переносят на фильтр и промывают 5—6 раз горячей водой, фильтрат отбрасывают, а фильтр с осадком

сжигают в железном тигле. К остатку в тигле прибавляют 6 г Na_2O_2 и 2 г NaOH , нагревают до темнокрасного каления и сплавляют в течение 2—3 мин. После некоторого охлаждения еще теплый тигель помещают в стакан емкостью 150 мл и вливают в него 20—30 мл кипящей воды.

Выщелоченный раствор из тигля переносят в стакан, обмывая тигель горячей водой. Стакан помещают на песчаную баню и содержимое его упаривают до объема 1—2 мл. К остатку осторожно приливают 20 мл конц. HCl до нейтрализации щелочи, добавляют избыток кислоты в 30 мл и дают постоять в течение ночи. На следующий день стакан с содержимым нагревают на водяной бане до 70° , приливают 10 мл 1,5% раствора желатины, также нагревают до 70° и при хорошем перемешивании выдерживают при той же температуре еще в течение 30 мин.

После этого содержимое стакана переносят на фильтр, осадок промывают (4 раза по 15 мл) соляной кислотой (1:1) и затем горячей водой. Объем фильтрата с промывными водами не должен превышать 200 мл, поэтому раствор удобнее фильтровать непосредственно в мерную колбу или в мерный цилиндр такой же емкости и продолжать промывание до тех пор, пока фильтрат не достигнет этого объема.

Полученный раствор переливают в колбу или стакан, прибавляют 1—2 г порошка металлического железа (восстановленного водородом), нагревают до обесцвечивания окраски хлорного железа, быстро охлаждают и полярографируют, измеряя высоту волны в интервале напряжений от $-0,5$ до $-0,7$ в по отношению к насыщенному каломелевому электроду (НКЭ).

Полярографирование должно быть закончено не позднее, чем через 1 час после восстановления металлическим железом, до начала пожелтения раствора вследствие окисления закисного железа кислородом воздуха. Если раствор пожелтел, то его вновь следует восстановить, прибавив металлического железа.

По измеренной высоте волны посредством калибровочной кривой находят содержание олова (в миллиграммах или процентах).

Для построения калибровочной кривой готовят серию «холостых» растворов, проводя их через все стадии анализа, начиная со сплавления, и затем прибавляют к ним, перед доведением объема до 200 мл, различные количества стандартного раствора олова, 1—10 мг и более, в зависимости от предполагаемого содержания олова в объекте анализа.

В настоящее время в ВИМС установлено, что восстановленный водородом порошок железа в случае его отсутствия может быть заменен органическим восстановителем — аскорбиновой кислотой (витамином С) [8]. В случае применения аскорбиновой кислоты часть подготовленного к полярографированию раствора в количестве 10—20 мл отливают в пробирку или маленький стаканчик, всыпают в него, в зависимости от содержания в нем железа, 0,25—0,50 г

аскорбиновой кислоты и хорошо перемешивают. Через 15—20 мин., когда железо и растворенный кислород будут полностью восстановлены, производят полярографирование.

В полноте восстановления трехвалентного железа убеждаются качественной реакцией с роданидом (капельная проба на бумаге).

Само собой разумеется, что при работе с аскорбиновой кислотой градуировочный график строят по стандартным растворам, содержащим железо и восстановленным, как описано, с помощью аскорбиновой кислоты.

Реактивы

1. Свежеприготовленная смесь равных объемов концентрированных азотной и соляной кислот.
2. Желатина — 1,5% раствор.
3. Железо металлическое, восстановленное водородом (порошкообразное).

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В РУДАХ¹ СУЛЬФИДНЫМ МЕТОДОМ

Метод применим при содержании олова 0,01—10%. Определение мешают большие содержания мышьяка, сурьмы и молибдена.

Ход анализа. Навеску руды 0,25 г (в зависимости от ожидаемого содержания олова) помещают в фарфоровый тигель и обжигают в муфеле при 500° в течение 30—40 мин.

Одновременно в железном тигле обезвоживают 8-кратное количество едкого натра, нагревая его до плавления. После охлаждения пелочки на затвердевшую массу переносят прокаленную навеску пробы и осторожно нагревают до образования однородного сплава. Тигель снимают с горелки и в расплавленную массу в три-четыре приема вносят металлический натрий (очищенный от корки окислов) в количестве, равном навеске пробы, после чего сплавление продолжают, перемешивая время от времени содержимое тигля вращением.

В первой стадии сплавления сплав имеет оранжевый оттенок, который скоро переходит в темнокрасный цвет, что служит признаком конца сплавления.

Щелочное сплавление пробы можно также производить с применением перекиси натрия. В этом случае прокаленную пробу, как обычно, сплавляют в железном тигле с 6 частями Na_2O_2 и 2 частями NaOH в течение нескольких минут при темнокрасном калении.

Несколько остывший тигель ставят в стакан, в который налито 30—40 мл горячей воды, стакан закрывают стеклом и тигель осторожно наполняют горячей водой. После окончания бурной реакции сплав выщелачивают в том же стакане, под конец выщелачивания тигель извлекают из стакана и обмывают водой. Окончательный объем щелочного раствора достигает 200—250 мл.

¹ Метод разработан совместно с М. А. Понемунской и Н. В. Шмаковой.

В остывшую жидкость вводят 10 мл 20% раствора Na_2S и 2 г Na_2SO_4 , хорошо перемешивают и ставят стакан на кипящую водяную баню. Раствор время от времени перемешивают. Через 1—2 часа, после отстаивания, раствор фильтруют.

Цвет жидкости колеблется от желтого до бутылочно-зеленого. Темную окраску вызывает раствор коллоидного сульфида железа. Если оставить раствор отстаиваться в течение ночи, то, как правило, фильтраты получаются почти бесцветными. Присутствие железа в фильтрате дальнейшему определению олова не мешает. Осадок на фильтре три раза промывают 1,5% раствором Na_2S , содержащим 6 г KCl в 1 л, и затем два раза 1% раствором KCl .

Фильтрат объемом около 400 мл подкисляют (под тягой) концентрированной соляной кислотой до слабокислой реакции. Кислоту добавляют до тех пор, пока не начнется коагуляция выделяющейся серы, после чего в раствор бросают кусочек бумажки конго и продолжают прибавлять кислоту по каплям до перехода окраски бумажки в буроватый цвет, а затем добавляют еще 5 капель конц. HCl . После этого раствор нагревают почти до кипения и добавляют 5 мл 1,5% желатинны, хорошо перемешивают и ставят на кипящую водяную баню до полной коагуляции осадка. Осадок сульфидов отфильтровывают и промывают пять раз горячей водой.

Фильтр с осадком переносят в тот же стакан, в котором велось осаждение, добавляют 10 мл конц. HNO_3 , стакан закрывают стеклом и осторожно нагревают. После разрушения фильтра приливают 5—7 мл конц. H_2SO_4 и нагревают до выделения белых паров серной кислоты. Затем раствор охлаждают, омывают стенки стакана несколькими миллилитрами воды и вновь упаривают жидкость до паров.

По охлаждении пробу переносят в мерную колбу емкостью 50—200 мл, омывая стакан соляной кислотой (1 : 2), насыщенной хлоридом натрия (фон). В колбу на каждые 50 мл раствора добавляют 1 мл 1,5% желатинны, доводят объем до метки тем же раствором соляной кислоты и хорошо перемешивают.

В отсутствие мышьяка и сурьмы подготовленный таким образом раствор полярнографируют, измеряя высоту волны олова между 0,5—0,7 в приложенного напряжения поляризации.¹

Содержание олова вычисляют, как обычно, по градуировочному графику, построенному по стандартным растворам.

Если пробы содержат мышьяк или сурьму, то раствор, как выше описано, обрабатывают порошком железа и полярнографируют.

Содержание олова вычисляют по градуировочному графику, построенному по стандартным растворам, подготовленным аналогичным путем.

¹ Содержание в растворе небольшого количества кислорода определению не мешает.

Реактивы

1. Соляная кислота (1:2), насыщенная хлоридом натрия (фон).
2. Натрий металлический или перекись натрия.
3. Сульфид натрия — 20% раствор.
4. Сульфат натрия.
5. Хлорид калия.
6. Желатина — 1,5% раствор.

***3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА МЕТОДАМИ,
ПРИНЯТЫМИ В ЛАБОРАТОРИИ ВСЕГЕИ**

В лаборатории ВСЕГЕИ [36] разработаны методы подготовки раствора, пригодные для любых форм нахождения олова, так как не всегда можно с уверенностью дать заключение о присутствии или отсутствии в руде сульфидов олова. Кроме того, в зонах окисления сульфидных месторождений встречаются коллоидные формы двуокиси олова, легко растворимые в кислотах [3].

Полярнографическому определению олова мешают свинец, вольфрам, трехвалентное железо, а также большие количества висмута, молибдена и мышьяка. Для устранения влияния этих примесей могут быть применены следующие методы:

- 1) повторная обработка навески азотной кислотой и подсушивание остатка, чем достигается удаление большей части цветных металлов и перевод олова в нерастворимый остаток; ¹ если порода не содержит цветных металлов и сульфидов, эту операцию опускают;
- 2) сплавление породы с едкой щелочью и металлическим цинком;
- 3) осаждение большей части вольфрама, переходящего в растворимое состояние при щелочной плавке, желатиной из солянокислого раствора вместе с кремневой кислотой в виде вольфрамовой кислоты [12, 36].

Оставшиеся в растворе примеси вольфрама и других элементов при последующей обработке порошком железа выделяются в осадок или восстанавливаются до низших степеней валентности.

Ход анализа. Навеску руды 0,5—1,0 г обрабатывают при нагревании 10—15 мл конц. HNO_3 и выпаривают до полного отсутствия запаха кислоты, повторяя обработку 2—3 раза. Затем добавляют 1—2 г NH_4NO_3 , 5—6 мл конц. HNO_3 , 50—60 мл горячей воды, нагревают до кипения для растворения солей и фильтруют через фильтр (силика лента) с тампоном из бумажной массы.

Осадок промывают горячей водой, а фильтрат отбрасывают. Осадок с фильтром сжигают в фарфоровом тигле, прокаливают, переносят в железный тигель, сплавляют с 3—5 г NaOH , добавляют в горячий расплав 0,2 г металлического цинка и плавят еще 3—5 мин.

¹ Ускоренный метод определения олова без обработки азотной кислотой — см. стр. 626.

Сплав выщелачивают водой и переносят в стакан. Щелочной раствор упаривают до небольшого объема, охлаждают и, прикрыв стакан стеклом, нейтрализуют соляной кислотой. После этого добавляют еще 30 мл конц. HCl , нагревают до $50-60^\circ$, приливают 5 мл 2% раствора желатины, перемешивают, снова нагревают до просветления верхней части раствора и переносят в мерную колбу. Объем раствора доводят до 100 мл и после охлаждения перемешивают.

Отливают 30—50 мл раствора в маленькую (50—70 мл) коническую колбу с пробкой, в которую вставлен клапан Бунзена, прибавляют 1—2 г металлического порошкообразного железа и восстанавливают олово на холоду или подогревают (до $40-60^\circ$) для начала реакции в течение 40—60 мин. После этого прозрачную часть раствора сливают в стаканчик емкостью 30—50 мл и полярографируют при потенциалах 0,3—0,6 в, применяя насыщенный каломельный электрод.

Процентное содержание олова в пробе находят по градуировочной кривой, построенной, как указано на стр. 602.

Реактивы

1. Стандартный раствор олова. 1 г металлического олова растворяют в 100 мл конц. HCl . Раствор переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят водой до метки.

Стандартный раствор олова долго хранить нельзя вследствие гидролиза соединений олова.

2. Железо металлическое — порошкообразное, восстановленное водородом.
3. Желатина — 2% раствор.
4. Металлический цинк.
5. Едкий натр.

*4. УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА В РУДАХ

Метод применим для руд, содержащих олово как в виде касситерита, так и в других формах.

Предварительную обработку азотной кислотой не производят. Большую часть свинца и вольфрама выделяют вместе с кремнеземом; мышьяк и сурьму осаждают металлическим железом.

Ход анализа. Навеску руды 0,5—2 г (в зависимости от содержания олова) сплавляют в железном тигле с едкой щелочью с добавкой металлического цинка. Сплав растворяют в серной кислоте (1:2), добавляют избыток кислоты с таким расчетом, чтобы концентрация ее в растворе была 5—8%, и нагревают для растворения солей. В кипящий раствор прибавляют 2—3 капли 5% BaCl_2 и 5—10 мл 2% раствора желатины. Раствору дают постоять на теплой плитке около часа и переносят в мерный цилиндр емкостью 200 мл. Аликвотную часть раствора отфильтровывают. Фильтрат, содержащий железо, окисляют 0,3 н. раствором KMnO_4 и осаждают аммиаком олово вместе с гидроксидами других металлов. Осадок гидро-

окисей 3—4 раза промывают 2% раствором NH_4Cl с добавкой аммиака, смывают с фильтра обратно в стакан небольшим количеством воды и промывают фильтр несколько раз небольшими порциями соляной кислоты (1:1). Осадок в стакане растворяют в соляной кислоте, переносят раствор в мерный цилиндр емкостью 100 мл, добавляют 20 мл конц. HCl , 2 мл 2% раствора желатинны и доводят объем до метки. Небольшую часть раствора, взятую для измерения, восстанавливают в конической колбе с клапаном Бунзена металлическим порошкообразным железом, восстановленным водородом. При больших содержаниях в пробе мышьяка и сурьмы растворы необходимо восстанавливать при нагревании до 50—60°; в отсутствие мышьяка и сурьмы восстановление можно проводить на холоду.

Прозрачную часть восстановленного раствора сливают в стаканчик и полярографируют, как описано выше. Содержание олова определяют по градуировочному графику, построенному на стандартных растворах олова (стр. 602).

• 5. ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ОЛОВЯННЫХ РУД ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Метод разработан для определения трех форм олова — коллоидных форм двуокиси олова, станинна и касситерита — и рекомендуется для руд, не содержащих деревянистых форм касситерита.

Определение коллоидных соединений олова. Навеску руды 0,5—2 г растворяют при кипячении в 50 мл H_2SO_4 (1:3) в течение 1 часа. В кипящий раствор прибавляют 3—5 капель 5% раствора BaCl_2 , кипятят еще 10 мин., охлаждают и через час отфильтровывают нерастворимый остаток. В фильтрате перманганатом калия окисляют железо и осаждают олово совместно с железом аммиаком. Осадок промывают 2% раствором NH_4Cl с небольшой добавкой аммиака, растворяют в соляной кислоте, переносят в мерный цилиндр емкостью 100 мл, прибавляют 12 мл конц. HCl , 2 мл 2% раствора желатинны и доводят объем до метки. Часть раствора, взятую для полярографирования, восстанавливают на холоду в конической колбе с клапаном Бунзена в течение часа, сливают прозрачную часть раствора в электролизер и полярографируют. Если проба содержит мышьяк и сурьму, то восстановление необходимо проводить при нагревании раствора до 50—60°.

Определение содержания олова производят по градуировочному графику, построенному по стандартным растворам олова.

Определение станинна. Навеску руды 0,5—2 г разлагают в течение 1 часа 30 мл конц. H_2SO_4 до выделения паров. После этого раствор охлаждают, разбавляют водой до 100—150 мл, кипятят для растворения солей, в кипящий раствор прибавляют 3—5 капель 5% раствора BaCl_2 и кипятят еще 5—10 мин. Через час раствор отфильтровывают через фильтр с белой лентой, содержащей бумажную

массу. В фильтрате перманганатом калия окисляют железо и осаждают олово совместно с железом аммиаком. Осадок промывают 2% раствором NH_4Cl с добавкой аммиака и растворяют в соляной кислоте, после чего прибавляют избыток кислоты в 12 мл, 2 мл 2% раствора желатинны и доводят объем до метки. Небольшую часть раствора восстанавливают металлическим порошкообразным железом и полярографируют.

Содержание в пробе станина вычисляют по разности между определенным по указанной методике количеством олова и количеством олова, перешедшего в раствор при обработке серной кислотой 1 : 3 (коллоидные формы).

Определение касситерита. Нерастворимый остаток после обработки концентрированной серной кислотой сплавляют и определяют олово в форме касситерита тем же методом, каким определяют общее содержание олова (стр. 625).

ЛИТЕРАТУРА

1. Инструкция по применению классификации запасов твердых полезных ископаемых. Вып. 1, Металлы, Госгеолгиздат, 1948.
2. Клер М. М. Бюллетень ВИМС, № 1, 20 (1946).
3. Книпович Ю. П. Записки Всероссийского минералогического общества, XXV, 145 (1946).
4. Кольтгоф И. М., Лингейн Дж. Дж. Полярография. Госхимиздат, 1948.
5. Методы ускоренного химического анализа. Труды лабораторий геологических управлений. Вып. 1, Госгеолгиздат, 1951.
6. Плетенев С. А., Арефьева Т. В. Зав. лаб., XII, 36 (1946).
7. Плетенев С. А., Дубовицкая Е. А. Зав. лаб., XII, 57 (1946).
8. Птицын Б. В., Козлов В. А. Ж. анал. хим., IV, 35 (1949).
9. Сочеванов В. Г., Понемунская М. А. Методы определения свинца в рудах. Госгеолгиздат, 1952.
10. Сочеванов В. Г. Бюллетень ВИМС, № 11—12, 1 (1950).
11. Танаишев И. В., Мизецкая И. В. Зав. лаб., XII, 529 (1946).
12. Танаишев Н. А., Лоцманова М. И. Ж. анал. хим., 1, 226 (1946).
13. Фрумкин А. Н., Багоцкий З. А., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. Изд. Московского университета, 1952.

АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ И РУД РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ниже рассматриваются методы анализа минералов и руд бериллия, ниобия и тантала, редкоземельных элементов, титана, циркония и гафния, ванадия, молибдена, вольфрама, селена и теллура, золота, серебра и платиновых металлов.

В каждом разделе подробно излагается аналитическая характеристика данного элемента.

БЕРИЛЛИЙ¹

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Бериллий относится к рассеянным элементам земной коры. Минералы с высоким содержанием бериллия немногочисленны. Наиболее распространен из них *берилл* $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$, содержащий иногда до 7% щелочных металлов (считая на окиси), в том числе до 3% цезия, а также примеси хрома (изумруд) и железа. Более редки чисто бериллиевые силикаты — *фенакит* Be_2SiO_4 , *берtrandит* $\text{Be}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2$, а также силикаты, содержащие серу, — *гельвин* $\text{Mn}_3(\text{BeSiO}_4)_6\text{S}_2$ и *даналит* $\text{Fe}_8(\text{BeSiO}_4)_6\text{S}_2$. Из силикатов редкоземельных элементов можно отметить *гадолинит* $\text{Y}_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$. К группе шпинелей относится *хризоберилл* $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — минерал, отличающийся большой твердостью и исключительной стойкостью. Известны также фосфаты и бораты бериллия. В небольших количествах бериллий входит в состав циртолита и некоторых минералов группы пирохлора.

Минералы бериллия чаще всего связаны с пегматитовыми жилами, встречаются среди кислых силикатных пород и в слюдяных сланцах. В малых количествах (порядка тысячных долей процента) бериллий входит в состав многих силикатных пород.

II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

По химическим свойствам бериллий близок к алюминию. Окись и гидроокись бериллия также амфотерны, но их основные свойства выражены сильнее, чем у окиси и гидроокиси алюминия.

Окись бериллия BeO — тугоплавкий белый порошок, растворимый в кислотах и щелочах. Сильное прокалывание понижает

¹ При составлении настоящего раздела использована соответствующая глава первого издания, написанная Н. В. Левенфиш.

легкость растворения окиси бериллия. С расплавленной содой окись бериллия не реагирует.

Гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ осаждается при действии аммиака или сульфида аммония на растворы солей бериллия. Представляет собой белый аморфный осадок, легко растворимый в кислотах, в едких щелочах [с образованием растворимого бериллата $\text{Be}(\text{ONa})_2$] и в растворах карбонатов щелочных металлов и аммония (с образованием растворимых карбонатных комплексов).

При прибавлении карбонатов щелочных металлов или аммония к холодному раствору соли бериллия осаждаются основные соли, растворимые в избытке осадителя и вновь выпадающие при кипячении.

Фторид бериллия хорошо растворим в воде. С фторидами натрия и калия образует комплексные соединения $(\text{Na}, \text{K})_2\text{BeF}_4$ и $(\text{Na}, \text{K})\text{BeF}_3$, растворимые в воде.

Таинин количественно выделяет бериллий из слабоаммиачных растворов в виде объемистого хлопьевидного белого осадка, легко растворимого в разбавленных растворах уксусной и минеральных кислот. Виннокислые соли не препятствуют осаждению бериллия.

Бериллий дает окрашенные соединения со многими органическими красителями.

III. МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ БЕРИЛЛИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ И ПОРОД, СОДЕРЖАЩИХ БЕРИЛЛИЙ

Силикаты бериллия могут быть переведены в раствор сплавлением с карбонатами щелочных металлов (стр. 77); при высоком содержании бериллия требуется большой избыток плавня и длительное сплавление.

Этот метод применяют при полных анализах и при определении бериллия весовым методом.

Все минералы бериллия разлагаются сплавлением с бурой, но анализ осложняется введением бора. Сплавление с кислым фторидом калия также разлагает минералы бериллия. При извлечении сплава водой бериллий переходит в водную вытяжку; однако наличие некоторых примесей (барий, большое количество железа и др.) мешает полноте извлечения.

Разложение плавиковой и серной кислотами применяют при анализе пород с высоким содержанием кремнезема. Следует при этом обращать внимание на полноту удаления фтора, так как самые незначительные количества его затрудняют анализ; в присутствии фтора бериллий осаждается аммиаком неполно, осадок трудно фильтруется и получают мутные фильтраты. Необходимо поэтому двукратное выпаривание раствора с серной кислотой до полного ее удаления. Удаление избытка серной кислоты желательно также и потому, что осадок гидрата окиси бериллия легко адсорбирует ее.

При последующем прокаливании адсорбированная серная кислота удаляется с большим трудом.

Фосфаты и бораты бериллия, а также такие минералы, как даналит и гельвин, разлагаются кислотами.

Наиболее трудно проходит разложение хризоберилла. Этот минерал можно перевести в раствор только сплавлением с бурой, кислым фторидом калия или пиросульфатами.

IV. МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

В общем ходе анализа бериллий сопутствует алюминию и выделяется вместе с ним из растворов солей при действии аммиака. Поэтому для весового определения бериллия основное значение имеют методы отделения бериллия от элементов, осаждаемых аммиаком.

Из этих методов наибольшее значение имеют методы разделения, основанные на осаждении бериллия в присутствии трилона Б (двунаитриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты). Бериллий не образует прочных комплексов с трилоном и в его присутствии может быть осажден из растворов в виде гидроокиси или фосфата. Алюминий, железо, кальций, магний и ряд других элементов остаются при этом в растворе в виде прочных комплексных соединений.¹ Мы приводим описание весового трилоно-фосфатного и объемного трилоно-арсенатного методов определения бериллия. Большое распространение за рубежом имеет также осаждение бериллия в виде гидроокиси при $pH = 9,6$ по методу, уточненному Брюером [9].

Кроме методов отделения бериллия от алюминия и железа с применением комплексонов можно отметить метод отделения бериллия от алюминия сплавлением с содой, причем бериллий остается в нерастворимом остатке после выщелачивания сплава водой [11, 37]. Метод применим при значительном преобладании алюминия над бериллием; достоинством его является то, что вводимые в раствор реагенты не мешают дальнейшему анализу.

Отделение бериллия от алюминия и железа может быть также осуществлено оксихинолином, танином [37, 8] и солями янтарной кислоты [1]; при этом в осадок выделяются сопутствующие элементы, а бериллий остается в растворе.

Последние методы менее удобны при сильном преобладании алюминия и железа над бериллием.

От железа бериллий может быть также отделен осаждением железа сульфидом аммония в виннокислом растворе, электролизом с ртутным катодом и осаждением гидроокиси железа едким натром.

¹ Сводку литературы по данным методам см. в работах Р. Пршибла [24], О. А. Сонгиной [29], В. Г. Горюшиной [2].

жит алюминий. Если требуется определение алюминия, раствор подкисляют азотной кислотой и осаждают алюминий аммиаком в присутствии метилового красного; промытый осадок прокалывают и взвешивают. Осадок окиси алюминия можно сплавить с кислым фторидом калия или едкой щелочью и испытать на бериллий колориметрическим путем. По данным лаборатории ВСЕГЕИ, после получасового сплавления содержание бериллия в осадке окиси алюминия не превышает 0,03—0,04%. Незначительное количество алюминия иногда остается в осадке бериллия; его можно отделить оксихинолиновым методом.

3. ОКСИХИНОЛИНОВЫЙ МЕТОД ОТДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

При действии оксихинолина¹ в слабокислом растворе в присутствии ацетата аммония алюминий выпадает в виде кристаллического осадка $Al(C_9H_6ON)_3$; бериллий остается в растворе. Железо осаждается совместно с алюминием.

Ход анализа. Слабокислый раствор, содержащий не более 0,1 г солей алюминия и бериллия (в пересчете на окиси), нейтрализуют аммиаком. Последний прибавляют по каплям до слабого помутнения раствора, после чего приливают кислоту до его просветления. Полученный раствор нагревают до 50° и прибавляют избыток 5% раствора оксихинолина. Если количество бериллия заметно превышает количество алюминия, следует применять избыток осадителя в 50% против теоретически необходимого для связывания алюминия; при обратном соотношении достаточен избыток осадителя в 10—20%. Затем добавляют 2 н. раствор CH_3COONH_4 до появления исчезающего осадка и еще 20—25 мл его избытка. Осадку дают отстояться, фильтруют через тигель с пористым дном, промывают холодной водой и сушат при 120—140°.

Переводный множитель на Al_2O_3 — 0,1109, на Al — 0,0587.

Если определение алюминия из этой навески не нужно или если осадок содержит также железо, фильтруют через обыкновенный фильтр.

Осаждать бериллий можно без разрушения избытка оксихинолина; но в этом случае получается очень объемистый осадок, так как гидроокись бериллия адсорбирует оксихинолин. Несколько более длительным, но более удобным является метод отделения бериллия после разрушения оксихинолина. Ниже мы приводим оба варианта осаждения бериллия.

¹ Оксихинолин применяется в виде 5% раствора в 2 н. CH_3COOH . Оксихинолин не должен содержать фенола, который может образоваться при длительном хранении препарата. Фенол препятствует полноте осаждения алюминия. Очистка препарата достигается введением в 50% растворе CH_3COOH и последующим разбавлением раствора водой; выпадает оксихинолин.

Первый вариант. Фильтрат после отделения алюминия нагревают до кипения и постепенно прибавляют к нему небольшой избыток аммиака. Осадок, окрашенный в желтый или коричневый цвет, по охлаждению отфильтровывают и промывают 2% раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, содержащего несколько капель аммиака.

Второй вариант. Фильтрат после отделения алюминия кипятят с азотной кислотой (при этом он обесцвечивается) и осаждают бериллий из горячего раствора избытком аммиака.¹ Осадок следует фильтровать по охлаждению, так как он несколько растворим в горячих растворах. Осадок промывают 2% раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ или NH_4NO_3 , содержащим несколько капель аммиака.

Полученный тем или иным путем осадок гидроокиси бериллия сжигают в платиновом или фарфоровом тигле и прокалывают при высокой температуре до постоянного веса. Взвешивать осадок надо как можно быстрее, так как окись бериллия гигроскопична.

Получаемые по этому методу результаты анализа достаточно удовлетворительны. По данным Кольтгофа и Сендэла [10], результаты анализа слегка понижены для алюминия и повышены для бериллия. Повидимому, существенное значение имеет то, как была проведена нейтрализация раствора до прибавления осадителя.

4. ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ

Ход анализа с конечным весовым определением бериллия был приведен при описании методов его отделения от алюминия и железа. При определении надо соблюдать следующие условия.

1. Осаждать бериллий следует свеженепрегранным аммиаком, так как осадок гидроокиси частично растворяется в присутствии карбоната аммония.

Осаждение на холоду является более полным, но осадок плохо фильтруется и плохо промывается. Поэтому мы рекомендуем осаждение бериллия производить при нагревании, но перед фильтрованием раствор охлаждать.

Осадок гидроокиси бериллия склонен адсорбировать соли щелочных металлов.

2. Взвешивать окись бериллия следует в закрытом тигле и возможно быстрее вследствие гигроскопичности ее. При повторном взвешивании рекомендуется сначала поставить на чашку весов разновес и лишь затем перенести тигель из эксикатора на чашку весов.

3. Осаждение бериллия таннином целесообразно при малом содержании бериллия. Осаждению не мешает присутствие карбонатов, тартратов и оксалатов.

Ход анализа. К слабокислому раствору прибавляют нитрат аммония (около 10 г на 100 мл раствора), нагревают до кипения и

¹ При малом содержании бериллия лучше добавлять немного таннина.

приливают свежеприготовленный 3% раствор таннина в десятикратном количестве по отношению к окиси бериллия. К кипящему раствору прибавляют по каплям аммиак до запаха. По охлаждению осадок отфильтровывают (лучше при отсасывании) и промывают водой. Осадок прокаливают и взвешивают окись бериллия.

5. ОБЪЕМНЫЙ ТРИЛОНО-АРСЕНАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

Недостатком весовых методов определения бериллия является их продолжительность. Для быстрого определения бериллия в минералах и концентратах может быть применен объемный трилоно-арсенатный метод, разработанный в лаборатории Гиредмета В. Г. Горюшиной и Т. А. Арчаковой [4].

Бериллий осаждают в виде арсената; влияние сопутствующих элементов устраняется добавлением трилона Б. В отличие от фосфата бериллия кристаллический осадок арсената бериллия-аммония можно получить в форме, пригодной для конечного определения при однократном осаждении; при этом достигается отделение бериллия от большинства сопутствующих элементов. При осаждении бериллия в виде арсената цирконий удерживается в растворе комплексом. Присутствие фосфатов в анализируемом растворе не мешает, если содержание пятиоксида фосфора превышает содержание окиси бериллия не более чем в четыре раза. Осадок арсената бериллия-аммония растворяют в соляной кислоте и заканчивают определение иодометрическим методом.

При проверке метода на образцах бериллиевых концентратов максимальные отклонения от среднего результата составляли 1,5%.

Ход анализа. Разложение навески проводится так же, как при трилоно-фосфатном методе. Сплав выщелачивают горячей водой, разбавляют раствор до 50—60 мл, приливают 10 мл HCl (1:1) и нагревают до полного растворения осадка. К полученному раствору прибавляют 1 мл 30% раствора H_2O_2 , 7 мл 15% раствора трилона Б, 10 г NH_4NO_3 и 5 г Na_2HASO_4 . По растворении солей приливают аммиак (1:1) до появления мути, не исчезающей при перемешивании раствора. Затем медленно вливают при помешивании 20 мл 15% раствора CH_3COONH_4 . Раствор с осадком кипятят 2—3 мин. и выдерживают на кипящей водяной бане до перехода осадка в кристаллический.¹ По охлаждении осадок отфильтровывают и промывают на фильтре холодной промывной жидкостью до исчезнове-

¹ Если в течение часа осадок не перейдет в кристаллический (это может иметь место при анализе концентратов сложного состава), раствор охлаждают, отфильтровывают осадок, растворяют его в соляной кислоте (1:3) и проводят повторное осаждение, добавив 3 мл 15% раствора трилона Б и остальные реактивы в тех же количествах что и при первом осаждении.

ния реакции на арсенат-ион (проба с нитратом серебра в нейтральной среде).

Промытый осадок растворяют на фильтре в горячей соляной кислоте (1:3), собирая фильтрат в стакан, и промывают фильтр той же кислотой. Полученный раствор переносят в коническую колбу с притертой пробкой и обмывают стенки стакана соляной кислотой (1:3); общий объем раствора должен составить 150 мл.

По охлаждению к раствору добавляют 5 г КJ, закрывают колбу пробкой и через 5 мин. медленно титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В конце титрования добавляют 2 мл 0,5% раствора крахмала, после чего при энергичном взбалтывании продолжают титрование до полного обесцвечивания раствора.

1 мл 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ соответствует 0,000451 г Be.

Реактивы

1. Трилон Б — 15% раствор; приготовление — см. стр. 633.
2. Арсенат натрия или аммония, двузамещенный.
3. Промывная жидкость. 1% раствор NH_4NO_3 , нейтрализованный аммиаком по метиловому красному.

6. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

Для колориметрического определения бериллия предложен целый ряд органических соединений.¹ Ни один из колориметрических методов определения бериллия не является строго специфичным.

Наиболее чувствительны флуоресцентные методы с применением хинализарина и мориана; по данным Сеидэла [28], реакция с морином позволяет открыть бериллий при его содержании до 0,001 $\mu/\text{мл}$.

Наибольшее распространение имеет хинализариновый метод. Хиализарин (1,2,5,8-тетраоксиантрахинон) дает с бериллием в щелочных растворах васильково-синюю окраску; в отсутствие бериллия раствор красителя окрашен в фиолетовый цвет. Присутствие алюминия не мешает определению бериллия. Гидроокиси магния, циркония, тория и редкоземельных элементов адсорбируют хинализарин, давая синий лак. Из металлов, образующих амфотерные гидроокиси, окраску с хинализарином дает только цинк.

Недостатком метода является малая стойкость щелочных растворов хинализарина. Кроме того, качество продажного препарата не всегда удовлетворительно. Поэтому значительный интерес представляет синтезированный в 1954 г. Институтом чистых реактивов новый реагент — бериллон II ИРЕА [7].

В щелочной среде бериллон дает с бериллием растворимое соединение синего цвета; окраска самого реактива в этих условиях фиолетово-красная. Определению бериллия мешают медь, кобальт и в меньшей степени магний. Редкоземельные металлы не мешают определению.

¹ О цветных реакциях на бериллий и новых колориметрических методах см. работу В. И. Кузнецова [5].

Хинализариновый метод

Ход анализа. Навеску породы 0,3—2 г разлагают в платиновой чашке смесью плавиковой и серной кислот. Содержимое чашки выпаривают до густых паров серной кислоты, затем охлаждают, обмывают края чашки водой и выпаривают содержимое досуха, чтобы полностью удалить фтор. Сухой остаток смачивают 6—8 мл конц. HCl, прибавляют 20—30 мл горячей воды и нагревают до растворения солей. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают 2—3 раза горячей водой и озоляют в платиновом тигле. Фильтрат сохраняют.

Прокаленный осадок сплавляют с 5—6-кратным количеством соды с добавкой небольшого количества (около 0,1 г) буры.¹ Сплав растворяют в соляной кислоте (1:1), раствор кипятят для удаления углекислого газа и присоединяют к основному фильтрату. Если после растворения сплава остается осадок, его отфильтровывают и отбрасывают.

В соединенном фильтрате осаждают бериллий совместно с другими гидроокисями прибавлением аммиака до отчетливого запаха. Осадок отфильтровывают и промывают 2% раствором NH_4NO_3 , содержащего аммиак.

Промытый осадок смывают с фильтра горячей водой в стакан, фильтр промывают 10 мл HCl (1:1) и затем 2—3 раза горячей водой. Полученный раствор выпаривают до объема 50—60 мл, нагревают и прибавляют к нему по каплям 10% раствор NaOH до полной нейтрализации кислоты. После этого смесь охлаждают до 40—50° и прибавляют 15 мл 10% раствора NaOH и 4—5 мл 10% раствора Na_2S . Раствор несколько раз перемешивают, очищая палочкой стенки стакана от приставших частиц, и оставляют на ночь. Если на следующий день раствор над осадком будет окрашен в зеленоватый цвет, к нему добавляют 1—2 капли 10% раствора FeCl_3 , нагревают до 40—50°, приливают 1—2 мл 10% раствора Na_2S , перемешивают и оставляют стоять до просветления. Затем раствор вместе с осадком переносят в мерные колбы емкостью 100—200 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Часть раствора отфильтровывают через сухой фильтр, предварительно обработанный 5% раствором Na_2CO_3 и высушенный. Аликвотные части раствора колориметрируют.

При отсутствии меди и других цветных металлов можно отделять железо прибавлением только едкого натра.

При определении бериллия в ходе полного анализа (или общей гравески) его осаждают аммиаком вместе с алюминием и железом. Чтобы получить более рыхлый осадок, при осаждении добавляют немного бумажной массы.

¹ Осадок можно также сплавить с 5—6-кратным количеством кислого фтора казана, сплав растворить в серной кислоте (1:1) и раствор выпарить досуха для полного удаления фтора.

Бериллий отделяют от железа сплавлением прокаленного осадка с едким натром. Сплавление лучше всего проводить в серебряном тигле. Для этого расплавляют в тигле около 4 г NaOH, не содержащего карбоната, дают сплаву остыть и переносят на него осадок полупрозрачных окислов. Сплавляют 5—10 мин. на несильном огне, перемешивая сплав осторожным вращением тигля. Продолжительное сплавление не рекомендуется, так как вытяжка в этом случае приобретает сероватый оттенок. Тигель со сплавом по охлаждении помещают в небольшой стакан с горячей водой и нагревают до разложения сплава, затем тигель вынимают и обмывают его горячей водой. Разбавленный водой раствор отфильтровывают и промывают осадок горячей водой с небольшим количеством едкой щелочи.

Осадок гидроокиси железа получается порошкообразный, небольшого объема; он легко фильтруется и промывается. При слишком долгом стоянии раствора на горячей плитке осадок иногда становится слизистым. При большом содержании железа осадок необходимо озолить и снова сплавить с едким натром, а вытяжку присоединить к первой, так как в осадке при первом выщелачивании может остаться 10—15% всего бериллия. Вытяжку помещают в мерную колбу и доводят до метки водой.

Колориметрирование. Колориметрирование производят методом титрования в цилиндрах Эггерца, колориметрических трубках или высоких стаканчиках одинакового стекла и одинакового диаметра. Для этого аликвотную часть раствора разбавляют до 45 мл свежеприготовленным 0,25 н. раствором NaOH, добавляют 2—3 мл свежеприготовленного 0,025% ацетонового раствора хианализарина и перемешивают. В другой такой же цилиндр или стакан берут 40 мл 0,25 н. раствора NaOH и столько хианализарина, сколько брали для пробы, и титруют из микробюретки стандартным раствором бериллия до совпадения окрасок. Уравнивают объем 0,25 н. раствором NaOH.

Если цвет раствора пробы чисто синий, это значит, что хианализарина прибавлено недостаточно. В этих случаях можно добавить в оба раствора одинаковое количество хианализарина или, так как густые окраски труднее сравнивать, лучше разбавить оба раствора в два раза 0,25 н. раствором NaOH, или же повторить определение с меньшей аликвотной частью.

При очень малом содержании бериллия щелочную вытяжку доводят до возможно меньшего объема и колориметрируют весь раствор.

Примечания. 1. Колориметрировать можно растворы, содержащие 0,01—0,05 мг BeO в 50 мл раствора.

2. Количество хианализарина в обоих растворах должно быть строго одинаковым.

3. Щелочные растворы хианализарина малоустойчивы. Соединение хианализарина с бериллием более стойко, при стоянии синий оттенок растворов усиливается.

ваается, что приводит к искажению результатов. Колориметрировать бериллий следует сразу после прибавления хинализарина. Если применяют раствор хинализарина в едком натре, его надо готовить небольшими порциями.

4. Применяемый едкий натр не должен содержать карбонатов, так как в их присутствии бериллий начинает выделяться в осадок.

5. Необходимо применять один и тот же раствор щелочи для раствора пробы и раствора для сравнения.

6. Присутствие хроматов уже при содержании их порядка десятой доли процента искажает оттенок. В этих случаях следует прибавить к раствору 1—2 капли раствора гидрата гидразина; восстановленный хром при не слишком большом его содержании не мешает определению бериллия.

Реактивы

1. *Едкий натр* — свежеприготовленный 0,25 н. раствор. Раствор лучше хранить в парафинированной склянке или фарфоровой посуде.

2. *Хинализарин* — 0,025% раствор в ацетоне. Раствор следует хранить в темноте. При отсутствии ацетона 0,0125 г хинализарина растворяют в 50 мл 0,25 н. раствора NaOH; в последнем случае раствор устойчив не более получаса.

Качество продажного реактива необходимо испытать на стандартном растворе бериллия. Некоторые препараты хинализарина плохо реагируют с бериллием; при добавлении бериллия к щелочному раствору красителя окраска сначала изменяется, а затем цвет остается постоянным, не доходя до васильково-синего.

3. *Стандартный раствор бериллия*. Точную навеску металлического бериллия или его соли (нитрата или карбоната), отвечающую 0,1 г BeO , растворяют в 2 мл HCl (если взят металл или карбонат) или в подкисленной воде. Раствор разбавляют до 100 мл водой. 10 мл этого раствора разбавляют перед определением до 100 мл 0,25 н. раствором NaOH. Такой раствор содержит 0,1 мг BeO в 1 мл. Щелочной раствор бериллия не следует держать на свету и долго хранить.

Бериллоновый метод

Бериллон II ИРЕА образует с бериллием соединение синего цвета. Максимальное развитие интенсивности окраски происходит в интервале pH = 12—13. С помощью бериллона можно определять бериллий фотоколориметрическим путем.

Разложение навески и отделение мешающих компонентов может быть выполнено так же, как и при хинализариновом методе. Более надежным и удобным методом отделения и концентрации бериллия является осаждение фосфата бериллия в присутствии трилона Б с титаном в качестве коллектора. При этом методе исключается возможность потери бериллия за счет его адсорбции объемистыми осадками отделяемых компонентов. Метод разработан в лаборатории Гирсмета Б. С. Цывиной и Н. К. Давидович. Устранение влияния титана при последующем колориметрировании бериллия достигается связыванием титана перекисью водорода; в щелочной среде образующийся комплекс бесцветен и не влияет на окраску бериллия с бериллоном.

Ход анализа. Навеску тонкоизмельченной руды 0,2—0,5 г обрабатывают в платиновой чашке 5 мл плавиковой кислоты. После выпаривания избытка кислоты остаток сплавляют с бифторидом калия (стр. 638). Сплав растворяют при нагревании в 50—60 мл HCl (1 : 20).

По растворении к охлажденному раствору, занимающему объем 50—60 мл, добавляют 2 мл 0,2% раствора соли титана,¹ 1—2 капли HNO_3 , 10 мл 15% раствора трилона Б и 10 мл 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Раствор нейтрализуют разбавленным аммиаком до слабокислой реакции по метиловому оранжевому, добавляют 10 мл 15% раствора CH_3COONa и кипятят 2—3 мин.

По охлаждении (через 1—1,5 часа) раствор фильтруют через плотный фильтр с бумажной массой, промывают осадок 2—3 раза холодной водой и затем растворяют его на фильтре 10—20 мл горячей соляной кислоты (1 : 4). Фильтр промывают 3—4 раза горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан, в котором производилось осаждение.

К соединенному фильтрату добавляют 2,5 мл 3% раствора H_2O_2 и прибавляют по каплям 20% раствор NaOH до обесцвечивания желтой окраски титанового соединения. Полученный раствор переносят в мерную колбу² и добавляют 20% раствор NaOH из расчета 2,5 мл NaOH на 100 мл, после чего разбавляют до метки водой и перемешивают.³ Затем в цилиндр или колбу емкостью 50 мл отбирают аликвотную часть (содержащую 2—20 γ BeO), добавляют 1 мл 0,01% водного раствора бериллона и перемешивают. Развившуюся по истечении 10—15 мин. сине-фиолетовую окраску измеряют с помощью фотоколориметра при красном светофильтре (600 $m\mu$) или сравнивают со шкалой стандартов.

Так как для правильного определения бериллия существенное значение имеет реакция раствора, в лаборатории ВСЕГЕИ принято устанавливать ее с тропеолином 0. Для этого порцию раствора, содержащую 2—30 γ Be , помещают в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют водой примерно до 30—35 мл. Прибавляют три капли 0,1% раствора тропеолина 0 и осторожно титруют концентрированной соляной кислотой до появления желтого оттенка в окраске индикатора. Окончательно устанавливают pH раствора пробы 10% раствором NaOH , причем лучше установить pH ближе к 13, чем к 12.

Для этого удобно пользоваться следующим приемом.

Известно, что $\text{pH} = 12$ достигается при добавлении 0,5 мл 10% раствора NaOH к 49,5 мл воды, а $\text{pH} = 13$ — при добавлении 0,9 мл того же раствора к 49,1 мл воды. Поэтому перед установкой pH в анализируемых растворах рекомендуется приготовить две колбочки (такие же, как для пробы), влить в них по 30—35 мл воды (тот же объем, что и в колбочке с анализируемым раствором) и по 3 капли 0,1% раствора тропеолина 0, затем в одну колбочку добавить

¹ 0,2% раствор соли титана готовят растворением металлического титана в соляной кислоте или сплавлением соответствующего количества двуокиси титана с пиросульфатом с последующим выщелачиванием сплава соляной кислотой (1 : 3).

² При содержании окиси бериллия менее 0,01% емкость колбы должна быть 50 мл, при содержании до 0,07% — 100 мл, при более высоком — 250 мл.

³ Подготовку раствора к колориметрическому определению бериллия следует проводить в день определения.

0,5 мл, а в другую 0,9 мл 10% раствора NaOH. Титровать пробы следует до окраски, лежащей между окрасками этих двух колбочек.

В колбочку с анализируемым раствором прибавляют 2 мл 0,01% раствора бериллона,¹ разбавляют до метки водой, хорошо перемешивают и через несколько минут колориметрируют.

Окраску сравнивают с холостой пробой, содержащей те же реактивы. Измерение производят при помощи фотоколориметра с красным светофильтром с максимумом пропускания 600 *тм*.

Калибровочную кривую строят для концентраций бериллия 0—25 γ в 50 мл раствора, с интервалами 2—2,5 γ . Соответствующие количества стандартного раствора помещают в мерные колбы емкостью 50 мл, разбавляют водой до 30—35 мл, добавляют по три капли индикатора (тропеолина 0) и устанавливают рН = 12—13, как описано выше. По полученным данным строят график в координатах концентрация бериллия — экстинкция.

Реактивы

1. *Стандартный раствор бериллия.* Запасной раствор (раствор 1) содержит в 1 мл около 0,5 мг Ве. Разбавлением этого раствора водой готовят более слабые растворы. Удобно иметь два стандартных раствора с концентрацией бериллия 10—15 γ /мл (раствор 2) и 2—2,5 γ /мл (раствор 3).

2. *Бериллон II ИРЕА* — водный 0,01% (или 0,05%) раствор. Готовят по точной навеске. После приготовления свежего раствора необходимо проверить 1—2 точки калибровочной кривой.

3. *Тропеолин 0* — 0,1% водный раствор.

V. АНАЛИЗ БЕРИЛЛИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД

Силикаты. Силикаты разлагают сплавлением с содой. При значительном содержании бериллия необходим большой избыток соды (10-кратное количество) и длительное сплавление. Остаток после удаления кремниевой кислоты следует сплавить и после растворения сплава присоединить к основному раствору.

При осаждении гидроокисей бериллия и других элементов следует применять свежеспергаанный аммиак и при переосаждении добавлять мацерированной бумаги. Фильтрат от гидроокисей следует подкислить, прокипятить для удаления углекислого газа и добавить избыток аммиака, не содержащего карбонатов; если появится осадок, — присоединить его к основному.

При значительном преобладании алюминия над бериллием оба металла удобно разделить содовым методом. Железо в остатке отделяют от бериллия едким натром, сульфидом аммония в виннокислом растворе или (при малом его содержании) оксихинолиновым методом.

¹ Если увеличить количество бериллона до 5 мл 0,05% раствора, то можно определять до 40 γ Ве в 50 мл.

Если содержание бериллия велико, можно применить оксихинолиновый метод разделения.¹

Из аликвотной части раствора можно осадить сумму алюминия, бериллия и железа, а из другой части определить бериллий одним из указанных выше методов.

Если определения кремнезема не требуется и, в особенности, если желательно применить большую навеску, можно разложить пробу плавиковой и серной кислотами. Однако при этом следует обращать особое внимание на полноту удаления фтора, так как даже небольшие количества фторидов препятствуют осаждению бериллия. Необходимо двукратное выпаривание раствора досуха с серной кислотой.

Хризоберилл. Хризоберилл может быть разложен сплавлением с бифторидом калия. Сплав разлагают водой и дважды выпаривают с серной кислотой досуха для удаления фтора. Далее анализ ведут так же, как для силикатов.

Кремнезем определяют из отдельной навески сплавлением с бурой или с пиросульфатом калия; в последнем случае следует начинать сплавление при низкой температуре (только до расплавления); если сплав быстро затвердевает, его надо охладить, добавить 0,5 мл конц. H_2SO_4 и опять начать сплавление. Все основное разложение проходит при этой температуре; только в конце температуру на 15—20 мин. поднимают до темнокрасного каления. Если сплавление с пиросульфатом применяется для полного анализа, следует по возможности удалить серную кислоту выпариванием.

Фосфаты. Фосфат-ион следует отделить сплавлением образца с содой и выщелачиванием сплава водой. В водную вытяжку переходит и алюминий; бериллий остается в нерастворимом остатке. Для полного отделения фосфатов сплавление и извлечение сплава водой надо повторить.

Фосфор можно определить также разложением кислотами и осаждением молибденовой жидкостью.

Бораты. Бораты разлагают кислотами. Борную кислоту определяют из отдельной навески; в общем ходе анализа ее удаляют выпариванием с соляной кислотой и метиловым спиртом (см. «Силикаты»). В остальном породе (минерал) анализируют как силикат.

Методы разложения пород для определения малых количеств бериллия приведены на стр. 638, 640.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализы алюминия и его сплавов. ИЛ, 1947.
2. Горюшина В. Г. Зав. лаб., № 6, 647 (1954).
3. Горюшина В. Г. Зав. лаб., № 2, 148 (1955).

¹ При всех соотношениях алюминия, бериллия и железа наиболее удобны методы выделения бериллия в присутствии комплексона.

4. Горюшина В. Г., Арчакова Т. А. Зав. лаб., № 5, 532 (1956).
 5. Кузнецов В. И. Ж. анал. хим., X, 276 (1955).
 6. Левенфиш Н. В. Определение малых количеств бериллия в минералах и горных породах. Материалы ЦНИГРИ, Геохимия, № 2 (1937).
 7. Лукин А. М., Заварихина Г. Б. Ж. анал. хим. XI, 393 (1956).
 8. Остроумов Э. А. Реакции металлы, № 5, 25 (1938).
 9. Brewer P Analyst, 77, 539 (1952).
 10. Kolthoff J., Sandell E. J. Am Chem Soc., 50, 1900 (1928).
 11. Wunder M., Wenger P. Z. anal. Chem., 51, 470 (1912).
-

НИОБИЙ И ТАНТАЛ¹

Свойства соединений ниобия и тантала чрезвычайно близки; очень многие аналитические реакции являются общими для обоих элементов. В природных соединениях оба эти элемента постоянно сопутствуют один другому. Поэтому главные аналитические реакции и методы определения ниобия и тантала рассматриваются в одном разделе.

Анализ материалов, содержащих ниобий и тантал, принадлежит к наиболее трудным разделам аналитической химии. Основными затруднениями до недавнего времени были невозможность получения устойчивых растворов и отсутствие характерных аналитических реакций для этих элементов. В нейтральных и слабощелочных растворах соединения ниобия и тантала очень легко гидролизуются, а в кислых растворах выделяются ниобиевая и танталовая кислоты, практически не растворимые в воде.

Особенно сложен анализ материалов, содержащих, наряду с ниобием и танталом, также цирконий и титан, вследствие трудности их разделения. Дело осложняется тем, что присутствие циркония и титана отражается на поведении ниобия и тантала в ряде аналитических реакций. С другой стороны, реакции циркония и титана также оказываются измененными в присутствии ниобия и тантала. Это взаимное влияние получило название «потери индивидуальности». Явление это можно наблюдать на следующем примере.

При выщелачивании холодной водой бисульфатного сплава «земельных кислот»² они почти полностью остаются в нерастворимом остатке. Титан при такой же обработке полностью переходит в раствор. На этом основании считалось, что при выщелачивании холодной водой бисульфатного сплава смеси окислов ниобия, тантала и титана первые два элемента остаются в нерастворимом остатке, а титан переходит в раствор. Этот метод долгое время являлся

¹ Весьма частыми спутниками ниобия и тантала в природных минералах и рудах являются титан и цирконий, а также редкоземельные металлы. Поэтому в настоящем разделе отводится значительное место методике отделения и определения указанных элементов. Во избежание повторений в разделах, посвященных титану, цирконию и редкоземельным элементам, вместо описания некоторых методов отделения и определения их дается ссылка на «Ниобий и тантал».

² «Земельными кислотами» принято называть ниобиевую и танталовую кислоты, а также пентаокиси ниобия и тантала.

основным для отделения тантала и ниобия от титана. Позднее выяснилось, что при большом содержании тантала и ниобия значительная часть титана остается в осадке, а при преобладании титана тантал и ниобий, особенно последний, в значительном количестве переходят в раствор.

Большую роль в развитии аналитической химии ниобия и тантала сыграли работы В. Шеллера с сотрудниками [32] и исследования ряда советских аналитиков. Широкие возможности открыло внедрение в аналитическую практику практики экстракционных, хроматографических и спектрофотометрических методов.

Анализ ниобиево-танталовых минералов и руд до сих пор относится к весьма сложным процессам, требующим критического отношения к применяемым методам и нередко превращающимся в исследовательскую работу самостоятельного значения.

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Природные минералы ниобия и тантала представлены либо солями метаниобиевой и метатанталовой кислот (реже ортонниобиевой и ортотанталовой), либо сложными комплексными соединениями, в состав анионов которых входят SiO_4^{4-} , TiO_4^{4-} , ZrO_4^{4-} , SnO_4^{4-} , а катионами являются кальций, редкоземельные элементы, железо, марганец, уран. В природе неизвестны минералы, содержащие только ниобий или только тантал. Склонность к образованию комплексных анионов и широко развитое изоморфное замещение составляющих придают большую сложность составу минералов ниобия и тантала.

Известно до 80 названий минералов ниобия и тантала, причем многие из них относятся к разновидностям одних и тех же минералов. Наиболее распространенными являются метаниоботанталаты железа и марганца общей формулы $(\text{Fe}, \text{Mn}) [(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3]_2$. Ниобий и тантал замещают в этих минералах друг друга в разнообразных соотношениях: при преобладании ниобия минерал получает название *колумбита*, при преобладании тантала — *танталита*. С другой стороны, двухвалентное железо и марганец также изоморфно замещают друг друга в различных отношениях. Химический состав этих минералов в соответствии с изоморфными замещениями колеблется в широких пределах: Nb_2O_5 от 2 до 77%, Ta_2O_5 — от 1 до 84%, FeO — от 5 до 14%, MnO — от 1 до 15%. Постоянными примесями танталита и колумбита являются TiO_2 (до 1,5%), WO_3 (до 1%) и SnO_2 (до 1,5%).

Большое практическое значение имеют минералы группы титано-ниобатов — весьма сложные, непостоянные по составу, содержащие, наряду с ниобием и танталом, титан, редкоземельные и другие элементы. В качестве примеров таких минералов приведем *пирохлор* $(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{F})_7$, состав которого усложняется содержанием различных изоморфных примесей; *лопарит* — сложный ниобо-

титанат цериевой группы, кальция и натрия; *эшинит* — титаноионобат цериевой группы и тория; *эвксенит* — титано-танталоионобат итриевой группы, урана, кальция и железа; *мурманит*, *ферсманит* — ниобо-титано-силикаты сложного состава.

В заключение отметим редкий минерал *самарскит* — танталоионобат иттрия и других редкоземельных металлов, кальция, железа и урана. Формула его $(Y, Er)_4(Nb, Ta)_6O_{21}$. Минерал имеет очень сложный состав, включая в небольшом количестве ряд других элементов. К редким минералам относится также *о-ниоботанталат фергусонит* состава $TR(Nb, Ta)O_4$, где TR — редкие земли.

Ниобиево-танталовые минералы генетически связаны с продуктами кристаллизации остаточной магмы. Почти все известные месторождения их приурочены к пегматитам, преимущественно гранитным. Весьма характерна ассоциация ниобия и тантала с титанием, цирконием, вольфрамом, оловом.

III. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Пизшая валентность ниобия и тантала в их соединениях равна 2, высшая — 5. Однако в аналитической практике приходится иметь дело, за редкими исключениями, лишь с соединениями высшей валентности. Соединения, в которых ниобий и тантал имеют меньшую валентность, весьма нестойки.

Пятиокиси ниобия и тантала Nb_2O_5 и Ta_2O_5 представляют собой твердые белые нелетучие вещества, плавящиеся при высокой температуре (соответственно 1520 и 1470°). Пятиокись ниобия желтеет при прокаливании, делаясь вновь белой при охлаждении. Пятиокиси ниобия и тантала не растворимы в воде и (практически) в разбавленных растворах минеральных кислот, за исключением плавиковой, в которой растворяются с образованием достаточно устойчивых комплексных соединений типа H_2MeF_7 или H_2MeOF_6 . Эти окислы растворяются также в растворе, содержащем концентрированную серную кислоту и сульфат аммония, и в расплавленном бисульфате калия.

Пятиокиси ниобия и тантала обладают кислотными свойствами и растворяются в расплавленных гидроксидах и карбонатах щелочных металлов, образуя соли ниобиевой и танталовой кислот — ниобаты и танталаты.

Ниобиевая и танталовая кислоты принадлежат к весьма слабым кислотам. В воде и разбавленных растворах минеральных кислот (кроме плавиковой) они практически не растворяются.

Щелочные соли ниобиевой и танталовой кислот растворимы в воде, причем растворимость калиевых солей выше растворимости натриевых. В водных растворах эти соли устойчивы лишь при наличии избытка свободной щелочи; если последний отсутствует, они практически необратимо гидролизуются, выделяя в осадок земельные кислоты в форме коллоидных гидратов, богатых водой.

Земельные кислоты являются настолько слабыми, что при действии на щелочные растворы ниобатов и танталатов даже такой слабой кислоты, как угольная, выделяются в осадок; тем легче идет выделение земельных кислот в осадок при действии на раствор ниобатов и танталатов более сильных кислот. Однако склонность земельных кислот к образованию коллоидных растворов делает их осаждение при подкислении растворов не вполне количественным.

Земельные кислоты образуют с некоторыми органическими кислотами (винная, шавелевая) растворимые и устойчивые в воде комплексные соединения. На реакции комплексообразования основаны методы удержания ниобия и тантала в растворах.

Виннокислые комплексы ниобиевой и танталовой кислот довольно устойчивы в водных растворах. Аммиак не осаждает земельных кислот из виннокислого раствора. При внесении в такой раствор избытка азотной или соляной кислоты и кипячении происходит почти количественное выделение осадка ниобиевой и танталовой кислот. Эта реакция специфична и важна в практике анализа. Мешают выделению земельных кислот в указанных условиях титан и цирконий; совместно с ниобием и танталом осаждается вольфрам.

Оксалатные комплексы также образуют довольно устойчивые растворы. Аммиак количественно осаждает из таких растворов земельные кислоты; при действии минеральных кислот происходит лишь частичное осаждение.

Из неорганических комплексообразователей особенно прочные комплексы образует плавиковая кислота. Малоустойчивые комплексы дает и серная кислота, что объясняет некоторую растворимость земельных кислот в серной кислоте.

Плавиковая кислота растворяет, как было указано выше, пятиокиси ниобия и тантала и их кислоты с образованием растворимых комплексов типа H_2MeF_7 . Эти комплексы широко используются при экстракционных методах разделения. Аммиак осаждает из этих растворов земельные кислоты. Хорошая растворимость комплексных фторидов ниобия и тантала используется для отделения их от элементов, образующих труднорастворимые фториды, — от редкоземельных металлов, тория, кальция, стронция, свинца и четырехвалентного урана. При выпаривании водных растворов фториды ниобия и тантала не улетучиваются.

Калиевые соли фторониобиевой и фторотанталовой кислот образуются при действии фторида калия на растворы пятиокисей ниобия и тантала в плавиковой кислоте. Фторониобат калия значительно более растворим в воде и плавиковой кислоте, чем фторотанталат калия; эта разница в растворимости иногда используется для приближенного разделения ниобия и тантала.

Перекисные соединения ниобия и тантала — надниобиевая и надтанталовая кислоты (HMeO_4) — образуются при обработке перекисью водорода сплава пятиокисей с пиросульфатом калия или

раствора, содержащего земельные кислоты. Они бесцветны и растворимы в воде. В концентрированной серной кислоте ниобий образует с перекисью водорода надкислоту, окрашенную в желтый цвет; перекисное соединение тантала не окрашено. В ультрафиолетовой области спектра оба соединения обладают характерными максимумами поглощения.

Ниобий и тантал не образуют сульфидов; поэтому в виннокислых растворах можно отделять ионы, осаждаемые сероводородом и сульфидом аммония, оставляя ниобий и тантал в растворе.

Важным реагентом при анализе ниобий- и танталсодержащих материалов является таннин.

Коллоидный раствор таннина образует с многими противоположно заряженными коллоидами практически нерастворимые соединения адсорбционного характера. Он осаждает, например, коллоидные частицы гидроксидов металлов и основных солей. Поскольку образование этих коллоидных частиц для разных металлов протекает при различном значении pH раствора, таннин дает возможность осуществлять разделение металлов путем регулирования pH. Так с помощью таннина, как известно, можно разделить алюминий и бериллий, пользуясь тем, что гидролиз алюминиевых солей начинается при более низком pH, чем гидролиз солей бериллия.

Введение комплексообразователей сильно изменяет условия гидролиза комплексных соединений, а, следовательно, и условия образования в слабокислых растворах коллоидных частиц, которые могли бы реагировать с таннином. Поэтому, выбирая тот или иной комплексообразователь, образующий более или менее устойчивые комплексы, и варьируя pH раствора, можно, очевидно, значительно расширить возможности разделения металлов.

Таннин осаждает коллоидные растворы земельных кислот, образуя соединения адсорбционного характера, не растворимые в минеральных кислотах. Выделенные из раствора земельные кислоты также способны реагировать с таннином. При взбалтывании суспензии земельных кислот с раствором таннина осадок принимает окраску, свойственную адсорбционному таннинному соединению.

Если ниобиевая или танталовая кислоты связаны в комплексные соединения с винной или щавелевой кислотой, то таннин осаждает ниобий и тантал из нейтральных или слабокислых растворов. Однако при значительном избытке свободных органических кислот осадок не образуется.

Адсорбционные таннинные соединения представляют собой очень объемистые хлопьевидные осадки, ярко окрашенные в красный (ниобий) и желтый (тантал) цвета.

В. Шеллер [32], изучая осаждающее действие таннина по отношению к различным соединениям, пришел к следующим выводам.

1. В щавелевокислом растворе, при постепенном повышении pH, очередность осаждения таннинных адсорбционных соединений следующая: Ta, Ti, Nb, V, Fe(III), Zr, Th, Al, U, Mn. При этом тантал, титан и ниобий полностью осаж-

даются при $\text{pH} < 5$ и могут быть количественно отделены от остальных перечисленных элементов, осаждающихся при $\text{pH} > 7$.

2. В слабощелочном солянокислом растворе очередность осаждения такова: Sn, Zr, Ti, Th, V, Al, U, Mn. Тантал и ниобий не выпадают в этот ряд потому, что они и без таннина осаждаются при подкислении раствора, если не связаны в какой-либо комплекс, устойчивый в кислых растворах.

Олово, цирконий и титан количественно осаждаются таннином из растворов, содержащих свободную соляную кислоту при концентрации ее для олова несколько выше 0,1 н., для циркония ниже 0,1 н. и для титана ниже 0,02 н.

3. Из виннокислого нейтрального раствора таннин осаждает Ta, Nb, Ti, Zr, V, Fe(III), Al, U, Th. Редкоземельные элементы, бериллий, марганец и другие двувалентные ионы осаждаются количественно лишь при избытке аммиака.

4. Из сернокислого раствора таннин осаждает Ta, Nb, W, Ge. Титан и цирконий образуют в сернокислых растворах комплексные соединения, труднее поддающиеся гидролизу, и поэтому не осаждаются таннином.

Следует отметить, что относительное положение титана и циркония в ряду танниновых осадков меняется в зависимости от среды.

В солянокислом растворе цирконий осаждается таннином в более кислом растворе, чем титан, в то время как в щавелевокислой среде первым осаждается титан [33, 34]. Поведение циркония и титана в солянокислых растворах объясняется относительной прочностью комплексной кислоты H_2TiCl_6 , существующей и при достаточно низких концентрациях минеральной кислоты, а также легкостью гидролитического разложения хлорида циркония даже в достаточно кислых растворах. В щавелевокислой среде комплексы титана менее прочны, чем соответствующие комплексы циркония, и поэтому порядок осаждения таннином меняется. В сернокислых растворах титан и цирконий дают достаточно прочные комплексы гидролизующиеся в слабой степени, — поэтому таннин не осаждает ни циркония, ни титана из сернокислых растворов. Наибольшую разницу в стойкости обнаруживают щавелевокислые комплексы, в связи с чем целесообразно разделение производить в щавелевокислых растворах.

В аналитической практике методы «дифференциального гидролиза» в присутствии таннина применяют при отделении ниобия от тантала, ниобия, тантала и титана от циркония и алюминия и т. д. Особенно большое значение имеют методы, основанные на выделении земельных кислот таннином в солянокислом растворе. Нерастворимость адсорбционных соединений земельных кислот с таннином в минеральных кислотах лежит в основе наиболее простых методов отделения земельных кислот от сопутствующих элементов; только вольфрам, олово, сурьма и кремневая кислота могут остаться в выделенном таким образом осадке.

Пирогаллаты ниобия и тантала образуются при взаимодействии щелочного раствора пирогаллола с раствором, содержащим ниобий и тантал. Образующиеся внутрикислотные соединения хорошо растворимы в щелочных растворах и количественно выпадают в осадок при подкислении. Осадок ниобия имеет коричнево-красный цвет, осадок тантала — желтый.

Если в растворе присутствует щавелевокислая соль, осадок при подкислении не образуется, но раствор приобретает характерное окрашивание. В кислом растворе тантал даст желтую окраску, ниобий окраски не дает; в щелочном растворе, наоборот, ниобий дает желтую окраску, тантал окраски не дает. При прибавлении перекиси

водорода окраска во всех случаях исчезает. Таким образом, с помощью пирогаллала можно количественно определять сумму пятиокисей ниобия и тантала весовым методом и отдельно каждый металл колориметрическим методом.

Титан образует с пирогаллалом хорошо растворимое комплексное соединение.

Фениларсоновая кислота осаждает в сильноокислой среде земельные кислоты в виде соединения $H_2[Me_2VO_3(C_6H_5AsO_3)_2]$. Осадок не растворим в винной, щавелевой, лимонной, соляной и азотной кислотах. Он растворим в щелочах, в плавиковой кислоте, в концентрированных серной и фосфорной кислотах. Фениларсоновая кислота осаждает также цирконий, олово и частично титан. Из серноокислого раствора, содержащего перекись водорода, фениларсоновая кислота осаждает только тантал; ниобий остается в растворе в виде перекисного соединения.

Роданистоводородная кислота образует с ниобием окрашенное комплексное соединение $H[NbO(SCN)_4]$, а с танталом — бесцветное соединение $H_2[TaO(SCN)_5]$. Эта реакция применима для колориметрического определения ниобия в присутствии тантала. Роданидные комплексные соединения ниобия и тантала могут быть экстрагированы кислородсодержащими органическими растворителями — спиртами, эфирами, альдегидами, кетонами. При действии алкалоидов на такие растворы выпадают осадки, содержащие ниобий (яркоокрашенные) и тантал (бесцветные).

Гипофосфит натрия осаждает из щавелевокислого раствора земельных кислот, в присутствии избытка минеральной кислоты, белый хлопьевидный осадок соединения тантала; ниобий при этом остается в растворе.

Иодат калия образует в щавелевокислом растворе земельных кислот нерастворимое соединение тантала; ниобий в соответствующих условиях осадка не образует. Титан реакции не мешает.

Метилenniобиевая синь в растворе фторидов образует синий осадок соединения тантала; ниобий при этом остается в растворе. Титан реакции не мешает. Большие количества сурьмы, олова, молибдена, вольфрама, ванадия и алюминия мешают обнаружению тантала. Полнота осаждения тантала не проверена.

Фосфорномолибденониобиевая синь получается при действии хлорида олова на раствор, содержащий ниобий, фосфаты, молибдат и серную кислоту. Образующееся при этом соединение окрашено в интенсивно синий цвет; окраска устойчива и пригодна для колориметрического определения ниобия.

Цинк в кислых растворах восстанавливает ниобий до низшей валентности (покайдому до трехвалентного), причем раствор окрашивается в синий, черный или бурый цвет, в зависимости от концентрации ниобия. Тантал в этих условиях реакции не мешает; мешают молибден, вольфрам и титан. Реакция может быть использована для объемного определения ниобия.

Некоторые комплексные соединения тантала и ниобия способны экстрагироваться органическими растворителями. В аналитической практике наиболее широко применяется экстрагирование фторидных комплексов ниобия и тантала (стр. 680, 682, 683, 700, 702).

III. РАЗЛОЖЕНИЕ ТАНТАЛОНИОБИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД

Танталиты, колумбиты и струверит могут быть разложены либо сплавлением с пиросульфатом калия или натрия, либо обработкой смесью сульфата аммония и серной кислоты. Плавиковая и серная кислоты разлагают их плохо.

Танталониобаты редкоземельных элементов могут быть разложены плавиковой кислотой, серной кислотой, сплавлением с пиросульфатом калия или натрия, обработкой при нагревании смесью сульфата аммония и серной кислоты. Для полного анализа наиболее удобен метод разложения плавиковой кислотой.

Титаниониобаты и многие другие танталониобиевые минералы могут быть разложены серной кислотой и упомянутыми выше реагентами. Разложение серной кислотой значительно ускоряется добавкой небольшого количества фторида аммония.

Концентраты и руды разлагают одним из указанных методов в зависимости от природы минерала — носителя земельные кислоты — и метода конечного определения ниобия и тантала. Если требуется определить только земельные кислоты, удобны методы разложения сплавлением с едкими щелочами или обработкой смесью плавиковой и серной кислот с последующим доплавлением нерастворимого остатка. При малом содержании кремневой кислоты предварительная обработка смесью плавиковой и серной кислот может быть опущена.

Все минералы, руды и продукты обогащения, включая и материалы, содержащие одновременно фосфор и цирконий, легко могут быть разложены сплавлением с кислым фторидом калия, а также с едкими щелочами и карбонатами щелочных металлов.

Выделенные по ходу анализа пятиокиси ниобия и тантала обычно растворяют с целью окончательной очистки и определения примесей. Для этого их обрабатывают смесью плавиковой и серной кислот или сплавляют с пиросульфатом калия. Первый метод следует предпочесть, так как при этом не вводятся соли щелочных металлов, благодаря чему исключается обычная операция удаления их из прокаленного осадка пятиокисей и одновременно достигается очистка от двуокиси кремния, попадающей из реактивов и посуды. Второй метод следует применять в тех случаях, когда не имеют значения соли щелочных металлов, например при колориметрическом определении примеси титана.

1. РАЗЛОЖЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Исследование этого метода показало, что он может быть использован при анализе танталониобиевых минералов гораздо шире, чем это принято считать. Например установлено, что один из важнейших минералов ниобия — лопарит — полностью разлагается серной кислотой. Рекоменднуемое многими авторами пиросульфатное сплавление минерала с успехом может быть заменено более или менее продолжительным нагреванием с серной кислотой и при анализе многих других танталониобатов. Метод этот несколько длителен, но удобен тем, что не связан с введением посторонних солей.

Ход анализа. К навеске тонкоистертого минерала или руды в кварцевой, фарфоровой или платиновой чашке приливают 10—15 мл H_2SO_4 (1 : 2), накрывают часовым стеклом и нагревают на песчаной бане, время от времени перемешивая. В начале разложения необходимо довольно частое перемешивание, так как образующаяся масса сульфатов как бы цементирует неразложившиеся частицы и плотно пристает к дну чашки, затрудняя дальнейшее разложение.

Разложение длится 1—2 часа. После исчезновения неразложившихся частиц нагревание продолжают до удаления большей части серной кислоты, если большой избыток ее впоследствии нежелателен. Полного удаления серной кислоты допускать не следует, так как это может привести к затруднениям при последующем растворении разложившейся массы; кроме того, некоторый избыток серной кислоты необходим для полноты выделения кремневой кислоты, если она должна определяться из той же навески.

2. РАЗЛОЖЕНИЕ СПЛАВЛЕНИЕМ С ПИРОСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ ИЛИ НАТРИЯ

Этим методом могут быть разложены все минералы ниобия и тантала. Однако использование его следует ограничивать теми случаями, когда другие реагенты не могут быть применены, так как при сплавлении с пиросульфатом вводятся значительные количества сульфатов щелочных металлов, осложняющие анализ.

Сплавление лучше всего производить в кварцевом тигле, а при его отсутствии — в фарфоровом. В платиновом тигле сплавление происходит неравномерно, часто наблюдаются перегревание и вскипание; кроме того, применение платинового тигля приводит к загрязнению сплава платиной.

Сплавление следует производить при возможно более низкой температуре, чтобы уменьшить разведение тигля. В процессе разложения навески кварцевый тигель теряет в весе 0,1—0,2 мг, фарфоровый — около 0,5 мг. При чрезмерном повышении температуры пиросульфат быстро превращается в средний сульфат, расплав затвердевает, и реакция разложения прекращается. В таком случае расплав охлаждают, пропитывают его несколькими каплями концентрированной серной кислоты и продолжают сплавление.

В связи с этим для сплавления лучше применять пиросульфат калия, а не натрия, так как разложение его с выделением SO_3 происходит при более высокой температуре; однако следует иметь в виду, что калиевые двойные сульфаты редкоземельных элементов и циркония менее растворимы, чем соответствующие натриевые соединения.

Ход анализа. Навеску тонкоистертого минерала или руды (не более 1 г) осторожно нагревают в закрытом тигле с 10—15-кратным количеством пиросульфата калия или натрия при периодическом перемешивании. Нагрев постепенно усиливают. К концу разложения температуру повышают до 600—700° и наблюдают за тем, чтобы масса, равномерно плавясь, не вскипала. Разложение длится около часа. Когда расплав станет прозрачным, нагревание прекращают и медленным вращением тигля дают массе застыть тонким слоем по стенкам. После этого в тигель приливают 1—2 мл конц. H_2SO_4 и нагревают до разжижения массы.

Для растворения сплава применяют растворы винной кислоты, перекиси водорода или щавелевокислых солей.

3. РАЗЛОЖЕНИЕ СМЕСЬЮ СУЛЬФАТА АММОНИЯ И СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Этот метод мы особенно рекомендуем. Он очень прост и с его помощью могут быть разложены все танталониобиевые минералы. Разложение можно вести в любой посуде при невысокой температуре (на плитке). Главное преимущество метода заключается в том, что при разложении навески не вводятся соли щелочных металлов. Как и в случае сплавления с пиросульфатом, здесь образуются легкорастворимые соединения земельных кислот и других элементов, а кремнезем остается в нерастворимой форме и может быть отделен в начале анализа.

Этот метод очень удобен также для перевода в раствор труднорастворимых оксидов некоторых элементов, например TiO_2 , ThO_2 , $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$, CeO_2 и др.

Если анализируемая смесь элементов не содержит тантала, сульфат аммония может быть удален полностью; полученный сухой остаток сульфатов при этом целиком растворяется в разбавленных кислотах.

Ход анализа. К навеске тонкоистертого минерала или руды¹ прибавляют 5—10-кратное количество сульфата аммония, 10—15-кратное количество концентрированной серной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают до исчезновения неразложившихся частиц. Разложение обычно длится 1—2 часа; при большом содержании тантала разложение несколько замедляется. Разложившаяся масса на вид однородна, полупрозрачна.

¹ Разложение можно производить в кварцевой, фарфоровой, стеклянной или платиновой посуде.

После разложения навески большая часть серной кислоты может быть удалена, но с тем, чтобы разложенная масса осталась несколько увлажненной. Некоторый избыток серной кислоты в конце разложения обеспечивает полноту выделения кремневой кислоты и облегчает последующее растворение земляных кислот.

Растворение разложенной массы минерала описано ниже.

4. РАЗЛОЖЕНИЕ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТОЙ

Этот метод разложения особенно целесообразен в том случае, когда из одной и той же навески, кроме ниобия и тантала, производят определение редкоземельных элементов. При этом нерастворимые фториды редкоземельных и щелочноземельных металлов отделяются от хорошо растворимых фторидов ниобия, тантала, циркония, титана и других элементов.

При разложении плавиковой кислотой мы никогда не наблюдали потерь земляных кислот, титана и циркония.

Недостатками этого метода являются необходимость определения кремнезема из отдельной навески, а также трудности, вызываемые работой с растворами плавиковой кислоты.

Ход анализа. Навеску 0,5—1,0 г помещают в платиновую чашку, смачивают 5—6 мл воды, прибавляют 6—8 мл HF, перемешивают платиновым шпателем или толстой проволокой и оставляют на некоторое время при обыкновенной температуре, время от времени помешивая.

В большинстве случаев реакция разложения начинается сразу же и сопровождается разогреванием. Когда первая стадия реакции закончится и разлагаемая масса остынет, чашку ставят на водяную баню и выпаривают жидкость до объема 2—3 мл. Если при этом остались неразложившиеся частицы, прибавляют еще 3—4 мл HF и выпаривают до объема не более 2 мл. По окончании разложения раствор разбавляют горячей водой, дают отстояться и фильтруют через эбонитовую или парафинированную стеклянную воронку. Осадок промывают 4—5% HF.

Дальнейший ход анализа описан на стр. 708.

5. РАЗЛОЖЕНИЕ СПЛАВЛЕНИЕМ С КИСЛЫМ ФТОРИДОМ КАЛИЯ

Как уже упоминалось выше, все минералы и руды тантала и ниобия легко разлагаются сплавлением с кислым фторидом калия. Ход разложения подробно описан на стр. 673 и 699.

6. РАЗЛОЖЕНИЕ СМЕСЬЮ ПЛАВИКОВОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ

Разложение смесью плавиковой и серной кислот применяется, главным образом, при анализе силикатных руд. Одновременно с разложением руды удаляется кремневая кислота. Вместо плавиковой

кислоты можно применять фторид аммония в количестве около 0,5 г на 1 г навески; в этом случае все операции можно проводить в фарфоровой или стеклянной посуде.

При анализе руд, содержащих минералы, трудно разлагаемые плавиковой и серной кислотами, разложение заканчивают сплавлением остатка с пиросульфатом калия или натрия.

7. РАЗЛОЖЕНИЕ СПЛАВЛЕНИЕМ СО ЩЕЛОЧАМИ

Сплавлением с едким кали в железном, никелевом или серебряном тигле или с поташом в платиновом тигле легко и быстро достигается полное разложение танталониобиевых минералов; при выщелачивании сплава водой земельные кислоты переходят в раствор. При разложении навески едким натром и последующем выщелачивании сплава водой основная масса земельных кислот оказывается в нерастворимом остатке в виде танталата и ниобата натрия.

8. ПЕРЕВОД РАЗЛОЖЕННОЙ НАВЕСКИ В РАСТВОР

Разложение танталониобиевых минералов и руд всеми методами, кроме щелочной плавки, заканчивается выпариванием с серной кислотой. При дальнейшем разбавлении раствора водой необходимо ввести комплексообразователь, удерживающий земельные кислоты в растворе.

Для этой цели удобнее всего применять растворы винной кислоты, перекиси водорода, щавелевой кислоты или оксалата аммония. Выбор растворителя (комплексообразователя) зависит от дальнейшего хода анализа. Если после отделения нерастворимого остатка предполагается обработка сероводородом, затем виннокислый гидрлиз или обработка купфером или таннином, применяют винную кислоту; если предполагается обработка аммиаком или гидрлиз из минеральноокислого раствора, применяют перекись водорода. Оксалат аммония применяют чаще всего при выделении тантала и ниобия таннином.

Следует заметить, что из щавелевоокислого раствора земельные кислоты совместно с титаном, цирконием и рядом других элементов могут быть выделены аммиаком или едким натром.

Растворение в винной кислоте

К остатку после разложения навески приливают 30—40 мл 15% раствора винной кислоты и при периодическом перемешивании слабо нагревают, не доводя раствор до кипения во избежание гидролиза. Количество винной кислоты должно быть не менее 10—15-кратного по отношению к весу окислов; при высоком содержании тантала количество винной кислоты следует увеличить. По оконча-

нии растворения дают осадку отстояться и отфильтровывают его, а затем промывают разбавленным раствором винной кислоты.

В раствор переходят все составные части танталониебиевых минералов, за исключением кремневой кислоты и сульфатов свинца и бария. Таким образом, эти элементы количественно отделяются сразу после разложения навески. В остатке могут находиться также сопутствующие минералы — циркон, касситерит, нерастворяемые силикаты.

Растворение с применением перекиси водорода

К остатку после разложения приливают 40—50 мл 2—3% раствора H_2O_2 , содержащего серную или соляную кислоту, и оставляют на холоду при периодическом перемешивании. Если нужно, раствор нагревают в течение непродолжительного времени, но не выше 40—50°. В присутствии титана раствор окрашивается в оранжевый цвет.

Далее отфильтровывают осадок на холоду и промывают 1% раствором H_2O_2 , подкисленным серной или соляной кислотой. Перекись водорода в дальнейшем легко удалить.

При высоком содержании тантала раствор неустойчив. В этом случае для полного извлечения земельных кислот из нерастворимого остатка следует применить повторное выпаривание с серной кислотой (стр. 717) или сплавление остатка с бисульфатом (стр. 703).

Состав нерастворимого остатка такой же, как при растворении разложившей навески в винной кислоте.

Растворение в оксалате аммония

Сплав с пиросульфатом калия (натрия) или остаток после разложения кислотами растворяют при нагревании в насыщенном растворе оксалата аммония; растворение проходит легко, растворы получаются устойчивые. Количество оксалата аммония должно быть 10—15-кратным по отношению к весу окислов. В остатке, кроме элементов, перечисленных при описании растворения в винной кислоте, оказываются кальций и редкоземельные металлы.

IV. МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Отделение ниобия и тантала от сопутствующих элементов наиболее эффективно достигается экстракционными и хроматографическими методами, описание которых приведено ниже. Разделение путем осаждения применяется при систематическом ходе полного анализа.

1. ОТДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

Навеску разлагают либо сплавлением с бисульфатом калия, либо обработкой смесью сульфата аммония и серной кислоты или серной кислотой (стр. 652). Закачивать разложение сплавлением следует в присутствии достаточно большого избытка серной кислоты.

Ход анализа. Разложенную массу растворяют в 30—40 мл 15% раствора винной кислоты при слабом нагревании или в 40—50 мл 2—3% раствора H_2O_2 на холоду (стр. 656).

После недолгого отстаивания осадок кремневой кислоты отфильтровывают, промывают водой, подкисленной серной кислотой, прокаливают и взвешивают. Прокаленный остаток обрабатывают смесью плавиковой и серной кислот, вновь прокаливают, взвешивают и по разности определяют содержание кремнезема. Нелетучий остаток растворяют в смеси плавиковой и серной кислот или сплавляют с бисульфатом калия и по растворении сплава присоединяют к фильтрату от кремневой кислоты, содержащему земельные кислоты.

2. ОТДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ СЕРОВОДОРОДНОЙ ГРУППЫ

В танталонниобневых минералах и рудах могут содержаться олово, сурьма, висмут, свинец и медь. Металлы этой группы осаждают сероводородом в виннокислом растворе после предварительного отделения кремневой кислоты.

Свинец и олово попадают в нерастворимый остаток вместе с кремневой кислотой. Сульфат свинца может быть извлечен из осадка кремневой кислоты экстрагированием раствором ацетата аммония. Основная масса олова остается в нелетучем остатке после обработки кремнезема плавиковой и серной кислотами.

Ход анализа. Виннокислый раствор, нагретый примерно до 50°, насыщают сероводородом. Осадку сульфидов дают осесть, отфильтровывают, промывают сероводородной водой, подкисленной серной кислотой, и анализируют, как обычно. Если содержание элементов сероводородной группы очень мало, перед осаждением прибавляют несколько капель 1% раствора $HgCl_2$ в качестве коллектора.

Если осадок сульфидов велик, он может содержать некоторые количества земельных кислот. Очистку осадка от земельных кислот производят следующим образом. Фильтр с осадком сульфидов помещают в стакан и обрабатывают при нагревании 5—10 мл конц. H_2SO_4 , постепенно прибавляя концентрированную азотную кислоту, до полного разрушения органических веществ. Когда раствор обесцветится, удаляют азотную кислоту выпариванием. Сернокислую массу растворяют в 20—30 мл 15% раствора винной кислоты, раствор подщелачивают аммиаком, медленно вливают его в раствор желтого сульфида аммония, пропускают в течение 1 мин. сероводород и дают отстояться в теплом месте 1—2 часа. Осадок сульфидов отфильтровывают и анализируют обычными методами.

Фильтрат подкисляют уксусной кислотой, нагревают, пропускают сероводород и дают отстояться на теплой плитке до коагуляции осадка. После отстаивания осадок отфильтровывают, промывают, определяют в нем сурьму и возможно малые количества олова и меди. В фильтрате выделяют танином остаток земляных кислот, захваченных осадком сульфидов, и присоединяют его к основному раствору.

3. ОТДЕЛЕНИЕ ОЛОВА

Из элементов сероводородной группы олово является наиболее частым спутником земляных кислот. В небольших количествах оно может входить как составная часть в минералы ниобия и тантала и в довольно значительных количествах может находиться в виде примеси касситерита. С другой стороны, касситерит обычно также содержит некоторые количества ниобия и тантала.¹

При сплавлении с бисульфатом калия или при разложении плавиковой и серной кислотами олово, входящее в состав танталониобиевого минерала, переходит в растворимое состояние, касситерит же разлагается в очень малой степени. Вследствие этого при последующем растворении в винной кислоте основная масса олова остается в нерастворимом остатке, а небольшая часть его переходит в раствор вместе с земляными кислотами.

Если другие элементы сероводородной группы отсутствуют, отделение земляных кислот от олова производят по одному из следующих вариантов.

Ход анализа в случае преобладания земляных кислот. Навеску руды (минерала) или выделенную по ходу анализа смесь окислов разлагают либо сплавлением с бисульфатом калия, либо обработкой смесью сульфата аммония и серной кислоты или плавиковой и серной кислот.

Разложенную массу охлаждают, прибавляют 2—3 мл конц. H_2SO_4 и нагревают в течение 20—30 мин. Затем при слабом нагревании ее растворяют в 30—40 мл 15% раствора винной кислоты; во избежание гидролиза раствор не доводят до кипения. Далее раствор разбавляют водой до 50—60 мл и, не отфильтровывая двуокиси олова, осаждают сероводородом растворившуюся часть олова, предварительно прибавив несколько капель 1% раствора $HgCl_2$. После отстаивания смешанный осадок двуокиси и сульфида олова отфильтровывают, промывают сероводородной водой, подкисленной серной кислотой, прокаливают и взвешивают двуокись олова.

В фильтрате земляные кислоты можно осадить танином или купфероном. Если осадок двуокиси олова велик, его следует испытать на содержание земляных кислот. Для этого выделенную

¹ Определение ниобия и тантала, входящих в состав касситерита, см. стр. 565, 699.

двуокись олова восстанавливают в токе водорода и полученное металлическое олово растворяют в соляной кислоте. Земельные кислоты при этом практически не растворяются — их отфильтровывают, прокалывают и очищают от остатков олова. Для этого осадок сплавляют с бисульфатом калия или обрабатывают смесью плавиковой и серной кислот и растворяют в винной кислоте. Затем раствор обрабатывают сероводородом и отфильтровывают сульфид олова. Фильтрат, содержащий остаток ниобия и тантала, присоединяют к основному раствору или осаждают таннином.

Ход анализа в случае преобладания олова. Смесь окислов восстанавливают в токе водорода, затем растворяют в соляной кислоте и отфильтровывают нерастворимый остаток или удаляют олово повторным выпариванием досуха с соляной кислотой и бромом (стр. 566). Нерастворимый остаток земельных кислот после прокаливания очищают от остатков олова (см. выше).

Выделение олова в полном анализе. В ходе полного анализа удобно производить совместное выделение кремневой кислоты и олова. Навеску разлагают, прибавляют раствор винной кислоты и, не фильтруя, обрабатывают сероводородом. Осадок, содержащий кремневую кислоту и олово, отфильтровывают и прокалывают. Затем взвешивают остаток, обрабатывают плавиковой и серной кислотами, снова взвешивают и определяют вес кремнезема по разности. В летучем остатке производят отделение олова от небольших количеств земельных кислот.

Если кроме олова присутствуют и другие элементы сероводородной группы, обработке виннокислого раствора сероводородом производят после отфильтровывания осадка, содержащего кремневую кислоту и нерастворимую часть олова. В фильтрате остальную часть олова выделяют с другими элементами сероводородной группы. Нерастворимый остаток, содержащий кремневую кислоту и олово, обрабатывают плавиковой и серной кислотами,¹ кремнезем определяют по разности, а олово испытывают на содержание земельных кислот.

4. ОТДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА, НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И ЦИНКА СУЛЬФИДОМ АММОНИЯ

В виннокислом растворе, в присутствии сульфида аммония и избытка аммиака, железо, марганец, никель, кобальт и цинк количественно осаждаются в виде сульфидов; ниобий, тантал, титан, цирконий, алюминий, уран и редкоземельные элементы остаются в растворе. При наличии больших количеств земельных кислот, особенно тантала, некоторые количества их (вследствие частичного гидролиза) могут оказаться в осадке сульфидов. Во избежание этого

¹ Прокаливание остатка надо вести осторожно (при не слишком высокой температуре) во избежание порчи тигля.

основную массу земельных кислот предварительно выделяют методом виннокислого гидролиза (стр. 662), а затем осаждают сульфидом аммония железо, марганец и другие металлы. В фильтрате выделяют оставшуюся часть земельных кислот таннином или купфероном.

При анализе материалов с малым содержанием земельных кислот или с большим содержанием титана и циркония виннокислый гидролиз исключается; осаждение сульфидом аммония производят непосредственно в фильтрате после отделения элементов сероводородной группы. Железо должно быть предварительно восстановлено до двухвалентного, так как при осаждении сульфида трехвалентного железа в осадок увлекается некоторое количество земельных кислот, титана и циркония; кроме того, осадок значительно труднее фильтруется и промывается.

Ход анализа. Кислый раствор, содержащий винную кислоту, объемом 100—150 мл насыщают сероводородом для восстановления железа, прибавляют хлорид аммония, если его нет в растворе, и избыток аммиака, снова пропускают сероводород и оставляют на несколько часов для отстаивания. Осадок отфильтровывают, промывают раствором нитрата аммония, содержащим сульфид аммония, и анализируют на железо, марганец и др. Обычно в минералах ниобия и тантала присутствуют только железо и марганец.

Следует иметь в виду, что марганец в виде сульфида в виннокислом растворе количественно может быть выделен только из концентрированного раствора; поэтому в присутствии марганца раствор перед обработкой сульфидом аммония выпаривают до небольшого объема.

В фильтрате от осадка сульфидов, после подкисления и удаления сероводорода, земельные кислоты осаждают таннином или купфероном; если осаждению предшествовал виннокислый гидролиз, этот осадок присоединяют к основному.

Если в фильтрате после выделения элементов группы сульфида аммония количества титана или циркония превышают 0,2 г, их можно осадить аммиаком после разрушения винной кислоты. Этот метод удобнее в том отношении, что аммиачные осадки менее объемисты, чем купфероновые или таннинные.

5. ОТДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Отделение редкоземельных элементов от тантала и ниобия основано на нерастворимости фторидов и оксалатов редкоземельных элементов.

Для отделения в виде фторидов навеску разлагают плавиковой кислотой и ведут разделение по фторидной схеме (стр. 708).

Для отделения в виде оксалатов редкоземельные элементы осаждают из щавелевокислого раствора. Ниобий и тантал остаются в

растворе и могут быть выделены добавлением аммиака. Ход анализа описан на стр. 716 (оксалатная схема).

6. ВЫДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА МЕТОДОМ ВИННОКИСЛОГО ГИДРОЛИЗА

Выделение ниобия и тантала из раствора разрушением их виннокислых комплексов минеральной кислотой¹ является одним из основных методов анализа танталонниобиевых минералов [37, 32].

Этим методом ниобий и тантал могут быть отделены от большинства сопутствующих элементов. Однако необходимо учитывать влияние некоторых элементов на выделение земельных кислот. В присутствии больших количеств титана и циркония виннокислый гидролиз приводит лишь к частичному осаждению земельных кислот. Титан и цирконий удерживают значительные количества земельных кислот в растворе и в то же время сами выделяются с осадком. Вольфрам почти количественно осаждается совместно с земельными кислотами. Уран не мешает выделению тантала, но увлекается вместе с ним в осадок. Ниобий неполностью осаждается в присутствии урана, но выпадающий осадок ниобия свободен от урана. Торий в незначительной степени увлекается осадком земельных кислот.

Трехвалентное железо, в отличие от двувалентного, в небольшом количестве соосаждается с осадком земельных кислот; поэтому перед операцией виннокислого гидролиза трехвалентное железо предварительно восстанавливают сероводородом. В общем ходе анализа этого делать не приходится, так как виннокислый гидролиз производят обычно в фильтрате после выделения элементов сероводородной группы.

При виннокислом гидролизе концентрация ниобия и тантала должна составлять 50—100 мг в 100 мл раствора (считая на пятиокиси). При меньшей концентрации выделение осадка затрудняется, и значительная часть ниобия и тантала остается в растворе. При более высокой концентрации происходит слишком быстрое выделение осадка и наблюдается соосаждение других элементов, особенно титана и циркония.

Виннокислый гидролиз в азотнокислой среде приводит к более полному выделению земельных кислот, чем в солянокислой. Однако солянокислая среда предпочтительна, так как соляная кислота не мешает при последующих операциях, например при осаждении остальной части земельных кислот купферомом. Кроме того, соляная кислота, в случае необходимости, легко может быть удалена без разрушения винной кислоты. Содержание минеральной кислоты в растворе должно составлять 10—15% (по объему), содержание

¹ В химической литературе за этой реакцией прочно утвердилось название «виннокислый гидролиз». Ввиду широкого распространения этого термина, мы также будем применять его в дальнейшем.

винной кислоты 1—2%. При меньших концентрациях этих кислот в осадок увлекаются значительные количества других элементов, а более высокая концентрация винной кислоты препятствует гидролизу.

Ход анализа. Фильтрат после выделения элементов сероводородной группы или виннокислый раствор смеси окислов после восстановления железа разбавляют, в соответствии с содержанием земельных кислот, до объема 200—300 мл, нагревают до кипения, приливают (при помешивании) необходимое количество соляной или азотной кислоты (из расчета 10—15 мл на 100 мл раствора) и осторожно кипятят в течение 30—40 мин. Хлопьевидный белый осадок земельных кислот (и вольфрама) перемешивают с бумажной массой, после непродолжительного отстаивания отфильтровывают и промывают 2% раствором HCl. Далее осадок переводят с помощью 2% раствора HCl в стакан, в котором производилось осаждение, хорошо перемешивают, слегка подогревают, фильтруют, промывают, а затем озоляют.

Осадок земельных кислот может содержать почти все количество вольфрама и некоторые количества титана и циркония. В фильтрате от виннокислого гидролиза остается до 2—3 мг земельных кислот.

7. ВЫДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА КУПФЕРОНОМ

Ниобий и тантал количественно осаждаются купфероном из сильноокислых растворов [37, 32]. Присутствие винной, лимонной и щавелевой кислот не мешает осаждению. Вследствие этого представляется возможным выделить земельные кислоты из виннокислых растворов после обработки их сероводородом и сульфидом аммония а также осадить остаточное количество земельных кислот из фильтрата от виннокислого гидролиза. Земельные кислоты могут быть выделены купфероном из щавелевокислого раствора после отделения оксалатов редкоземельных элементов.

В сильноокислом растворе (10% H_2SO_4 по объему) купферон осаждает Nb, Ta, Ti, Zr, Fe(III), V, Sn.

При этом в растворе остаются Al, Cr, U(VI), Be, Mn, Ni, Co, Zn, P, B. Таким образом, этот метод позволяет довольно просто производить разделение ряда элементов на группы.

Купфероновый метод дает возможность отделить четырехвалентный уран от шестивалентного. При этом для осаждения четырехвалентного урана кислотность должна быть несколько ниже (около 6% H_2SO_4 по объему); при более высокой кислотности осаждение является не вполне количественным.

Редкоземельные элементы, торий, вольфрам и ряд элементов сероводородной группы в кислом растворе осаждаются частично.

Двувалентное железо не осаждается; это дает возможность отделить указанные выше элементы от основной массы железа.

При высоком содержании фосфора, щелочноземельных и щелочных металлов, некоторые количества этих элементов могут оказаться в купфероновом осадке.

Купфероновые осадки объемисты, поэтому концентрация осаждаемых элементов не должна быть более 50—60 мг в 100 мл раствора. Предварительное охлаждение раствора до 5—10°, обычно рекомендуемое, необязательно.

Осадки промывают разбавленными растворами серной или соляной кислоты; последняя удобнее, так как в этом случае осадки обугливаются без вспенивания.

Озолять купфероновые осадки следует очень осторожно, медленно повышая температуру, так как при нагревании они разжижаются, вскипают и выделяют значительные количества сильно пахнущих летучих веществ. При сжигании особенно легко разжижаются сильно увлажненные осадки; поэтому после промывания осадки следует хорошо отсасывать, а перед фильтрованием добавлять к ним бумажную массу. Перед тем как положить осадки в тигель рекомендуется завернуть их в сухой беззольный фильтр и не придавливать плотно ко дну и стенкам, чтобы при свободном доступе теплого воздуха произошло постепенное высушивание.

Ход анализа. К слабнокислому анализируемому раствору прибавляют столько серной кислоты (1:1), чтобы ее конечная концентрация составляла примерно 10% (по объему). Затем при помешивании медленно приливают 6% водный раствор купферона (10—15 мл на 0,1 г окислов осаждаемых элементов) до прекращения выделения тяжелого осадка. Прибавляют измельченную бумажную массу, перемешивают раствор, дают отстояться в течение нескольких минут, фильтруют и промывают осадок 10% (по объему) раствором HCl, содержащим небольшое количество купферона.

Фильтрат испытывают на полноту осаждения прибавлением к нему раствора купферона: появление белого полупрозрачного осадка, исчезающего при перемешивании, указывает на полноту осаждения.

Отфильтрованный и промытый осадок отсасывают, озоляют и взвешивают сумму окислов. В фильтрате могут содержаться алюминий, хром, бериллий и другие элементы, не осаждающиеся купфероном в сильнокислой среде.

При высоком содержании осаждающихся элементов, во избежание образования слишком объемистых осадков, обработку купфероном лучше производить из горячего раствора. В этом случае получают плотные пастообразные или твердые осадки, легко промываемые и озоляющиеся без вспенивания. Раствор нагревают примерно до 50—60°, прибавляют бумажную (беззольную) массу и при помешивании медленно приливают раствор купферона. Раствору

Примечание. Следует иметь в виду, что осадок может плотно пристать к стенкам стакана. Во избежание этого в раствор прибавляют бумажную массу

перед вливанием раствора купферона. Тогда выпадающий осадок оседает на бумаге и, перемешиваясь с ней, не пристает к стенкам стакана. Кроме того, следует обращать внимание на то, чтобы дно стакана не было перегретым. Для этого нужно снять стакан с плитки за несколько минут до начала осаждения.

дают отстояться в течение нескольких минут, фильтруют, а затем промывают и озоляют осадок, как указано выше.

8. ВЫДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ, ТАНТАЛА И ТИТАНА ТАННИНОМ

В зависимости от условий опыта таннином можно производить как отделение земельных кислот от других элементов, так и совместное осаждение их с сопутствующими элементами [37, 32]. Ниже приводятся два способа осаждения таннином:

а) осаждение в слабнокислой оксалатной среде, применяемое при отделении тантала и ниобия от других элементов;

б) осаждение ниобия и тантала в нейтральной или слабоаммиачной среде совместно с другими элементами.

Осаждение таннином в минеральнокислом растворе описано на стр. 668.

Осаждение таннином в слабнокислой оксалатной среде

В слабнокислом оксалатном растворе ($\text{pH} \approx 4,5$) таннин полностью осаждает тантал, титан и ниобий. При этом не осаждаются цирконий, торий, железо, алюминий, уран, хром, ванадий, марганец и бериллий.

Этот метод, предложенный В. Шеллером, в последнее время значительно усовершенствован за счет введения комплексона [30], что позволяет просто и быстро отделять тантал, ниобий и титан от всех элементов, за исключением олова и сурьмы, количественно осаждающихся в данных условиях. Вольфрам при высоком его содержании осаждается частично; при содержании до 2% он отделяется практически полностью.

Ход анализа. Навеску руды или прокаленных окислов 0,25 г сплавляют с 8—10 г KHSO_4 . Сплав растворяют при нагревании в смеси, состоящей из 30 мл насыщенного раствора шавелевой кислоты, 10 мл конц. HCl и 100 мл воды.

Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают водой, содержащей шавелевую кислоту и несколько капель соляной. К фильтрату добавляют 60—70 мл насыщенного раствора NH_4Cl , 0,5 г винной кислоты, 25 мл 10% водного раствора трилона Б и разбавляют водой до 400 мл. Устанавливают pH между 5—6 (по бромкрезоловому зеленому или пурпуровому) и нагревают раствор до кипения. К кипящему раствору добавляют 50 мл 10% раствора таннина (вследствие чего pH понижается до величины 4,5, необходимой для разделения) и кипятят в течение 2 мин., после чего оставляют раствор на 30 мин. в теплом месте. Осадок отфильтровывают, смывают в стакан и размешивают с жидкостью, содержащей в 1 г 5 г таннина, 100 мл насыщенного раствора NH_4Cl и 10 г трилона Б. Снова отфильтровывают осадок через тот же фильтр, два раза про-

мывают указанной выше жидкостью и окончательно отмывают насыщенным раствором хлорида аммония, содержащим 5% таннина. Далее осадок прокаливают и взвешивают сумму окислов ниобия, тантала и титана.

Осаждение таннином в нейтральной или слабоаммиачной среде

Этот метод применяют в тех случаях, когда не требуется отделения земляных кислот от других элементов и когда в растворе присутствуют винная и щавелевая кислоты, большие количества сульфатов и другие вещества, образующие растворимые соединения с танталом и ниобием.

Ход анализа. Анализируемый раствор нагревают, прибавляют аммиак и избыток его удаляют кипячением.¹ Затем к раствору прибавляют 10—20 г NH_4Cl , 5—10 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и раствор таннина в 10—15-кратном количестве по отношению к весу осаждаемых окислов. Раствор кипятят в течение нескольких минут, прибавляют бумажную беззольную массу и дают отстояться на теплой плитке. Осадок отфильтровывают, промывают 2% раствором NH_4NO_3 и озоляют.

9. ВЫДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА ФЕНИЛАРСОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Фениларсоновая кислота в солянокислом растворе (0,3—3 н.) количественно осаждает земляные кислоты в виде белого хлопьевидного осадка [3]. Винная кислота не мешает осаждению. В этих условиях осаждаются только цирконий, олово, частично титан и достигается отделение земляных кислот от всех остальных элементов.

Метод удобен для окончательной очистки от примесей малых количеств тантала и ниобия. Если проводить осаждение земляных кислот из виннокислого раствора, олово, сурьму, свинец и другие элементы сероводородной группы можно предварительно отделить в виде сульфидов.

Ход анализа. К горячему анализируемому раствору, кислотность которого соответствует 1 н. по соляной кислоте, приливают избыток 3% раствора фениларсоновой кислоты из расчета 25 мл на каждые 10 мг пятиоксида ниобия и тантала. Жидкость с осадком нагревают в течение часа на плитке, затем вводят небольшое количество мацерированной бумаги. Через несколько часов (или на следующий день) осадок отфильтровывают и промывают горячим 4% раствором NH_4NO_3 , подкисленным несколькими каплями азотной кислоты. Фильтр с осадком озоляют в фарфоровом тигле под тягой, а потом прокаливают в муфеле при 1000° до постоянного веса.

10. ВЫДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА МЕТОДОМ ГИДРОЛИЗА

При кипячении разбавленного солянокислого раствора земляные кислоты количественно выделяются в осадок и таким образом могут быть отделены от большинства сопутствующих элементов.

¹ Избыток аммиака не мешает полноте осаждения, но при этом получаются темные растворы.

Этот простейший метод отделения не требует специальных реагентов и может быть применен в том случае, если содержание ниобия и тантала превышает 2—3 мг и раствор не содержит тарتراتов, оксалатов, фторидов и больших количеств сульфатов.

Условия выделения ниобия и тантала данным методом подробно изложены на стр. 703. Если содержание титана невелико, окисления восстановления его цинком или кадмием исключается. В этих случаях к раствору прибавляют сернистую кислоту или сульфит натрия и кипятят, причем восстанавливается железо и разрушается перекись водорода, если она была введена по ходу анализа.

При выделении тантала и ниобия из растворов, содержащих большие количества сульфатов, их предварительно осаждают совместно с другими элементами едким натром ($\text{pH} \approx 12$) или аммиаком с последующим переводением гидроокисей в солянокислый раствор. При осаждении тантала и ниобия едким натром полутно достигается их отделение от основной массы вольфрама, молибдена и ванадия.

Гидролитическому выделению земельные кислоты мешает присутствие даже очень малых количеств фтор-иона. Ввиду этого при гидролизе для связывания фтора следует прибавлять 1—2 г H_2BO_3 или предварительно выделять земельные кислоты аммиаком или едким натром.

При гидролитическом выделении земельные кислоты коагуляция осадка их значительно ускоряется добавлением 20—30 мл 1% раствора желатин.

Выделенные гидролитическим путем земельные кислоты содержат небольшие примеси титана, циркония и других элементов.

11. ВЫДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ЗЕМЕЛЬНЫХ КИСЛОТ ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА И АММОНИЙНЫЕ СОЛИ

При выделении малых количеств земельные кислоты из раствора, содержащего много органических веществ или аммонийных солей, последние должны быть предварительно удалены.

Для этого раствор выпаривают с избытком азотной и серной кислот до полного разрушения органических веществ¹ и аммонийных солей. Для разложения сульфата или нитрата аммония выпаривание производят с царской водкой, а затем с азотной и серной кислотами. Разложение хлорида аммония достигается выпариванием с азотной и серной кислотами. После разрушения органических веществ и аммонийных солей оставшуюся жидкость, содержащую серную кислоту, переносят в кварцевую или платиновую чашку и выпаривают до удаления серной кислоты. Остаток растворяют в воде и из небольшого объема осаждают земельные кислоты аммиаком.

¹ Разрушение винной кислоты и кунферона — см. стр. 706.

12. ОТДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА И НИОБИЯ ОТ ТИТАНА

По ходу анализа титан всегда следует за ниобием и танталом. В водной среде они образуют комплексные соединения, в состав которых одновременно входят все три элемента; вследствие этого при выделении ниобия и тантала большие или меньшие количества их, особенно ниобия, могут остаться в растворе вместе с титаном. В то же время титан очень упорно удерживается осадками тантала и ниобия.

Отделение ниобия и тантала от титана наиболее полно достигается экстракционными методами, основанными на извлечении фторокомплексов ниобия и тантала из кислых растворов органическими кислородсодержащими растворителями (преимущественно кетонами). В определенных условиях опыта из сложной смеси элементов только ниобий и тантал переходят в органический растворитель, а другие элементы, в том числе и титан, остаются в водном растворе.

Простой и быстрый метод отделения тантала от титана, разработанный Ю. А. Черниковым с сотрудниками [13], основан на экстрагировании тантала циклогексаном из раствора, содержащего плавиковую и серную кислоты и сульфат аммония. Из органического растворителя тантал реэкстрагируется раствором оксалата аммония, содержащим борную кислоту. Этот метод позволяет полностью отделять тантал от очень больших количеств титана. Например при отделении 1 мг Ta_2O_5 от 200 мг TiO_2 с танталом остается менее 0,05 мг Ti. Ход анализа описан на стр. 700.

Избирательная растворимость фторокомплексов ниобия и тантала в кетонах используется также для их хроматографического отделения от титана, циркония и других элементов. Хроматографический метод Ф. Барстола с сотрудниками [16], видоизмененный затем Р. Мерсер и Р. Уэлс [25], основан на адсорбции фторокомплексов ниобия и тантала целлюлозой и последующем извлечении их метилэтилкетонам. При этом титан, цирконий и другие элементы, за исключением вольфрама, удерживаются целлюлозой.

Исследования И. Д. Борнеман и В. И. Чапвхиной [11] подтвердили возможность определения этим методом 0,1% Ta и Nb в рудах, содержащих 40—50% TiO_2 . Ход анализа описан на стр. 691.

Несмотря на большие преимущества экстракционных и хроматографических методов, они не всегда могут быть использованы в повсеместной практике рядовых лабораторий.

Более доступны гидролитические и таниновые методы отделения ниобия и тантала от титана, легко выполнимые и не связанные со специальными реагентами и аппаратурой.

В. С. Сырокомским и Н. Г. Кляменко [8] предложен метод гидролитического осаждения земельных кислот из сернокислого раствора при $pH = 1,5$ после предварительного восстановления титана до трехвалентного.

В. А. Ошман [9] рекомендует гидролитическое осаждение производить в солянокислой среде при кислотности, равной 0,5 н.

Эти методы пригодны для отделения земляных кислот от титана при любых соотношениях элементов. При проверке метода В. А. Ошмана в лаборатории ВСЕГЕИ были получены вполне удовлетворительные результаты для содержания тантала и ниобия выше 0,1%.

Разделению не мешает присутствие многих элементов, что дает возможность исходить непосредственно из навески руды. Однако большие количества циркония мешают полноте выделения земляных кислот.

Ход анализа методом гидролитического осаждения описан на стр. 703.

Танниновый метод

Танниновый метод, в отличие от гидролитического, применим в присутствии больших количеств циркония и позволяет выделять очень малые количества тантала и ниобия (0,1 мг).

Метод основан на осаждении тантала и ниобия таннином в кислой среде; титан удерживается в растворе введением больших количеств соляной кислоты или небольших количеств фтор-иона.

Ниже приводятся два варианта таннинового метода: хлоридно-танниновый и фторидно-танниновый.

Хлоридно-танниновый вариант. Хлоридно-танниновый вариант применяется для выделения малых количеств ниобия и тантала, а также для отделения основной массы титана при преобладании последнего.

Смесь окислов (0,2—0,3 г) в закрытом платиновом тигле обрабатывают при нагревании 2—3 мл HF и 2—3 мл H_2SO_4 (1:1) до полного растворения. Затем крышку тигля снимают и выпаривают кислоту до начала выделения солей (не досуха), а при малом содержании земляных кислот — до объема в 2—3 капли. К остатку прибавляют 10—15 мл HCl (1:1) и нагревают в течение 20—30 мин. Раствор переводят в стакан, тигель ополаскивают 20—30 мл воды, прибавляют 200—300 мл солянокислого раствора таннина,¹ бумажную массу и кипятят около часа, покрыв стакан часовым стеклом. После этого к горячему раствору прибавляют 50—100 мл HCl (1:4) и оставляют раствор на 2—3 часа или на ночь при комнатной температуре.

Осадок отфильтровывают, слегка промывают 3% раствором HCl , смывают обратно в стакан, прибавляют примерно 0,5 г таннина и 40—50 мл конц. HCl . Затем раствор разбавляют водой до 200—250 мл, кипятят в течение 20—30 мин., охлаждают и фильтруют;

¹ Для приготовления солянокислого раствора таннина смешивают равные объемы 2% водного раствора таннина и соляной кислоты (1:4). См. также примечание на стр. 697.

осадок промывают 3% раствором HCl, озоляют и прокалывают. Осадок содержит все количество тантала и ниобия и небольшие количества титана.

Дальнейший ход анализа зависит от содержания тантала и ниобия и метода их конечного определения.

Если количества земельной кислоты невелики (менее 10 мг), отделение оставшегося титана производят повторением вышеописанной операции, но с меньшими количествами всех реагентов; при этом смывания осадка с фильтра и кипячения с соляной кислотой можно не производить.

Осадок пятиокисей ниобия и тантала переводят в оксалатный раствор и определяют тантал и ниобий колориметрическим методом (стр. 683), или же осадок взвешивают и определяют титан колориметрическим методом, а содержание земельной кислоты устанавливают по разности.

При высоком содержании ниобия и тантала очистку их производят фториднотаннинным методом.

Применение хлориднотаннинного метода для определения тантала и ниобия в титановых рудах описано на стр. 693.

Фториднотаннинный вариант. Фториднотаннинный вариант применяют для отделения больших количеств ниобия и тантала от малых количеств титана [5].

Выделение основано на различной устойчивости фторидных комплексов земельной кислоты и титана. Фторидные комплексы всех трех элементов хорошо растворимы в солянокислом растворе таннина. При прибавлении к такому раствору борной кислоты тантал и ниобий выпадают в осадок, а титан остается в растворе. В присутствии больших количеств фтора заметные количества тантала и ниобия могут остаться в растворе вместе с титаном. Поэтому избыток фторид-иона, оставшийся после перевода оксидов во фториды, должен быть минимальным.

Отделение выполняют следующим образом.

Смесь оксидов (0,1—0,2 г) в платиновом тигле растворяют при слабом нагревании в 1—2 мл HF. После полного растворения удаляют избыток плавиковой кислоты осторожным выпариванием до минимального объема (2—3 капли) или до начала выделения солей. Если этот момент был упущен (остаток выпарен досуха), следует прибавить 2—3 капли HF и повторить выпаривание. После этого в тигель приливают 10—15 мл HCl (1:1), нагревают в течение 10—15 мин., перемешивают стеклянной палочкой и переносят раствор в стакан, ополаскивая тигель 20—30 мл воды. Затем приливают 200—300 мл солянокислого раствора таннина и прибавляют столько борной кислоты, чтобы ее концентрация в растворе составила около 3%. Раствор перемешивают; при этом начинается бурно-красный хлопьевидный осадок танниновых комплексов тантала и ниобия. Добавляют бумажную массу, покрывают стакан часовым стеклом, кипятят около часа и после этого к горячему

раствору прибавляют 100—150 мл HCl (1:4). Через 1—2 часа (можно через ночь) раствор фильтруют и промывают осадок 3% раствором HCl.

Борная кислота легко отмывается, но для уверенности в полном удалении ее осадок смывают обратно в стакан, прибавляют 0,5 г таннина, 20—30 мл конц. HCl, разбавляют водой до 150—200 мл, нагревают почти до кипения и фильтруют через тот же фильтр. Осадок озолотят, прокаливают и взвешивают сумму пятиокисей тантала и ниобия. Незначительное содержание титана в них можно определить колориметрическим методом.

Определение титана. В фильтрах после выделения тантала и ниобия хлоридотанниновым или фторидотанниновым методом титан может быть выделен прибавлением аммиака до слабощелочной реакции. При этом выпадает объемистый танниновый осадок; прокаливание его дает двуокись титана. Если при разделении применялся фторидотанниновый метод, танниновый осадок титана должен быть тщательно отмыт от борной кислоты. Для этого его промывают 2% раствором NH_4Cl , затем смывают обратно в стакан, прибавляют 0,5 г таннина, 4—5 г NH_4Cl , нагревают до кипения, фильтруют через тот же фильтр, промывают, прокаливают и взвешивают двуокись титана.

Пирогалловый метод

Метод основан на образовании труднорастворимых соединений ниобия и тантала с пирогалловой кислотой в присутствии минеральных кислот; титан в тех же условиях дает легко растворимое соединение [3].

В щелочной среде все три элемента образуют легко растворимые комплексные соединения; при подкислении такого раствора соляной кислотой и кипячении земельные кислоты количественно осаждаются, а основная масса титана остается в растворе. Повторением операции разделения титан можно отделить почти полностью.

Полное разделение достигается только в присутствии некоторых количеств железа; в отсутствие железа часть ниобия уходит в раствор вместе с титаном.

Пирогалловый метод позволяет отделить земельные кислоты от титана, циркония, железа, алюминия и ряда других элементов. Метод описан в руководстве А. И. Пономарева [22].

13. ОТДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА И НИОБИЯ ОТ ЦИРКОНИЯ

Отделение тантала и ниобия от циркония представляет не менее сложную задачу, чем отделение от титана. Однако цирконий не создает особых трудностей для определения тантала и ниобия, так как при колориметрическом методе он почти не оказывает влияния, а при весовом методе примесь его легко может быть определена фосфатным способом (стр. 772).

Удовлетворительные результаты отделения ниобия и тантала от циркония могут быть получены путем осаждения таннином в оксалатном растворе в присутствии комплексона (стр. 665).

Отделение относительно больших количеств тантала и ниобия от циркония достигается фторидтаннинным методом; при этом земельные кислоты выделяются совершенно свободными от циркония при однократном осаждении.

Для отделения малых количеств тантала и ниобия от больших количеств циркония может быть применен хлоридтаннинный метод с обязательным повторением операции осаждения, так как цирконий довольно упорно удерживается таннинным осадком тантала и ниобия.

Последние два метода удобны тем, что ими достигается одновременное отделение тантала и ниобия от циркония и титана.

Представляет также интерес метод В. Шеллера [32], основанный на сплавлении смеси окислов с поташом и выщелачивании сплава раствором едкого кали. При этом основная масса земельных кислот переходит в раствор, а цирконий с примесью небольших количеств земельных кислот оказывается в осадке. Щелочную вытяжку подкисляют, затем осаждают земельные кислоты аммиаком. Осадок циркония переводят в оксалатный раствор и выделяют остаточное количество ниобия и тантала таннином.

При одновременном присутствии тантала, ниобия, циркония и фосфора обычные методы разложения руды и перевода металлов в раствор приводят к выделению осадка фосфата циркония, что в значительной мере осложняет ход разделения. При таком сочетании элементов отделение циркония может быть достигнуто прибавлением избытка таннина к оксалатному раствору, содержащему указанные элементы и небольшие количества фтор-иона. Такой раствор может быть получен при сплавлении окислов с бифторидом калия и последующем растворении сплава в 4% $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Тантал и ниобий количественно выделяются в осадок, а в растворе остаются фосфор и основная масса циркония.

Ход анализа при сплавлении с поташом. Смесь окислов сплавляют с 3—6 г K_2CO_3 в платиновом тигле и по охлаждению выщелачивают сплав 2% горячим раствором KOH. Раствор фильтруют через плотный фильтр, содержащий в вершине конуса прокладку из прессованной фильтровальной бумаги; чтобы получить прозрачный фильтрат, раствор еще раз пропускают через тот же фильтр.

Остаток промывают 1% раствором K_2CO_3 . Фильтрат содержит основную массу земельных кислот; в остатке находится весь цирконий с примесями земельных кислот (главным образом тантала).

Для выделения основной массы земельных кислот щелочной фильтрат разбавляют, нагревают до кипения, подкисляют соляной или азотной кислотой и осаждают избытком аммиака. Хлопьевидный осадок земельных кислот отфильтровывают и промывают; осадок сохраняют.

Для выделения остаточного количества земельных кислот не-растворимый остаток после щелочной вытяжки переносят в стакан, фильтр разрывают, прибавляют соляную кислоту, а затем избыток аммиака. Осадок и бумажную массу отфильтровывают, промывают несколько раз раствором хлорида аммония и прокаливают в кварцевом тигле. Смесь окислов сплавляют с бисульфатом калия. Сплав растворяют в растворе оксалата аммония и осаждают земельные кислоты таннином (стр. 665). Танниновый осадок присоединяют к основной массе земельных кислот, прокаливают и взвешивают сумму пятиокисей.

Ход анализа при сплавлении с кислым фторидом калия. Навеску 0,25—0,50 г сплавляют в платиновом закрытом тигле с 5—10-кратным количеством кислого фторида калия. Разложение начинают при низкой температуре, под конец сплавляют при температуре красного каления до получения прозрачного сплава; чрезмерного повышения температуры следует избегать. Сплав растворяют при нагревании в 150—250 мл 3% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (при большом содержании тантала часть его может остаться в нерастворимом остатке). В раствор вводят 5—10 г NH_4Cl , разбавляют водой до 200—300 мл, нагревают до кипения, медленно при помешивании приливают 20—30 мл 5% раствора таннина, кипятят в течение 30—40 мин. и оставляют на теплой плитке до просветления жидкости над осадком. Отстоявшийся теплый раствор фильтруют. Осадок промывают 2% раствором NH_4Cl , прокаливают и взвешивают сумму пятиокисей ниобия и тантала, загрязненных небольшим количеством окиси циркония.

Окончательное отделение циркония можно произвести осаждением земельных кислот таннином в присутствии комплексона, а также фторидотанниновым или хлоридотанниновым методом.

Титан, в условиях данного метода, осаждается вместе с танталом и ниобием.

Отделение ниобия и тантала от циркония может быть выполнено фторидокетоновым методом, разработанным Г. Мильнером с сотрудниками [26] для циркониевых сталей. По этому методу тантал и ниобий отделяются экстракцией изобутилметилкетонем из раствора 10 м. по плавиковой кислоте, 6 м. по серной кислоте и 2,2 м. по фториду аммония с последующей реэкстракцией из органического растворителя перекисью водорода.

По методу П. Стивенсона и Г. Хикса [31] разделение производят экстрагированием тантала и ниобия диизопропилкетонем (стр. 682).

Кроме того, тантал и ниобий хорошо отделяются от циркония фторидокетоновым хроматографическим методом (стр. 680 и 691).

14. ОТДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА ОТ ВОЛЬФРАМА

Вольфрам обычно следует за ниобием и танталом при отделении их от других элементов. Относительно малые количества вольфрама не мешают при колориметрическом определении ниобия и тантала. При весовом определении примесь вольфрама

определяют колориметрическим методом и найденные количества его вычитают из веса пятиокисей ниобия и тантала.

В присутствии больших количеств вольфрама основную массу его легко можно отделить осаждением ниобия и тантала едким натром при $\text{pH} \approx 12$ [28] с последующим промыванием гидроокисей раствором хлорида натрия. Полученный осадок гидроокисей легко растворяется в винной кислоте.

Малые количества вольфрама могут быть отделены осаждением тантала и ниобия таннином в присутствии комплексона (стр. 665).

Полное отделение ниобия и тантала от вольфрама производят магnezиальным методом по В. Шеллеру [35, 37] или по лучшему варианту этого метода, разработанному Р. Б. Голубцовой [6] и пригодному также для отделения вольфрама от титана и циркония.

Сущность метода заключается в следующем. Смесь окислов переводят в раствор сплавлением с поташом, выделяют танталат и ниобат магния осаждением сульфатом магния, а в фильтрате выделяют вольфрам таннином и цинхолином.

По данным Р. Б. Голубцовой, разделение более успешно достигается в том случае, когда осаждение танталата и ниобата магния производят при $\text{pH} = 9-10,5$ и для сплавления смеси окислов вместо поташа применяют карбонат калия-натрия.

Ход анализа по В. Шеллеру. Вариант 1 (преобладает содержание земельной кислоты). Смесь окислов (0,2—0,5 г) сплавляют с 4—6 г K_2CO_3 в платиновом тигле до получения прозрачного сплава. Остывший сплав растворяют в 100—200 мл горячей воды, раствор нагревают до кипения и приливают по каплям 25—40 мл свежеприготовленного раствора, содержащего 4 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 8 г NH_4Cl и несколько капель аммония в 100 мл воды. После стояния в течение 10—15 мин. на водяной бане белый хлопьевидный осадок нисбата и танталата магния отфильтровывают и хорошо промывают 2% раствором NH_4Cl . Далее осадок смывают в стакан и обрабатывают разбавленной соляной кислотой. Суспензию кипятят, прибавляют 5 г NH_4Cl , 5 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 0,5—1,0 г таннина (в растворе). Осадок перемешивают с бумажной массой, отфильтровывают, промывают 2% раствором NH_4NO_3 , содержащим немного таннина, сжигают в платиновом тигле и взвешивают в виде $(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_5$.

Если в исходной смеси окислов содержание окиси вольфрама больше 0,02 г, операцию разделения следует повторить.

Фильтрат (или соединенные фильтраты) после осаждения магnezиальной смесью заключает весь вольфрам и обычно немного ниобия, если содержание последнего преобладает над содержанием тантала.

Для выделения вольфрама и остатка ниобия раствор обрабатывают 10—20 г NH_4Cl , подкисляют соляной кислотой, нагревают, прибавляют 0,5 г таннина (в растворе) и 10 мл 2,5% раствора

солянокислого цинхонина.¹ Через несколько часов осадок отфильтровывают, промывают раствором хлорида аммония, содержащего немного таннина, прокалывают и взвешивают окись вольфрама, загрязненную ниобием.

По цвету таннинового осадка и прокаланных окисей можно судить об относительном содержании ниобия и вольфрама. Если танниновый осадок перед прибавлением раствора цинхонина имеет кофейно-коричневый цвет, а после прокалывания — желтый, содержание ниобия в нем очень мало; если же цвет осадка красно-коричневый или даже красный (при малом содержании вольфрама), а после прокалывания — бледножелтый или белый, значит осадок содержит в основном ниобий.

Чистота прокаленного и взвешенного танниново-цинхонинового осадка может быть испытана по второму варианту, применяемому для определения малых количеств земельные кислот в окиси вольфрама.

Вариант 2 (преобладает содержание вольфрама). Смесь окислов сплавляют с едким натром в никелевом тигле. Если смесь состоит в основном из окиси вольфрама, 1 г ее сплавляют с 2 г щелочи; меньше осадки (полученные магnezиальным способом) сплавляют с 0,2—0,5 г щелочи. Нагревание ведут в течение короткого времени до образования прозрачного сплава. Охлажденный сплав растворяют в тигле в минимальном количестве теплого полунасыщенного раствора хлорида натрия. Раствор переводят в маленький стакан и оставляют на 2 (или более) часа на холоду до оседания хлопьевидного осадка ниобата (танталата) натрия.

Осадок отфильтровывают через небольшую воронку с маленькой плотной прокладкой из фильтровальной массы, наблюдая при этом, чтобы фильтрат был совершенно прозрачен; иногда требуется повторное фильтрование. Далее осадок промывают минимальным количеством полунасыщенного раствора хлорида натрия порциями по 2—3 мл, переносят вместе с фильтром в стакан, обрабатывают разбавленной соляной кислотой, а затем небольшим избытком разбавленного аммиака. Выделившийся осадок отфильтровывают через маленький фильтр, промывают 2% раствором NH_4Cl , прокалывают и взвешивают в виде $(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5$. Щелочной фильтрат от осадка натриевых солей, содержащих вольфрамат, обрабатывают хлоридом аммония и выделяют окись вольфрама, как описано выше. Прокаленную окись вольфрама желтого цвета, свободную от ниобия, взвешивают или определяют вольфрам по разности.

Ход анализа по Р. Б. Голубцовой. Окиси сплавляют с 5 г KNaCO_3 , сплав выщелачивают водой и прибавляют к раствору смесь из 1 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2 г NH_4Cl , 2 мл NH_4OH и 25 мл воды. Стакан накрывают стеклом и нагревают в течение часа на

¹ Цинхонин можно заменить β-нафтохинолином.

водяной бане. В осадке находится ниобий, в фильтрате — вольфрам.

Осадок, содержащий ниобий, промывают несколько раз насыщенным раствором хлорида аммония, переносят вместе с фильтром обратно в стакан, приливают 30 мл насыщенного раствора NH_4Cl и нейтрализуют соляной кислотой по метиловому оранжевому до слабкокислой реакции. Определение ниобия может быть закончено либо осаждением таннином или пирогаллолом в присутствии ацетата аммония, либо осаждением фениларсоновой кислотой.

В фильтрате может быть определен вольфрам.

V. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Сходство аналитических свойств ниобия и тантала обуславливает большие трудности при разделении этих элементов. Из большого числа методов количественного разделения ниобия и тантала достаточно надежны гипофосфитный метод И. П. Алимарина и Т. А. Буровой [1] и танниновый метод В. Шеллера [37]. Второй метод несколько сложен, длителен и требует большого опыта. На практике чаще применяют упрощенные варианты этого метода.

Из методов, предложенных в последнее время, представляет большой интерес хроматографический метод Ф. Барстела и А. Вильямса [16], отличающийся высокой точностью и не требующий предварительного полного отделения сопутствующих элементов, в том числе титана.¹ Еще проще метод П. Стивенсона и Г. Хикса [31], основанный на экстракции фторидных комплексов динизопропилкетонам из раствора, содержащего соляную и плавиковую кислоты. Тантал экстрагируется при значительно более низкой концентрации плавиковой кислоты, чем ниобий, что делает возможным их разделение. Титан и ряд других элементов не мешают, так как при экстракции они остаются в водном слое.

Широкому внедрению экстракционных методов пока препятствует дефицитность реагентов и аппаратуры.

Для приближенного разделения тантала и ниобия могут быть применены иодатный метод Ю. А. Чернихова и Т. А. Успенской [14] и бикарбонатный метод Г. Фуке и Дж. Даублендера [11, стр. 376]. Эти методы просты в исполнении и требуют обычных реагентов.

1. ГИПОФОСФИТНЫЙ МЕТОД И. П. АЛИМАРИНА И Т. А. БУРОВОЙ

Метод основан на образовании труднорастворимого соединения тантала состава $\{(\text{PO}_2\text{H}_2)(\text{Ta}_2\text{O}_5)\text{H}$, получающегося при действии фосфорноватистой кислоты на щавелевокислый раствор земельных

¹ И. Д. Борнеман и В. И. Частухина [11] проверили этот метод на искусственных смесях и природных образцах, содержавших от 2 до 70% земельных кислот.

кислот; ниобий при этом не осаждается. Разделение тантала и ниобия является количественным после однократного или двукратного осаждения. Осадок соединения тантала растворяем в кипящем концентрированном растворе шавелевой кислоты. Применяемая для осаждения тантала фосфорноватистая кислота не должна содержать фосфористой кислоты (продукт окисления), так как последняя образует нерастворимый осадок как с танталом, так и с ниобием.

Ход анализа. Земельные кислоты (50—100 мг) сплавляют с 1,5 г $K_2S_2O_7$ и растворяют сплав в горячем насыщенном растворе оксалата аммония, который берут в таком количестве, чтобы конечный объем в 100 мл содержал его около 2 г. Затем добавляют 1,5 г NH_4Cl , 4 г NaN_2PO_2 и доводят раствор до кипения. В горячий раствор приливают при помешивании 30 мл HCl (уд. вес 1,12). При большом содержании тантала (не ниже 10—12 мг) сразу же появляется помутнение и наступает коагуляция. При малом содержании тантала (1—2 мг) осадок выпадает после непродолжительного кипячения раствора.

Следует избегать слишком длительного кипячения и не оставлять осадок в растворе на ночь, так как при этом фосфорноватистая кислота может частично окислиться в фосфористую, которая вызывает загрязнение осадка ниобием.

Как только осадок скоагулирует, добавляют немного мацерированной бумаги, отфильтровывают горячий раствор и хорошо промывают осадок горячей водой. Затем осадок вместе с фильтром переносят в стакан, где производилось осаждение, и обрабатывают при нагревании 1,7 г шавелевой кислоты, растворенной в минимальном количестве воды. Раствор разбавляют водой до 100 мл и нейтрализуют аммиаком в присутствии метилового красного, после чего производят вторичное осаждение гипофосфитом натрия.

Осадок вместе с фильтром переносят обратно в стакан и растворяют в 50 мл 6% раствора шавелевой кислоты при нагревании до кипения. К полученному раствору добавляют 10 мл свежеприготовленного 2% раствора танина, а затем по каплям аммиак до появления осадка; после этого вводят 3—4 г NH_4Cl и нагревают раствор в течение нескольких минут. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают горячим 2,5% раствором NH_4Cl , озоляют (вместе с фильтром) в фарфоровом тигле, а затем прокаливают в муфельной печи и взвешивают пятиокись тантала.

После двукратного разделения гипофосфитом натрия танниновый осадок должен иметь лимонно-желтый цвет; если он имеет оранжево-красный оттенок, это свидетельствует о примеси титана или ниобия. В таких случаях во взвешенном осадке определяют содержание ниобия и титана колориметрическим методом. Осаждение тантала из шавелевокислого раствора можно производить также кумференом.

Содержание ниобия обычно находят по разности, вычитая вес пятиокиси тантала из общего веса пятиокисей тантала и ниобия.

Для прямого определения ниобия к шавелевокислому фильтрату после отделения гипофосфитного осадка тантала добавляют 10 мл 2% раствора таннина и аммиак до слабощелочной реакции. Жидкость нагревают до кипения и после коагуляции отфильтровывают оранжево-красный осадок; осадок промывают 2% раствором NH_4Cl и 2—3 раза водой, озолют и прокалывают в фарфоровом тигле.¹ Вместо таннина можно с равным успехом пользоваться для осаждения ниобия купфером (в этом случае осадок переосаждают для полного удаления фосфорной кислоты).

С целью удаления адсорбированных щелочных металлов в тигель добавляют 0,5 мл HNO_3 (1:1); после непродолжительного нагревания на закрытой водяной бане раствор нейтрализуют аммиаком, пятиокись ниобия отфильтровывают через маленький фильтр и снова прокалывают до постоянного веса в том же тигле. Если имеются сомнения в полноте разделения гипофосфитом натрия, в прокаленном осадке пятиокиси ниобия может быть определена примесь тантала колориметрическим способом. Однако это определение не является обязательным, так как осаждение тантала практически происходит количественно.

2. ТАНИНОВЫЙ МЕТОД

Тантал и ниобий осаждаются из шавелевокислого раствора избытком таннина при различном рН среды. Вследствие близости величины рН осаждения тантал и ниобий не могут быть количественно разделены в один прием, так как полное осаждение тантала сопровождается частичным соосаждением ниобия. Однако количественное разделение все же возможно, если применять процесс фракционного осаждения с последующей повторной очисткой промежуточных фракций. Возможность разделения обусловливается наличием буферной смеси оксалата аммония и шавелевой кислоты, замедляющей изменение рН при нейтрализации раствора. Разделение осуществляется путем регулирования количеств таннина и аммиака.

Процесс разделения легко контролировать по цвету осадков. Чистый танталовый комплекс — светложелтый, ниобиевый комплекс — яркокрасный. Небольшая примесь ниобия сообщает осадку тантала оранжевый цвет. Бледножелтый цвет комплекса тантала является вполне надежным показателем его чистоты. Танниновый комплекс титана красного цвета по виду сходен с ниобиевым комплексом. Он сообщает осадку тантала желто-коричневый оттенок и тем самым маскирует перемену цвета при разделении тантала и ниобия, так как соосаждается с танталом до того, как может выпасть в осадок ниобий. Вследствие этого титан должен быть

¹ Следует обращать особое внимание на тщательное промывание осадков, так как они нередко бывают сильно загрязнены осадителем.

почти полностью отделен перед разделением тантала и ниобия; содержание его не должно превышать 2% от количества тантала. Такие количества титана не мешают разделению, но при этом осадок тантала получается темножелтым вместо светложелтого.

Наша практика показала, что при относительно малом содержании тантала в смеси пятиокисей удобно производить окончательное отделение титана после осаждения фракции, содержащей весь тантал с небольшими количествами ниобия; в этом случае отделение титана значительно упрощается.

Для получения правильных окрасок следует применять чистый таннин (светлоокрашенный).

В процессе фракционирования получают:

- 1) танталовая фракция, свободная от ниобия (желтый осадок);
- 2) промежуточная фракция (оранжевый или красный осадок);
- 3) ниобиевый фильтрат, свободный от тантала.

В результате обработки промежуточной фракции снова получают 3 фракции. Процесс фракционирования заканчивают, когда вес промежуточной фракции станет очень небольшим.

Если в смеси пятиокисей преобладает ниобий (тантала менее $\frac{1}{3}$), при первом фракционировании желтой фракции не будет; она может быть выделена только при повторном фракционировании.

При некотором навыке полное отделение тантала от ниобия может быть достигнуто после двукратного фракционирования.

Ход анализа. Пятиокиси ниобия и тантала (0,2 г) сплавляют с пиросульфатом калия и растворяют сплав в 50—100 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Затем раствор разбавляют водой (приблизительно до 200 мл), нагревают до кипения и прибавляют из бюретки 2% раствор таннина в количестве 3—5-кратном по отношению к ожидаемому количеству тантала. Далее продолжают прибавление таннина по каплям до появления оранжевого осадка, исчезающего при помешивании, после чего прибавляют 20 мл насыщенного раствора NH_4Cl и кипятят раствор в течение нескольких минут. Желтый осадок таннинового комплекса тантала отфильтровывают и промывают 2% раствором NH_4Cl . Фильтрат несколько упаривают и осторожным прибавлением к нему таннина и 1 н. раствора NH_4OH выделяют небольшой оранжево-красный осадок промежуточной фракции. Последнюю отфильтровывают, прокаливают и выделяют из нее дополнительную фракцию тантала. Танталовые фракции объединяют, прокаливают и взвешивают в виде пятиокиси. В соединенных фильтратах осаждают ниобий прибавлением аммиака до слабощелочной реакции.

3. УПРОЩЕННЫЙ ТАННИНОВЫЙ МЕТОД

Как уже указывалось, разделение ниобия и тантала путем фракционирования даст надежные результаты, но требует очень много времени. Ввиду этого для отдельного определения ниобия и

тантала рациональнее применять упрощенные варианты таннинового метода с конечным колориметрическим определением.

По Ю. А. Черникову и Е. И. Вандельштейн [12] тантал осаждают таннином, контролируя полноту осаждения по цвету осадка. Ниобий, увлеченный в осадок тантала, определяют колориметрическим методом.

По Т. Куннингеми [17] тантал осаждают из кипящего раствора таннином при $\text{pH} = 4,6$ в присутствии бромфенолового синего. В этих условиях в осадок полностью выпадает тантал с некоторым количеством ниобия, который затем определяют объемным способом.

Проверка этого метода показала, что если понизить pH до 3,7—4,0, то тантал осаждается полностью и осадок содержит лишь небольшие количества ниобия, легко определяемые колориметрическим способом. Степень нейтрализации аммиаком легко установить по переходу цвета индикатора от желтого к бесцветному, а затем к бледнофиолетовому. Усиление интенсивности фиолетовой окраски указывает на избыток аммиака.

Ход анализа. Пятиокиси ниобия и тантала сплавляют с пиросульфатом калия. Сплав выщелачивают 100 мл горячего 2% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. К раствору прибавляют 2 мл H_2SO_4 (1 : 1), разбавляют до 250 мл горячей водой и нагревают до кипения. Затем прибавляют 2 капли 0,25% раствора бромфенолового синего (0,25 г индикатора растворяют в 7,5 мл 0,05 н. раствора NaOH и разбавляют водой до 100 мл) и осторожно титруют аммиаком (1 : 2) до перехода цвета раствора из желтого в бледнофиолетовый. После этого добавляют 25—30 мл свежеприготовленного 1% раствора таннина, 10 г NH_4Cl и бумажную массу. Нагревают раствор до кипения и кипятят в течение 15 мин. Горячий раствор фильтруют, осадок промывают 20—25 раз 20% раствором NH_4Cl , озоляют, прокаливают и определяют содержание ниобия в осадке колориметрическим методом; тантал определяют по разности.

4. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на адсорбции фторидных комплексов тантала и ниобия целлюлозой и селективной десорбции их метилэтилкетонем. В слабощелочном растворе тантал дает растворимое в метилэтилкетоне соединение $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$; в этих условиях ниобий дает оксисоединение $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_6$, растворимое в воде и удерживаемое целлюлозой. При повышении концентрации плавиковой кислоты в органический растворитель переходит и ниобий в виде $(\text{NH}_4)_2\text{NbF}_7$. Элементы, сопутствующие ниобию и танталу, удерживаются целлюлозой; вольфрам частично переходит в органический растворитель.

Ход анализа. Приготавливают хроматографическую полиэтиленовую колонку, для чего в платиновую или полиэтиленовую чашку наливают 180 мл метилэтилкетона, насыщенного водой, и прибавляют 20—25 г

целлюлозы. Затем с помощью политеновой ложечки переносят целлюлозу в колонку, в которую предварительно налито 5—7 мл метилэтилкетона, насыщенного водой. Каждую порцию целлюлозы осторожно проталкивают политеновой палочкой и лишь слегка прижимают к ранее помещенному в колонку кусочку целлюлозы. Если целлюлоза с трудом проталкивается, ее следует извлечь и меньшими порциями вновь ввести в колонку. Длина слоя адсорбента — 35 см, диаметр — 2 см.

После разложения навески гидроксида ниобия, тантала и других элементов выделяют совместно аммиаком. Осадок переносят в платиновую чашку, растворяют в плавиковой кислоте и выпаривают ее почти досуха. Остаток растворяют в 25 мл 10% (по весу) раствора HF. Чашку накрывают крышкой и нагревают в течение 10 мин. на водяной бане, затем прибавляют 3 г NH_4F и нагревают еще 10 мин. После охлаждения раствора снимают крышку и тщательно вытирают ее целлюлозой; целлюлозу помещают в этот же раствор и получают густую кашицу, которую с помощью политеновой ложечки и палочки переносят в колонку А, заранее наполненную целлюлозой (рис. 1).

Через приготовленную колонку пропускают 300 мл метилэтилкетона, насыщенного водой. Первыми порциями этого растворителя обмывают чашку, ложечку и палочку (для этого достаточно 50—70 мл). Затем надевают на колонку резервуар В, выливают в него оставшиеся 230—250 мл метилэтилкетона, насыщенного водой, и собирают фильтрат I до тех пор, пока уровень растворителя в колонке не сравняется с верхним краем адсорбента (нельзя допускать, чтобы весь растворитель вытек из колонки).

Затем в резервуар на колонке выливают 500 мл метилэтилкетона, содержащего плавиковую кислоту (реактив 2) и собирают фильтрат II в другой политеновый стакан. Скорость прохождения растворителя составляет 7—8 мл/мин.

Полученные фильтраты I и II выпаривают раздельно на водяной бане в больших платиновых чашках до объема 50—60 мл, после чего переносят в платиновые чашки меньшего диаметра (5—7 см) и выпаривают досуха. Затем добавляют по несколько капель

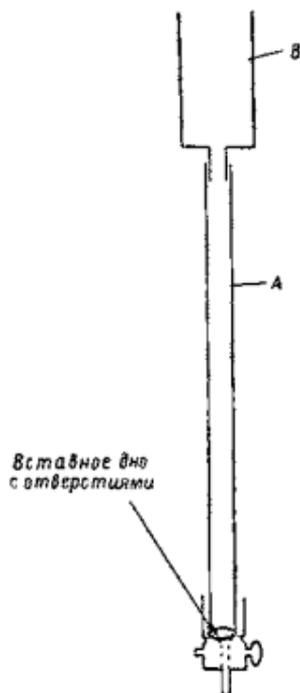


Рис. 1. Схема хроматографической колонки

концентрированной азотной кислоты и по 3—4 мл H_2SO_4 (1:1), снова выпаривают, прокалывают и взвешивают соответственно пятиокись тантала и пятиокись ниобия.

Реактивы

1. *Метилэтилкетон, насыщенный водой.* В делительную воронку наливают 450 мл метилэтилкетона (стр. 693) и 60 мл воды; встряхивают в течение 10 мин и оставляют стоять не менее 5 час. до полного расслоения. Водный слой отбрауывают, органический — сливают в сухую колбу.

2. *Метилэтилкетон, содержащий HF* К 87,5 мл метилэтилкетона приливают 12,5 мл 40% раствора HF.

3. *Целлюлоза.* 60 г беленой сульфитной целлюлозы разрезают на мелкие кусочки, помещают в фарфоровый стакан, смачивают 50 мл воды и перемешивают в течение 5 мин. Затем добавляют 4 порции воды по 200 мл, каждый раз перемешивая 5 мин. Полученную однородную массу нагревают в течение 15 мин., прибавляют 30 мл конц. HNO_3 и нагревают еще 20 мин. при слабом помешивании.

Целлюлозу отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой (до нейтральной реакции), затем последовательно 300 мл этилового спирта и 300 мл эфира. Хранят в банке с притертой пробкой.

Аппаратура

1. Политеновая колонка А с резервуаром В (рис. 1) длиной 45 см, диаметром 2 см; высота резервуара 14 см, диаметр 7 см.

Политиновые стаканы емкостью 500—600 мл и политиновые палочки.

2. Резиновая пилетка для отмеривания объемов плавиковой кислоты.

Резиновую трубку малого диаметра вставляют в более широкую трубку, конец которой закрыт пробкой. Определяют число капель в данном объеме и таким образом вычисляют объем одной капли.

5. ЭКСТРАКЦИОННЫЙ МЕТОД

Метод основан на способности фторидных комплексов тантала и ниобия экстрагироваться диизопропилкетонам из растворов, содержащих плавиковую кислоту, причем тантал может экстрагироваться и при низкой концентрации плавиковой кислоты, а ниобий только при высокой [31]. Олово, титан, цирконий, кремнезем и магний не экстрагируются диизопропилкетонам и таким образом могут быть отделены. Чтобы уменьшить действие плавиковой кислоты на стеклянную посуду, следует работать возможно быстрее и при невысокой температуре. Этим методом П. Стивенсон и Г. Хикс получили танталовую фракцию, содержащую 99,5% Ta и 0,5% Nb и ниобиевую фракцию, содержащую 98% Nb и 2% Ta.

Ход анализа. Окислы растворяют раствором 3 м. по HCl и 0,4 м. по HF. Затем прибавляют равный объем диизопропилкетона, перемешивают в течение 1 мин. и разделяют фракции. Водную фракцию подвергают вторичной экстракции. Соединенные органические фракции промывают 3 м. раствором HCl и 0,4 м. раствором HF, промывные воды присоединяют к водной фракции. Полученные водные фракции обрабатывают борной кислотой для связывания фторидов и осаждают ниобий аммиаком. Осадок отфильтровывают и промывают раствором нитрата аммония. Тантал выделяют из органической фракции экстракцией водой с последующим осаждением аммиаком в присутствии борной кислоты.

VI. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

За последние годы разработаны точные колориметрические и спектрофотометрические методы определения ниобия и тантала, по простоте и быстроте выполнения превосходящие все другие.

При колориметрическом определении существенное значение имеет правильное приготовление стандартных растворов ниобия и тантала. Практика показывает, что постоянным источником ошибок является неустойчивость стандартных растворов вследствие частичного гидролиза соединений ниобия, а особенно тантала. Это приводит к получению завышенных результатов анализа.

При приготовлении стандартных растворов необходимо соблюдать следующие условия:

1) окиси тантала и ниобия следует разлагать длительным сплавлением с большим избытком пиросульфата калия; в конце сплавления рекомендуется добавлять серную кислоту;

2) растворение сплава должно производиться при температуре около 90° при непрерывном перемешивании не менее 30 мин.; полученный раствор должен быть совершенно прозрачным [18].

Первое условие обеспечивает перевод пятиокисей ниобия и тантала в растворимое состояние, второе — устойчивость раствора.

Способ приготовления стандартных растворов см. стр. 691, 697.

Соединения ниобия и тантала, используемые при колориметрии (роданидный комплекс ниобия, пирогалловые и пероксидные комплексы тантала и ниобия), имеют характерный максимум поглощения в ультрафиолетовой области спектра, что позволяет значительно повысить точность и чувствительность колориметрического определения этих элементов.

1. РОДАНИДНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ

Роданидный метод является универсальным и наиболее чувствительным методом определения ниобия. Метод основан на взаимодействии ниобия с роданистоводородной кислотой в солянокислом растворе с образованием желтого комплексного соединения — ниобий-оксороданида $[H[NbO(SCN)_4]]$. Этот комплекс экстрагируется из водных растворов эфиром. Окраска комплекса в эфирном растворе является интенсивной и устойчивой в течение нескольких часов.

Тантал в тех же условиях образует бесцветный комплекс. Титан дает желтое окрашивание, но значительно менее интенсивное, чем ниобий. Большинство других элементов не экстрагируется эфиром и не мешает определению. Влияние железа устраняется восстановлением его до двувалентного хлоридом олова. Мешают определению молибден, вольфрам и платина. Оксалаты, фториды, фосфаты, арсенаты и большие количества сульфатов препятствуют образованию желтого комплекса ниобия. Винная и лимонная кислоты не

вливают на интенсивность окраски ниобиевого комплекса, но замедляют образование его.

Механизм этой реакции был изучен И. П. Алмариним и Р. Л. Подвальной [2]. Ими разработан метод, позволяющий определять в смеси пентаоксиды от 0,1 до 10% Nb с точностью $\pm 5\%$ (относительных).

Позднейшие исследования показали, что эфирная экстракция может быть заменена введением в раствор ацетона [19]. При этом измерение интенсивности окраски производится в гомогенной водно-ацетонной среде, что в большинстве случаев, особенно при массовой работе, более удобно.

Основное преимущество роданидного метода заключается в том, что определению ниобия не мешают большие количества титана. Влияние титана может быть ослаблено до незначительной величины путем снижения концентрации роданида калия в растворе до 0,3 м., после чего определение ниобия возможно в присутствии 100-кратных количеств титана [28].

Исследование спектра поглощения роданидного комплекса ниобия показало, что максимум его находится при длине волны 385 $m\mu$ [19, 23]. Это дало возможность повысить специфичность реакции и привело к разработке быстрых и точных спектрофотометрических методов.

Усовершенствования, внесенные в данный метод в настоящее время, дают возможность определять любые содержания ниобия в материалах разнообразного состава [15, 19, 24, 28, 36].

Ход анализа роданидным методом описан на стр. 688 и 702.

2. ПИРОГАЛЛОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Для определения тантала широкое применение имеет только пирогалловый метод, впервые предложенный М. С. Платоновым и Н. Ф. Кривошлыковым [10].

Тантал образует с пирогаллолом в кислой оксалатной среде комплекс, окрашенный в желтый цвет. Ниобий дает желтое окрашивание с пирогаллолом только в щелочной или нейтральной среде, что позволяет определять тантал в присутствии ниобия и наоборот. Следует иметь в виду некоторое взаимное влияние данных элементов [20]: однако при малых содержаниях оно может не учитываться.

При колориметрировании в видимой части спектра реакция не специфична, вследствие чего необходимо предварительное отделение почти всех сопутствующих элементов.

Титан в тех же условиях дает более интенсивное желтое окрашивание; поэтому при определении тантала и ниобия пирогалловым методом основная задача состоит в предварительном отделении титана.

Определение тантала производится прибавлением пирогаллола к оксалатному раствору пентаоксидов тантала и ниобия, подкисленному серной кислотой.

Определение ниобия производится прибавлением пирогаллола к оксалатному раствору, содержащему сульфит натрия.¹

Чувствительность метода невелика; определение возможно в том случае, когда в колориметрируемой части раствора находится не менее 0,01 мг Ta_2O_5 или Nb_2O_5 (при визуальном колориметрировании).

Детальные исследования Дж. Диннина [18] показали, что чувствительность и специфичность пирогаллового метода определения тантала могут быть в значительной степени повышены, если проводить определение в солянокислом растворе (4 н. раствор по соляной кислоте) и производить измерение оптической плотности в ультрафиолетовой области спектра. В этих условиях максимум поглощения находится при длине волны 325 $m\mu$. При этом ниобий влияния не оказывает, а титан и большинство других элементов влияют в очень малой степени, вследствие чего определение тантала можно производить без предварительного отделения обычных компонентов горных пород.

А. Маршис [24] показал, что определение тантала можно производить в виннокислой среде; это дает возможность совместить определение тантала в виде пирогаллового комплекса и ниобия в виде роданидного комплекса. При определении тантала влияние ниобия устраняется введением оксалата аммония (стр. 687).

Чувствительность реакции ниобия и тантала с пирогаллолом в сильной степени зависит от концентрации пирогаллола в растворе и повышается с увеличением его содержания. Ввиду этого содержание пирогаллола в испытуемом и стандартном растворах всегда должно быть одинаковым и не ниже 2%.

Концентрация солей и рН среды влияют на интенсивность окраски растворов. Воспроизводимые результаты могут быть получены только при строгой дозировке всех реагентов; порядок добавления реагентов значения не имеет.

При колориметрическом определении ниобия пирогалловым методом повышение рН среды вызывает усиление окраски. При очень высоком рН окраска из желтой переходит в зеленую. Оптимальным значением является рН = 7—8.

Определение ниобия и тантала пирогалловым методом описано на стр. 693 и 701.

3. ПРОЧИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Тантал и ниобий могут быть определены спектрофотометрическим методом в виде их перекисных соединений в концентрированной серной кислоте [29]. Над-танталовая кислота дает характерный максимум поглощения при 285 $m\mu$, над-ниобиевая кислота — при 365 $m\mu$. Определение производится измерением оптической плотности при данных длинах волн; титан и другие элементы мешают определению.

¹ Сульфит натрия прибавляют с целью предупреждения окисления пирогаллола в щелочной среде.

Для определения ниобия предлагаются спектрофотометрические методы, основанные на следующих реакциях.

Ниобий с оксимнолином в аммиачном растворе лимоннокислых солей образует желтый комплекс, экстрагирующийся хлороформом. Тантал окрашенного соединения в этих условиях не образует [22].

Ниобий образует с концентрированной соляной кислотой растворимый комплекс, имеющий характерный максимум поглощения в ультрафиолетовой области спектра. Тантал не образует растворимого комплекса в этих условиях и 10-кратные количества его не мешают определению ниобия [21].

VII. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В РУДАХ

Наиболее быстрым и точным методом определения ниобия и тантала в рудах является абсорбциометрический метод, предложенный А. Марцисом [24]. Он позволяет определять любые содержания тантала и ниобия, начиная от 0,01%. Для измерения оптической плотности может быть использован спектрофотометр или прибор более простой конструкции, снабженный ртутной лампой и светофильтрами.

Хроматографический метод [16] применим к рудам и минералам сложного состава с высоким содержанием титана, циркония и других элементов. Метод дорог, так как требует больших количеств метилэтилкетона (400 мл на 1 определение). Однако благодаря высокой специфичности он является наиболее надежным при анализе сложных руд и минералов и может быть использован в качестве контрольного метода при массовой работе.

Р. Мерсер и Р. Уэльс [25], а также И. Д. Борисман и В. И. Частихина [11], исследовавшие данный метод, внесли в него существенные упрощения и уточнения, что наило отражение в ходе анализа, описываемом ниже.

Пирогаллово-танниновый метод может быть использован для массового определения ниобия и тантала. Он применим для руд сложного состава с высоким содержанием титана, а также с низким содержанием земельных кислот. Метод этот является более простым, чем спектрофотометрические или экстракционные методы; однако простота и малая трудоемкость операций обеспечивают высокую его продуктивность в условиях массового анализа. Метод не требует специальной аппаратуры и органических растворителей.

Быстрым и точным методом определения тантала в рудах является экстракционный метод, разработанный Ю. А. Черниковым, Р. С. Трамм и К. С. Певзнер [13]. Преимуществом его перед другими методами является быстрое и полное отделение тантала от титана и других элементов, мешающих колориметрическому определению тантала. Метод прост в выполнении и может быть рекомендован для анализа руд с высоким содержанием титана.

Экспрессный роданидный метод определения ниобия в рудах разработанный Н. С. Полуэктовым, является модификацией классического метода И. П. Алимарина и Р. Л. Подвальной. Метод отличается высокой чувствительностью и позволяет определять ниобий в присутствии значительных количеств титана.

Для быстрого определения суммы ниобия и тантала в рудах с высоким содержанием титана удобны методы, основанные на гидролитическом выделении земельных кислот после восстановления титана до трехвалентного. Эти методы дают возможность наиболее просто и быстро отделять тантал и ниобий от титана.

В. А. Ошманом [9] разработан метод, по которому восстановление и гидролиз проводятся в солянокислой среде. Этот метод несколько упрощен и уточнен Т. А. Буровой,¹ А. И. Пономаревым [22], В. С. Быковой и др. В приводимое ниже описание метода включены изменения, введенные этими авторами.

1. АБСОРБИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА БЕЗ ОТДЕЛЕНИЯ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Метод основан на определении тантала по степени поглощения света пирогалловым комплексом при длине волны 350—365 *мк* и ниобия по степени поглощения света роданидным комплексом при длине волны 405 *мк*.

Определение ниобия и тантала производят из аликвотных частей одного и того же раствора. Определению не мешают обычные компоненты горных пород, поэтому предварительное отделение сопутствующих элементов производят лишь при анализе руд сложного состава.

В условиях данного метода титан оказывает слабое влияние и легко учитывается введением небольшой поправки, что особенно выгодно отличает этот метод от других.

Ход анализа. Навеску богатой руды или концентрата (0,1 г) сплавляют с 12,5 г NaHSO_4 в кварцевом тигле при светлокрасном калении в течение 10 мин. Сплав растворяют в 125 мл нагретого до кипения 15% раствора винной кислоты (при нагревании и непрерывном перемешивании) до получения прозрачного раствора, переносят в мерную колбу и разбавляют водой до 250 мл (раствор I).

При низком содержании тантала и ниобия навеску увеличивают и предварительно обогащают обработкой смесью плавиковой и серной кислот и выделением земельных кислот таннином в солянокислом растворе (в зависимости от состава анализируемого вещества). Остаток после этого сплавляют с бисульфатом калия и растворяют в небольшом объеме винной кислоты. Реагенты берут с таким расчетом, чтобы конечный раствор содержал 5% NaHSO_4 и 7,5% винной кислоты.

Определение тантала. 20 мл раствора I помещают в колбу емкостью 100 мл, прибавляют 50 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 20 мл раствора пирогаллола, разбавляют до метки и оставляют на 30 мин. Абсорбцию света измеряют при длине волны 365 *мк* на

¹ Сообщение Т. А. Буровой на совещании во ВСЕГЕИ в сентябре 1955 г.

абсорбциометре с ртутной лампой и фильтром Вуда или при 350 $m\mu$ на спектрофотометре (в последнем случае чувствительность несколько выше). Измерение производят в кювете толщиной 4 см. Холостая проба должна содержать 20 мл бисульфатно-виннокислого раствора и все остальные реагенты. В показания оптической плотности вносят поправку на титан и по калибровочному графику находят содержание тантала.

Для составления калибровочного графика одновременно определяют оптическую плотность растворов, содержащих 5, 10, 15 и 20 мл стандартного раствора тантала и другие вводимые для определения реагенты. Перед добавлением реагентов стандартные растворы доводят до объема 20 мл бисульфатно-виннокислым раствором. Четыре точки должны давать на графике прямую линию.

Определение ниобия. 10 мл раствора I переносят в мерную колбу емкостью 50 мл. При содержании пятиоксида ниобия выше 0,5% берут меньшую аликвотную часть раствора I и доводят до 10 мл бисульфатно-виннокислым раствором. Затем добавляют 10 мл раствора $SnCl_2$, 20 мл ацетон-роданидного раствора, доводят до метки водой и измеряют абсорбцию света при длине волны 405 $m\mu$ в кювете толщиной 1 см. Холостая проба должна содержать 10 мл бисульфатно-виннокислого раствора и остальные реагенты.

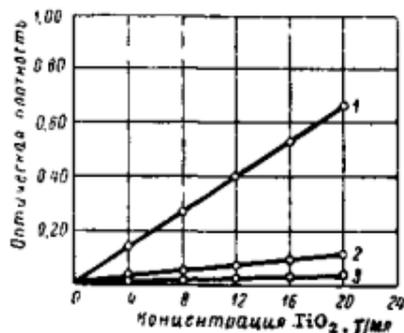


Рис. 2. График поправок на титан при определении тантала и ниобия:

1 — титан с перекисью водорода при длине волны 405 $m\mu$ и кювете толщиной 4 см; 2 — титан с пирогаллатом при длине волны 365 $m\mu$ и кювете толщиной 4 см (в условиях определения тантала); 3 — титан с роданидом и ацетоном при длине волны 405 $m\mu$ и кювете толщиной 1 см (в условиях определения ниобия)

Одновременно снимают показания абсорбции света растворами, содержащими 3,6 и 9 мл стандартного раствора ниобия с теми же реагентами. Три точки должны давать на графике прямую линию. Из суммарного значения абсорбции вычитают поправку на титан и по градуировочному графику находят содержание ниобия.

Определение титана (для внесения поправок). 20 мл раствора I переносят в колбу емкостью 100 мл, добавляют 5 мл сиропобразной H_3PO_4 , 20 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 10 мл 6% раствора H_2O_2 . Далее охлаждают, доливают водой до метки, определяют абсорбцию света при длине волны 405 $m\mu$ в кювете толщиной 4 см и по калибровочной кривой находят содержание титана. Холостая проба должна содержать 20 мл бисульфатно-виннокислого раствора и те же реагенты.

Величины поправок на титан равны значениям абсорбции, вызываемой титаном в условиях определения тантала или ниобия. Эти значения находят по калибровочным кривым, выражающим зависимость величины абсорбции от концентрации титана.

Для составления графика поправок аликвотные части стандартного раствора титана по 4, 8, 12 и 16 мл доводят до 20 мл бисульфатно-виннокислым раствором и обрабатывают перекисью водорода в условиях определения титана, пирогаллолом в условиях определения тантала и роданидом в условиях определения ниобия. Растворы фотометрируют соответственно при длинах волн 405 $m\mu$, 365 $m\mu$ и 405 $m\mu$ и полученные значения наносят на график. По оси абсцисс откладывают взятые концентрации титана, по оси ординат — найденные величины абсорбции. Все три калибровочные кривые наносят на один поправочный график (рис. 2).

Для определения величины поправки прежде всего измеряют оптическую плотность испытуемого раствора, окрашенного перекисью водорода, и по калибровочной кривой 1 находят концентрацию титана. По калибровочным кривым 2 и 3 устанавливают значение оптической плотности, соответствующее найденной концентрации титана, и это значение вычитают из суммарной величины оптической плотности, определенной для тантала или ниобия.

Если не производилось отделение сопутствующих элементов, найденное количество титана соответствует общему содержанию его в анализируемой пробе.

2. АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА С ОТДЕЛЕНИЕМ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

При анализе материалов сложного состава предлагаются следующие варианты абсорбциометрического метода.

В а р и а н т 1 (присутствуют медь, ртуть, платина, олово, висмут и молибден). Навеску сплавляют с 5 г NaHSO_4 , растворяют при нагревании в 50 мл 20% раствора винной кислоты и разбавляют водой до 75 мл. Раствор нагревают до кипения и для полноты выделения молибдена прибавляют 2 мл раствора соли сурьмы.¹ Затем в закрытой колбе под слабым давлением насыщают раствор сероводородом. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и в фильтрате, после добавления винной кислоты, определяют тантал и ниобий, как указано выше.

В а р и а н т 2 (присутствуют ванадий, уран, никель, торий и др.). Указанные элементы отделяют по танниновому методу В. Шеллера.² Выделенный осадок прокаливают, сплавляют с бисульфатом натрия,

¹ 1 г SbBr_3 растворяют в 40 мл конц. HCl , разбавляют до 100 мл водой, прибавляют равный объем раствора KBrO_3 и удаляют бром кипячением.

² Отделение мешающих элементов при низком содержании тантала и ниобия удобнее производить по танниновому методу В. С. Быковой (стр. 694).

переводят в виннокислый раствор и определяют тантал и ниобий, как указано выше.

В а р и а н т 3. При определении содержания ниобия менее 0,1% или в присутствии больших количеств тантала применяют эфирную экстракцию роданидного комплекса ниобия. При этом уран, хром, никель, торий и малые количества меди не мешают определению ниобия, так как не экстрагируются эфиром.

10 мл исследуемого раствора помещают в делительную воронку емкостью 100 мл. Добавляют 10 мл раствора SnCl_2 и 10 мл водного раствора KSCN или NH_4SCN . Воронку охлаждают под краном, добавляют 10—15 мл эфира и встряхивают в течение 1 мин. Водный слой отделяют и снова экстрагируют 15 мл эфира. Эфирные вытяжки сливают в колбу емкостью 50 мл, воронку ополаскивают эфиром, колбу доливают до метки эфиром и через 15 мин. определяют оптическую плотность. Окраска устойчива в течение 2 час. Кювету закрывают стеклянной пластинкой и измерение производят по возможности быстро. В качестве холостой пробы берут 10 мл бисульфатно-виннокислого раствора, обработанного теми же реактивами.

При очень высоком содержании тантала результаты определения ниобия могут получиться несколько заниженными вследствие гидролиза. Для большей точности тантал определяют первым и соответствующее количество его прибавляют к аликвотным частям стандартного раствора ниобия при составлении калибровочного графика.

В а р и а н т 4 (присутствует вольфрам). В условиях данного метода вольфрам дает окрашенное соединение и усиливает абсорбцию света нирогалловым комплексом тантала и роданидным комплексом ниобия. Правильные результаты могут быть получены введением поправки в значение абсорбции танталового и ниобиевого комплексов. Поправочный график строится так же, как и для титана (стр. 689). В испытуемом растворе определяют концентрацию вольфрама и по калибровочным кривым находят соответствующую величину абсорбции вольфрама в условиях определения тантала и ниобия. Эту величину вычитают из суммарной абсорбции.

Содержание вольфрама определяют по степени абсорбции света его роданидным комплексом при длине волны 436 $\text{m}\mu$, для чего 10 мл испытуемого раствора помещают в стакан емкостью 100 мл, прибавляют 10 мл раствора SnCl_2 и кипятят в течение 1 мин. Далее раствор переносят в колбу емкостью 50 мл, прибавляют водный раствор роданида калия или аммония, доводят до метки концентрированной соляной кислотой и определяют оптическую плотность при длине волны 436 $\text{m}\mu$. По калибровочной кривой находят концентрацию вольфрама.

Для составления графика поправок берут по 2, 4, 6 и 8 мл стандартного раствора вольфрама и колориметрируют в условиях определения вольфрама, тантала и ниобия.

Реактивы

1. *Стандартный раствор тантала* 0,0500 г. Ta_2O_5 и 0,1 г ZrO_2 сплавляют с 12,5 г $NaHSO_4$ в кварцевом тигле сначала при слабом нагревании, под конец при светлокрасном калении до начала появления твердых солей на поверхности сплава. Сплав растворяют в 125 мл нагретого до кипения 15% раствора винной кислоты при непрерывном перемешивании и нагревании в течение получаса. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, быстро охлаждают и разбавляют до метки водой. 1 мл раствора содержит 0,2 мг Ta_2O_5 .

2. *Стандартный раствор ниобия* 0,0250 г Nb_2O_5 сплавляют с 12,5 г $NaHSO_4$ и далее поступают так же, как при приготовлении раствора тантала. 1 мл раствора содержит 0,1 мг Nb_2O_5 .

3. *Стандартный раствор титана*. Готовят так же, как раствор тантала, исходя из навески 0,0500 г. TiO_2 . 1 мл раствора содержит 0,2 мг TiO_2 .

4. *Бисульфатно-виннокислый раствор* 12,5 г $NaHSO_4$ сплавляют, растворяют в 125 мл 15% раствора винной кислоты и разбавляют водой до 250 мл.

5. *Раствор оксалата аммония*. 15 г $(NH_4)_2C_2O_4$ растворяют в 150 мл воды, прибавляют при перемешивании 760 мл конц. HCl и разбавляют водой до 1 л.

6. *Раствор пирогаллола*. 50 г свежеевозогнанного пирогаллола растворяют в воде, содержащей 25 мл конц. HCl и 10 мл двумолярного пирогаллола растворяют в воде, содержащей 25 мл конц. HCl и 10 мл двумолярного раствора $SnCl_2$, и разбавляют водой до 250 мл. Двумолярный раствор хлорида олова готовится растворением 113 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 250 мл конц. HCl .

7. *Раствор хлорида олова*. 50 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют при нагревании в 50 мл конц. HCl и разбавляют концентрированной соляной кислотой до 500 мл.

8. *Ацетон-роданидный раствор*. 72,9 г $KSCN$ или 57,1 г NH_4SCN растворяют в смеси 250 мл ацетона и 250 мл воды. Раствор готовят непосредственно перед его применением.

9. *Водный раствор роданида* (для эфирно-экстракционного метода). 72,9 г $KSCN$ или 57,1 г NH_4SCN растворяют в 250 мл воды.

10. *Стандартный раствор вольфрама*. Готовят так же, как стандартные растворы ниобия и тантала, исходя из навески 0,1778 г Na_2WO_4 , 1 мл раствора содержит 0,5 мг WO_3 .

3. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Определение ниобия и тантала производится пропусканием метилэтилкетона, содержащего плавиковую кислоту, через колонку, в верхней части которой помещается анализируемая смесь фторидов, адсорбированных на целлюлозе. Ниобий и тантал переходят в растворитель, а все другие элементы остаются на целлюлозе (за исключением небольших количеств вольфрама, который частично экстрагируется метилэтилкетонном).

В остатке после выпаривания метилэтилкетона определяют содержание ниобия и тантала колориметрическим или весовым методом.

Ход анализа. Навеску разлагают смесью плавиковой и серной кислот и, если нужно, доплавляют с пиросульфатом калия. Разложенную массу растворяют в 5% H_2SO_4 и осаждают ниобий и тантал, совместно с другими элементами, избытком аммиака. Гидроокиси отфильтровывают и промывают раствором, содержащим 5% NH_4NO_3 и 2% NH_4OH . Осадок прокаливают при 500—600°. Полученные окислы растворяют в смеси плавиковой и азотной кислот. Азотную кислоту удаляют повторным выпариванием с плавиковой кислотой почти досуха.

Тем временем готовят хроматографическую колонку. К фторидам при помощи резиновой иголки прибавляют 1,5 мл плавиковой кислоты и 4,5 мл воды. Смесь нагревают в закрытой чашке в течение 10 мин. на водяной бане, затем прибавляют 3 г NH_4F и нагревают еще 10 мин. Раствор охлаждают (он может быть непрозрачным), прибавляют к нему 5 г целлюлозного порошка и перемешивают до образования однородной массы, которая должна получиться почти сухой.

Содержимое чашки переносят небольшими порциями в хроматографическую колонку (рис. 1, стр. 681) и пропускают через колонку 400 мл растворителя (реактив 3). Первыми порциями ополаскивают чашку, затем вливают через резервуар оставшуюся часть растворителя и дают ему стекать со скоростью не более 12 мл/мин.

Фильтрат из колонки собирают в поллитровый стакан емкостью 500—600 мл, выпаривают до малого объема на водяной бане при температуре ниже точки кипения метилэтилкетона, переносят в небольшую платиновую чашку и выпаривают почти досуха. К остатку прибавляют несколько капель азотной кислоты, 5 мл конц. H_2SO_4 и нагревают до появления паров трехоксида серы. Остаток охлаждают, смывают в стакан, разбавляют водой до 250 мл, раствор нагревают до кипения, нейтрализуют аммиаком и прибавляют еще 10 мл конц. NH_4OH . Через 30 мин. осадок отфильтровывают, промывают горячим раствором, содержащим 5% NH_4NO_3 и 2% NH_4OH , прокалывают и взвешивают сумму земельных кислот. Для внесения поправки на вольфрам последний определяют колориметрическим методом.

Раздельное определение ниобия и тантала, выделенных совместно хроматографическим путем, производят весовыми или колориметрическими методами.

Обработка аммиаком после хроматографирования применяется с целью отделения тантала и ниобия от фосфат-иона, который при экстрагировании переходит в растворитель. При этом одновременно достигается отделение тех небольших количеств молибдена, ванадия и калия, которые могут остаться с ниобием и танталом после хроматографического выделения их.

При определении малых содержаний ниобия и тантала и при работе с большими навесками в пятиоксидях, выделенных по этому методу, могут остаться небольшие количества примесей, мешающих колориметрии. Ввиду этого рекомендуется перед хроматографическим отделением очень малых количеств ниобия и тантала от больших количеств сопутствующих элементов осаждать эти мельчайшие кислоты таннином в солянокислом растворе (стр. 694). Кроме того, рекомендуется при анализе материалов с высоким содержанием титана (порядка 50%) исходить из навесок не более 2 г.

Реактивы и аппаратура

1. *Хроматографическая колонка из политена с резервуаром.* Схема колонки изображена на рис. 1. Длина колонки 32 см, диаметр 1,5 см. Высота резервуара 12 см, диаметр 6 см.

2. *Целлюлоза.* Приготовление целлюлозы описано на стр. 682.

3. *Растворитель.* Смесь 5 л продажного метилэтилкетона с 15 г $KMnO_4$, 25 г $NaHCO_3$ и 750 мл воды нагревают на водяной бане в течение 2 час. Органический слой сливают и сушат над безводным сульфатом натрия в течение трех дней; после этого отгоняют фракцию, кипящую при 78—81°. К полученному чистому метилэтилкетону прибавляют 40% раствор HF из расчета 15 мл на каждые 85 мл метилэтилкетона.

4. *Подготовка хроматографической колонки.* В платиновую или полиэтиленовую чашку наливают 50 мл растворителя, добавляют 5—6 г целлюлозного порошка, размешивают в однородную массу и переносят в хроматографическую трубку, в которую предварительно приливают 5—7 мл растворителя. Целлюлозу переносят небольшими порциями при перемешивании и слабом придавливании полиэтиновой палочкой с тем, чтобы получился столб высотой 15—17 см с равномерной плотностью.

4. ПИРОГАЛЛОВО-ТАННИНОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Метод основан на отделении ниобия и тантала от всех сопутствующих элементов осаждением таннином в солянокислом растворе и последующем колориметрическом определении с помощью пирогаллола. Ниобий и тантал определяют из аликвотных частей одного и того же раствора. Разложение руды производят сплавлением с едким натром или с содой. В присутствии касситерита при сплавлении со щелочью добавляют металлический цинк или же производят разложение сплавлением с бифторидом кальция.

Полнота выделения микроколичеств ниобия и тантала обеспечивается достаточно длительным кипячением раствора в присутствии бумажной массы в качестве адсорбента. С той же целью используется желатина, которая в сочетании с таннином способствует быстрой коагуляции осадка. Кремневая кислота, присутствующая в пробе, также способствует полноте выделения ниобия и тантала.

Полное отделение ниобия и тантала от титана и других элементов, мешающих колориметрическому определению, достигается обработкой таннинового осадка достаточно большими количествами соляной кислоты. Выделенный танниновый осадок земляных кислот практически не растворяется в соляной кислоте. Танниновый комплекс титана достаточно хорошо растворим в солянокислом растворе при нагревании, но при остывании раствора и низкой кислотности (~ 10%) начинает выпадать в осадок. Прибавление кислоты к горячему раствору после осаждения ниобия и тантала удерживает титан в растворе.

Ниже приводится описание трех вариантов хода анализа пирогаллово-танниновым методом:

1) определение малых содержаний ниобия и тантала в рудах;

- 2) определение больших содержаний ниобия и тантала в рудах;
- 3) определение ниобия и тантала в рудах, содержащих касситерит.

Определение малых содержаний ниобия и тантала в рудах

Ход анализа. Навеску руды 1 г сплавляют в никелевом (или серебряном) тигле с 5—6 г NaOH или в платиновом тигле с содой. Остывший сплав заливают водой и нагревают на плитке до растворения. Содержимое тигля переносят в стакан емкостью 500—600 мл и ополаскивают тигель 20—30 мл воды. Если на стенках тигля остаются нерастворенные частицы, их отмывают небольшим количеством разбавленной соляной кислоты (1 : 9), а затем водой. В случае высокого содержания титана при перенесении сплава в стакан не следует употреблять больших количеств воды, чтобы при последующем нагревании раствора обеспечить достаточно высокую концентрацию кислоты.

К раствору прибавляют 50—60 мл конц. HCl и нагревают его до просветления и растворения темных частиц, после чего разбавляют водой примерно до 200 мл, прибавляют 100 мл 3% водного раствора таннина и бумажную массу. Стакан покрывают часовым стеклом и кипятят раствор около часа. К горячему раствору прибавляют 100—150 мл HCl (1 : 1), охлаждают до комнатной температуры и постепенно прибавляют (при помешивании) 40—50 мл 2% раствора желатины.¹ Через 3—4 часа (или на следующий день) раствор фильтруют. Перед фильтрованием его энергично перемешивают.

Осадок промывают 2% раствором HCl и прокаливают в фарфоровом или платиновом тигле. Полученные окислы содержат земельные кислоты и кремнезем, а также небольшие количества титана.

Для отделения примесей прокаленный остаток окислов переносят в платиновый тигель, прибавляют 1—2 мл H₂SO₄ (1 : 1), 2—3 мл HF и нагревают до растворения (если нужно, добавляют еще немного плавиковой кислоты). Затем раствор выпаривают до объема 2—3 капель; при больших количествах земельных кислот выпаривают до начала выделения солей. Если этот момент был пропущен и остаток выпарился досуха, его снова обрабатывают плавиковой и серной кислотами с последующим выпариванием раствора до минимального объема. К остатку в тигле приливают 5—6 мл HCl (1 : 1) и нагревают на плитке в течение 15—20 мин.

Содержимое тигля переводят в стакан емкостью 200—300 мл; тигель ополаскивают 15—20 мл воды, стенки его протирают кусочком фильтровальной бумаги с помощью стеклянной палочки с каучуковым наконечником и еще раз ополаскивают тигель небольшим количеством воды. Прибавляют 100—150 мл солянокис-

¹ Прибавление желатины к теплomu раствору не сказывается на полном выделении ниобия и тантала, но замедляет последующее фильтрование.

лого раствора таннина и бумажную массу, покрывают стакан часовым стеклом и кипятят раствор около часа; после этого к горячему раствору прибавляют 50—70 мл HCl (1:4) и оставляют на 1—2 часа или на ночь. Раствор фильтруют, осадок промывают 2—3% раствором HCl и прокаливают. При высоком содержании титана операцию отделения примесей повторяют, начиная с обработки окислов смесью плавиковой и серной кислот, после чего в них остаются незначительные количества титана. Так, при содержании в руде 0,1% Nb и Ta и 10% Ti последнего остается в выделенных пятиокисях менее 0,1 мг. Осадок тантала и ниобия прокаливают в кварцевом или фарфоровом тигле (присутствие платины мешает колориметрированию).

Для колориметрического определения тантала и ниобия их пятиокиси переводят в шавелевокислый раствор. Для этого к прокаленному осадку осторожно (осадок рыхлый и может распыляться) прибавляют 0,5—0,6 г $K_2S_2O_7$, нагревают на плитке до обезвоживания пиросульфата калия и затем сплавляют в муфеле или на горелке при 700—800° в течение 10—15 мин. Если в смеси окислов преобладает тантал, требуется несколько более длительное нагревание. Сплав смачивают 2—3 каплями конц. H_2SO_4 и нагревают на плитке до прекращения выделения паров серной кислоты. После этого прибавляют 1 г $(NH_4)_2C_2O_4$, 10—15 мл воды и нагревают в течение 20—30 мин. до растворения сплава. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 25 мл (или в небольшой стакан), разбавляют водой до 25 мл и определяют тантал и ниобий методом колориметрического титрования. Колориметрируют в пробирках диаметром 1,2—1,5 см и высотой 15—20 см с плоским дном и прилифованными пробками.

Для устранения влияния титана его определяют из аликвотной части раствора реакцией с перекисью водорода и найденное количество вводят в стандартные растворы при колориметрировании тантала и ниобия.

Для определения титана 5 мл испытуемого раствора помещают в колориметрическую пробирку. В другую такую же пробирку приливают около 5 мл раствора для разбавления. В обе пробирки вводят по 1 мл H_2SO_4 (1:1) и по 1 мл 3% раствора H_2O_2 ; закрыв пробирки пробками, растворы перемешивают. Во вторую пробирку приливают из микробюретки стандартный раствор титана до уравнивания окрасок в обеих пробирках. По объему стандартного раствора, израсходованного на титрование, устанавливают содержание титана в испытуемом растворе и это количество прибавляют к стандартному раствору при определении ниобия и тантала.

Для определения тантала 5 мл испытуемого раствора помещают в колориметрическую пробирку. В другую такую же пробирку приливают несколько менее 5 мл раствора для разбавления и соответствующее количество стандартного раствора титана. В обе

пробирки вводят по 1 мл H_2SO_4 (1 : 10) и по 3 мл раствора пирогаллола; закрыв пробирки пробками, растворы перемешивают. Во вторую пробирку приливают небольшими порциями из микробюретки стандартный раствор тантала до уравнивания окрасок в обеих пробирках. После прибавления каждой порции раствор перемешивают. Объемы уравнивают раствором для разбавления. По объему стандартного раствора, израсходованного на титрование, вычисляют содержание тантала.

Интенсивности окрасок сравнивают на фоне молочного стекла или белого листа бумаги, просматривая растворы сверху или сбоку (в зависимости от концентрации тантала).

Если в колориметрируемой части раствора окажется более 0,1—0,2 мг Та, берут меньшую аликвотную часть раствора, доводят ее до 5 мл раствором для разбавления и далее поступают так, как указано выше. При очень низком содержании тантала колориметрируют из большей порции раствора и соответственно увеличивают количество прибавляемых реагентов.

Колориметрирование тантала и ниобия можно производить с помощью фотоколориметра с синим светофильтром. Строят график поправок на титан, полученных в условиях определения Nb и Та.

Для определения ниобия 5 мл испытуемого раствора помещают в колориметрическую пробирку. При большом содержании ниобия берут меньшую аликвотную часть и доводят до 5 мл раствором для разбавления. В другую такую же пробирку приливают несколько менее 5 мл раствора для разбавления и прибавляют соответствующее количество стандартного раствора титана. В обе пробирки вводят по 2 мл раствора пирогаллола и по 5 мл насыщенного раствора Na_2SO_3 ; закрыв пробирки пробками, растворы перемешивают. Во вторую пробирку приливают небольшими порциями из микробюретки стандартный раствор ниобия до уравнивания окрасок в обеих пробирках. После прибавления каждой порции раствор хорошо перемешивают. Объемы уравнивают раствором для разбавления. По объему стандартного раствора, израсходованного на титрование, вычисляют содержание ниобия.

Примечание. Вольфрам, как ниобий и тантал, образует с таннином соединение, не растворимое в соляной кислоте.

В условиях колориметрического определения тантала и ниобия с пирогаллолом вольфрам также дает желтое окрашивание, но значительно менее интенсивное.

С целью устранения влияния вольфрама следует вводить соответствующее количество его в стандартный раствор тантала и ниобия, как это делается при колориметрировании в присутствии титана. Определение содержания вольфрама в испытуемом растворе производят обычным колориметрическим методом (стр. 819). Для этого может быть использована аликвотная часть раствора после определения в ней титана (стр. 695). Этот раствор помещают в платиновый тигель, выпаривают досуха, остаток слабо прокалывают, сплавляют с содой и в водной вытяжке определяют вольфрам.

Реактивы

1. *Стандартный раствор тантала и ниобия.* 25 мг Ta_2O_5 и 25 мг Nb_2O_5 сплавляют в кварцевом закрытом тигле с 5 г $K_2S_2O_7$ при 700—800°. Слав охлаждают, смачивают несколькими каплями концентрированной серной кислоты и нагревают на плитке до прекращения выделения паров. После охлаждения слав вместе с тиглем помещают в стакан, содержащий 200 мл нагретого до кипения 4% раствора $(NH_4)_2C_2O_4$, и непрерывно перемешивают стеклянной палочкой в течение 30—40 мин. при 80—90°. Далее раствор переводят в мерную колбу емкостью 250 мл. Стакан и тигель ополаскивают 50 мл 4% раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ и разбавляют раствор водой до 250 мл. 1 мл раствора содержит 0,1 мг Ta_2O_5 и 0,1 мг Nb_2O_5 .

Раствор может храниться в течение 2—3 недель.

Стандартный раствор титана, содержащий 0,05 мг TiO_2 в 1 мл, готовится тем же методом, но при растворении сплава в оксалате аммония не требуется непрерывное перемешивание.

2. *Таннин* — 2% водный раствор.

3. *Таннин* — солимоксидный раствор. Готовится сливанием равных объемов 2% водного таннина и соляной кислоты (1:4).¹

4. *Оксалат аммония* — 4% раствор.

5. *Раствор для разбавления.* В 100 мл воды растворяют 4 г $(NH_4)_2C_2O_4$ и 2,5 г $K_2S_2O_7$.

6. *Пирогаллол* — 10% водный раствор. Свежеприготовленный раствор должен быть почти бесцветным. Если препарат загрязнен, его возгоняют в фарфоровом стакане, накрытом круглодонной колбой с холодной водой.

7. *Сульфит натрия* — свежеприготовленный насыщенный водный раствор.

8. *Желатина* — свежеприготовленный 2% раствор. Отвешенное количество желатины заливают половинным количеством холодной воды (50 мл на 2 г желатины) и оставляют на 1—2 часа, после чего прибавляют остальную часть воды, нагретую почти до кипения.

9. *Бумажная масса.* Фильтровальную бумагу разрывают на узкие полоски и разбалтывают с водой до образования однородной массы.

Определение больших содержаний ниобия и тантала в рудах

При высоком содержании земельных кислот следует сначала определить их сумму весовым методом, а затем элемент, находящийся в меньшем количестве, определить колориметрическим способом и по разности установить содержание другого элемента. Можно также оба элемента определить весовым методом после разделения их.

Ход анализа. Навеску (не более 0,5 г) разлагают смесью плавиковой и серной кислот, выпаривают до появления паров серной кислоты, разбавляют водой и снова выпаривают до появления паров, а затем досуха. Остаток сплавляют с 2—3 г $K_2S_2O_7$. Слав смачивают несколькими каплями серной кислоты и нагревают на плитке до прекращения выделения ее паров. Остывший слав заливают 40—50 мл HCl (1:4), прибавляют 3—4 мл пергидроля и на некоторое время оставляют при периодическом перемешивании. После того как слав отстанет от дна чашки, содержимое ее переносят в стакан, чашку ополаскивают 40—50 мл HCl (1:4), добавляют

¹ Таннин, выпускаемый Шосткинским заводом, следует применять в половинном количестве; в противном случае с танталом и ниобием в значительной степени соосаждается титан.

еще 2—3 мл пергидроля и оставляют до полного растворения сплава. Для ускорения растворения слегка подогревают раствор при непрерывном перемешивании. Нерастворимый остаток (кварц, касситерит, циркон и др.) отфильтровывают и промывают водой; после прокаливания и сплавления со щелочью его можно проверить на содержание тантала и ниобия по первому варианту хода анализа.

Раствор, содержащий все количество тантала и ниобия, нагревают в стакане, покрытом часовым стеклом, до ослабления окраски перекисного соединения титана. При этом может выпасть осадок земельных кислот. Далее раствор разбавляют водой примерно до 200 мл; для окончательного разложения перекиси водорода прибавляют около 1 г Na_2SO_3 , 100 мл 2% водного раствора таннина, бумажную массу и кипятят около 30 мин. (более длительное кипячение не вредит). К горячему раствору прибавляют 50 мл HCl (1:1) и оставляют на 2—3 часа (можно на ночь). Осадок отфильтровывают, промывают 2% раствором HCl , смывают его обратно в стакан, прибавляют 20—30 мл водного раствора таннина, 40—50 мл конц. HCl , разбавляют водой примерно до 200 мл и кипятят около 30 мин.

После остывания раствора осадок отфильтровывают через тот же фильтр, промывают 2% раствором HCl и прокалывают в небольшой платиновой чашке. К прокаленному остатку прибавляют 4—5 мл H_2SO_4 (1:1), 2—3 мл HF и нагревают до полного растворения окислов; если нужно, добавляют еще плавиковой кислоты. После растворения удаляют всю плавиковую и большую часть серной кислот, с тем чтобы образовались влажные соли и свободной серной кислоты осталось менее 1 мл. Если этот момент был пропущен и серная кислота выпарилась досуха, остаток снова переносят в раствор обработкой смесью плавиковой и серной кислот с последующим доведением до состояния влажных солей.

К остатку приливают 20—30 мл HCl (1:1), нагревают в течение 15—20 мин и переносят содержимое чашки в стакан. Стенки чашки обмывают водой с помощью кусочка фильтра, приливают 200—300 мл солянокислого раствора таннина, прибавляют бумажную массу и кипятят раствор в течение 30—40 мин. К горячему раствору прибавляют 50 мл HCl (1:1) и после остывания (можно через несколько часов) отфильтровывают осадок; осадок промывают 2% раствором HCl , прокалывают и взвешивают сумму пятиокисей тантала и ниобия. При большом содержании титана и циркония небольшие количества их могут остаться вместе с танталом и ниобием. Окончательная очистка земельных кислот достигается фториднотанниновым методом (стр. 670).

Взвешенный осадок суммы пятиокисей ниобия и тантала сплавляют с 2—3 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и переводят либо в оксалатный раствор для определения тантала или ниобия пирогалловым методом, либо в виннокислый раствор для определения ниобия роданидным ме-

тодом. Элемент, содержащийся в большем количестве, определяют по разности.

Необходимо помнить о возможной примеси титана, которую следует учитывать при весовом и колориметрическом определениях ниобия и тантала.

Определение ниобия и тантала в рудах, содержащих касситерит

В некоторых рудах тантал и ниобий входят в состав касситерита. При анализе этих руд особое внимание должно уделяться полноте разложения касситерита.

Вполне удовлетворительные результаты дает сплавление со щелочью в присутствии металлического цинка или натрия (стр. 546). В остальном анализ выполняется так, как указано на стр. 694.

Олово в солянокислом растворе осаждается таннином и до конца следует за танталом и ниобием. Вследствие этого оксалатный раствор, полученный в конечной стадии анализа (стр. 695), бывает мутным. Однако при непродолжительном отстаивании оловянная кислота осаждается, раствор становится прозрачным и пригодным для колориметрирования. При весовом определении тантала и ниобия олово следует отделить осаждением сероводородом из виннокислого раствора (стр. 659).

Надежные результаты определения тантала и ниобия в касситеритовых рудах могут быть получены также при разложении навески бифторидом калия. Для этого навеску руды сплавляют с 5—6-кратным количеством бифторида калия в платиновом закрытом тигле (вначале при слабом нагревании, затем при красном калении). Если сплав не становится прозрачным, его смачивают 2—3 каплями плавиковой кислоты, подсушивают на плитке и снова сплавляют до получения прозрачной массы и исчезновения темных частиц. Далее сплав растворяют в разбавленной серной кислоте и удаляют фтор-ион выпариванием раствора до появления густых паров серной кислоты. Остаток растворяют в воде и осаждают тантал и ниобий вместе с другими элементами аммиаком, прибавляемым в избытке (из расчета 5 мл конц. NH_4OH на 100 мл раствора).

Осадок гидроокисей отфильтровывают, тщательно промывают 2% раствором NH_4Cl и смывают в стакан. К раствору прибавляют 150—200 мл солянокислого раствора таннина, 1 г H_2BO_3 и бумажную массу, покрывают стакан часовым стеклом и кипятят около часа. Через 2—3 часа (можно через ночь) осадок отфильтровывают, промывают и прокаливают. В дальнейшем определение ведут по первому варианту хода анализа, начиная с обработки выделенных оксидов смесью плавиковой и серной кислот (стр. 694).

5. ЭКСТРАКЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАНТАЛА

Метод основан на извлечении тантала циклогексаноном из раствора, содержащего плавиковую и серную кислоты и сульфат аммония, причем титан и все другие компоненты руды остаются в водном слое. Тантал из органического слоя реэкстрагируется раствором оксалата аммония, содержащим борную кислоту, и затем определяется колориметрическим методом с пирогаллолом. Разделение производится в обычной стеклянной делительной воронке.

Ход анализа. Навеску 1—2 г помещают в платиновую чашку, смачивают 2 мл воды, добавляют 15—20 мл HF и 10 мл H₂SO₄ (1:1), выпаривают до появления густых паров серной кислоты, охлаждают, добавляют 3 мл воды и вновь выпаривают почти до суха. Полученный остаток сплавляют в чашке с 3 г K₂S₂O₇ сначала на плитке, а затем в муфеле (постепенно повышая температуру до 800°) до получения прозрачного сплава. Далее сплав охлаждают, добавляют несколько капель концентрированной серной кислоты, нагревают на плитке и при нагревании растворяют (не доводя до кипения) в 25 мл 1,2 м. раствора HF в 2 м. растворе H₂SO₄.

По охлаждению раствор вместе с нерастворимым остатком переводят в стеклянную делительную воронку емкостью 50 мл, добавляют 8 мл циклогексанона, 2 г (NH₄)₂SO₄ и энергично встряхивают смесь в течение 1 мин. После расслаивания нижний слой спускают в другую делительную воронку, где снова встряхивают с 8 мл циклогексанона. Экстракцию повторяют трижды, применяя каждый раз по 8 мл циклогексанона. После третьей экстракции водный слой отбрасывают, а органические слои от трех экстракций соединяют.

Соединенный циклогексаноновый раствор трижды обрабатывают 0,1 н. раствором HF порциями по 4—5 мл, применяя каждый раз энергичное встряхивание в течение 1 мин. Для ускорения расслаивания водного и органического слоев добавляют 0,3 г (NH₄)₂SO₄. Промывные воды собирают в делительную воронку, прибавляют 3—5 мл циклогексанона и встряхивают в течение 1 мин. для извлечения тантала; органический слой присоединяют к основному циклогексаноновому раствору, а промывные воды отбрасывают.

В делительную воронку с промытым циклогексаноновым раствором добавляют 7 мл 4% раствора (NH₄)₂C₂O₄, содержащего борную кислоту (4 г на 100 мл раствора); смесь энергично встряхивают в течение 1 мин., а затем добавляют 6—8 мл эфира для лучшего расслаивания. После расслаивания нижний слой спускают в мерную колбу емкостью 25 мл. Всего производят три реэкстракции, применяя каждый раз по 7 мл 4% раствора (NH₄)₂C₂O₄, содержащего борную кислоту. По окончании реэкстракции раствор в колбе доводят до метки тем же раствором оксалата аммония.

В испытуемом растворе предварительно проверяют содержание титана реакцией с перекисью водорода. Для этого 5 мл испытуемого раствора помещают в цилиндр для колориметрирования, добавляют 1 мл H_2SO_4 (1:1) и перемешивают. В другой цилиндр вводят 4—4,5 мл 4% раствора $(NH_4)_2C_2O_4$, 1 мл H_2SO_4 (1:1), 1 мл 3% раствора H_2O_2 и титруют из микробюретки стандартным раствором титана, содержащим 0,01 мг TiO_2 в 1 мл, до уравнивания окрасок. После этого в испытуемый раствор добавляют 1 мл 3% раствора H_2O_2 (пергидроль добавлять нельзя, так как при этом раствор мутнеет) и вновь титруют стандартным раствором титана до уравнивания окрасок. По объему раствора, пошедшего на второе титрование, судят о содержании титана в испытуемом растворе. Разбавление растворов и уравнивание объемов производят добавлением 4% раствора $(NH_4)_2C_2O_4$.

Если в аликвотной части анализируемого раствора содержание титана превышает 0,02 мг (считая на двуокись), необходимо произвести дополнительную очистку от титана. Если содержание титана не превышает 0,02 мг (считая на двуокись), соответствующее количество его должно быть введено в стандартный раствор тантала.

Колориметрическое определение тантала с помощью пирогаллола может быть выполнено как методом фотоколориметрирования, так и методом колориметрического титрования.

В последнем случае 5—10 мл раствора¹ помещают в стакан емкостью 25—50 мл, добавляют 1—2 капли конц. H_2SO_4 и выпаривают до появления паров серной кислоты, прибавляя по каплям пергидроль до обесцвечивания (при этом раствор выпаривается почти досуха). Затем добавляют 10 мл 4% раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ и нагревают раствор до кипения.

По охлаждении раствор переводят в цилиндр для колориметрирования, добавляют 1 мл H_2SO_4 (1:9), 1 мл 30% раствора пирогаллола² и перемешивают. В другой цилиндр вводят 9—9,5 мл 1% раствора $(NH_4)_2C_2O_4$, 1 мл H_2SO_4 (1:9), 1 мл 30% раствора пирогаллола, перемешивают и титруют из микробюретки стандартным раствором тантала, содержащим 0,1 мг Ta_2O_5 в 1 мл до уравнивания окрасок. Разбавление растворов и уравнивание объемов производят добавлением 4% раствора $(NH_4)_2C_2O_4$. По объему стандартного раствора тантала, израсходованного на титрование, вычисляют его содержание в анализируемой пробе.

Примечание. Пробки и краны делительных воронок должны смазываться вазелином после каждой экстракции для предохранения от действия плавиковой кислоты.

¹ Оптимальное содержание пятиокиси тантала в колориметрируемом объеме раствора лежит в пределах 0,3—0,7 мг.

² Рекомендуемая концентрация пирогаллола обеспечивает развитие максимальной интенсивности окраски раствора.

6. ЭКСПРЕССНЫЙ РОДАНИДНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ

Метод основан на измерении интенсивности окраски эфирного слоя, в который переходит комплексное соединение ниобия с роданид-ионом. Влияние титана устраняется путем понижения концентрации роданистоводородной кислоты до 3% вместо обычно применяемых 7—10%.

При содержании ниобия 0,01% и выше его можно определять без предварительного отделения сопутствующих элементов. Точное определение более низких содержаний, а также анализ в присутствии очень больших количеств титана производится после отделения основной массы сопутствующих элементов простейшими методами.

Ход анализа. Навеску 0,2—0,5 г в платиновом тигле смачивают 0,5 мл воды, прибавляют 5 мл HF, 0,5 мл H₂SO₄ (1:1) и выпаривают до появления паров серной кислоты. Далее прибавляют 2 капли HNO₃ (1:1), выпаривают досуха и прокалывают в течение 2—3 мин. в муфеле. Остаток сплавляют с 2—3 г K₂S₂O₇ до получения прозрачного сплава. Сплав растворяют в 10 мл 15% винной кислоты при слабом нагревании, раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют водой до метки. Если раствор непрозрачен, ему дают отстояться в течение ночи или фильтруют через сухой фильтр, отбрасывая первую порцию раствора.

Две аликвотные части раствора (1—4 мл) помещают в колориметрические пробирки с притертыми пробками. В одной из них проверяют содержание титана. Для этого к анализируемому раствору приливают 1 мл H₂SO₄ (1:9), 1 мл 3% раствора H₂O₂ и сравнивают окраску с раствором, содержащим предельно допустимое количество титана (0,5 мг TiO₂ в аликвотной части) и те же количества винной кислоты, серной кислоты и перекиси водорода, которые находятся в колориметрируемом объеме испытуемого раствора.

Если содержание титана во взятой части раствора не превышает 0,5 мг, в ней определяют ниобий. Для этого во второй пробирке испытуемый раствор разбавляют водой до 4 мл, прибавляют 3 мл 20% раствора KSCN, 3 мл 15% раствора SnCl₂ и 6 мл HCl (1:1). После добавления каждого реактива пробирку осторожно встряхивают. Затем приливают 5 мл этилового эфира и взбалтывают в течение 30 сек. Окрашенный эфирный слой сравнивают со шкалой стандартных растворов, пользуясь ртутной лампой, экранированной молочным стеклом.

Для приготовления шкалы в серию пробирок вводят 0; 0,03; 0,05; 0,1; 0,15; 0,20; 0,30; 0,35; 0,40 мл стандартного раствора ниобия. Доливают водой до 4 мл и прибавляют реактивы в тех же количествах и в той же последовательности, как к испытуемому раствору.

При малом содержании ниобия и высоком — титана породу разлагают и выделяют ниобий таннином и желатиной по стр. 694. Прокаленный осадок обрабатывают $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$, выпаривают на досуха, остаток нагревают с 0,5 мл H_2SO_4 и 0,5 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Исключение сплавления с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ устраняет возможность попадания платины в раствор.

Реактивы

1. Винная кислота — 15% водный раствор.
2. Роданид калия — 20% водный раствор.
3. Хлорид олова — 15% раствор. 15 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 38 мл конц. HCl и доводят водой до 100 мл.
4. Стандартный раствор ниобия. 0,0125 г Nb_2O_5 сплавляют с пиросульфатом калия; сплав выщелачивают 50 мл 15% раствора винной кислоты, содержащего 1—2 капли раствора H_2O_2 . Объем раствора доводят водой до 250 мл. 1 мл раствора содержит 0,05 мг Nb_2O_5 .
5. Стандартный раствор титана. 0,5 г TiO_2 сплавляют с пиросульфатом калия, сплав растворяют в 50 мл 15% раствора винной кислоты. Объем раствора доводят водой до 500 мл. 1 мл раствора содержит 1 мг TiO_2 .

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ТАНТАЛА И НИОБИЯ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ГИДРОЛИЗА

Навеску руды 0,2—2 г разлагают в платиновой чашке смесью плавиковой и серной кислот и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Стенки чашки обмывают водой и снова выпаривают почти досуха. Остаток растворяют при непрерывном перемешивании в 50 мл HCl (1:3), содержащей 3 мл пергидроля, сначала на холоду, затем при слабом нагревании.

Нерастворимый остаток отфильтровывают через маленький фильтр, промывают 10 мл воды, озоляют его в той же чашке и сплавляют с минимальным количеством пиросульфата калия. Сплав растворяют в 10 мл HCl (1:3), содержащей 0,5 мл пергидроля, и присоединяют раствор к основному.

Прозрачный раствор пропускают через кадмиевый редуктор (стр. 751) со скоростью 15 мл/мин, собирая раствор под током углекислого газа в коническую колбу. Редуктор промывают дистиллированной водой, слабо подкисленной соляной кислотой.¹ Фиолетовый раствор трехвалентного титана в присутствии восстановленного ниобия приобретает зеленоватый оттенок, что служит признаком полноты восстановления титана.

Раствор после восстановления разбавляют горячей водой до 500 мл, прибавляют бумажную массу, быстро нагревают до кипения и кипятят в течение 20 мин. После кипячения раствор сейчас же фильтруют (лучше через воронку Бюхнера при слабом отсаживании). Осадок промывают горячей соляной кислотой (4:100), прокаливают и взвешивают сумму пятиоксидей тантала и ниобия.

При малом содержании земельные кислоты гидролиз следует вести из меньшего объема. В этом случае в растворе после вос-

¹ Восстановление можно производить амальгамой цинка в аппарате Солей (стр. 749) или в делительной воронке, предварительно наполненной углекислым газом.

становления нейтрализуют часть кислоты прибавлением (небольшими порциями) 4—5 г Na_2CO_3 . После этого раствор разбавляют горячей водой до 200—250 мл, с тем чтобы содержание кислоты в нем было не более 3%, и далее поступают так, как указано выше.

Прокаленные окислы тантала и ниобия содержат обычно примеси титана и циркония. Для внесения поправки на содержание этих элементов взвешенные пятиокиси сплавляют с пиросульфатом калия, сплав растворяют в 20% растворе H_2SO_4 , содержащем 10—15% пергидроля, в растворе определяют титан колориметрическим методом, а цирконий — фосфатным весовым методом; найденные количества титана и циркония вычитают из веса пятиокисей.

При малых содержаниях ниобия и тантала более точные результаты могут быть получены дополнительной обработкой прокаленного осадка земельной кислот смесью плавиковой и серной кислот с последующим выделением тантала и ниобия таннином в солянокислом растворе (стр. 694).

Большие количества циркония препятствуют полноте выделения тантала и ниобия. В этом случае рекомендуется проводить гидролиз в присутствии таннина, для чего к раствору после восстановления прибавляют 50 мл 2% водного раствора таннина, разбавляют водой до 250 мл, добавляют бумажную массу и кипятят в течение 20 мин. После этого раствор быстро фильтруют через воронку Бюхнера (в присутствии таннина титан быстрее окисляется), осадок промывают соляной кислотой (4:100), прокаливают, взвешивают и определяют в нем примеси титана и циркония.

VIII. СХЕМЫ ПОЛНОГО АНАЛИЗА ТАНТАЛОНИОБИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД

Как уже упоминалось выше, химический состав минералов, содержащих ниобий и тантал, чрезвычайно разнообразен. В зависимости от сочетания элементов приходится выбирать тот или иной ход анализа. Ниже мы приводим несколько основных схем анализа для минералов различного состава.

Тартратная схема, предложенная В. Шеллером [37] и несколько видоизмененная нами, рекомендуется для анализа колумбита, танталита и других минералов с высоким содержанием земельной кислот и небольшим содержанием редкоземельных элементов, титана и циркония.

Фторидная схема наиболее надежна для анализа танталониобатов и титанониобатов редкоземельных элементов.

При анализе титанониобатов редкоземельных элементов с невысоким содержанием тантала мы считаем полезным рекомендовать оксалатную схему как более простую. По этой схеме весь анализ может быть выполнен из одной навески. Применение оксалатной

схемы менее удобно при высоком содержании тантала, так как некоторые количества его захватываются осадком оксалатов редкоземельных элементов.

При анализе титанатов и титаносиликатов, в которых земельные кислоты, цирконий и редкоземельные элементы играют подчиненную роль, целесообразно применять схему анализа, описанную в разделе «Титан». По этой схеме разделению плавиковой кислотой предшествует обработка раствора аммиаком.

1. ТАРТРАТНАЯ СХЕМА

Остаток после разложения минерала растворяют в винной кислоте и отделяют кремнезем. Ниобий и тантал выделяют виннокислым гидролизом, железо и марганец — сульфидом аммония в виннокислом растворе; титан, цирконий и остатки земельных кислот осаждают купферомом.

Ход анализа. Навеску минерала 0,2—0,3 г разлагают смесью сульфата аммония и серной кислоты или сплавлением с бисульфатом калия. Предпочтителен первый метод разложения, так как при этом в анализ не вводятся щелочные металлы (стр. 652).

Разложенную массу растворяют в 40—50 мл 15% раствора винной кислоты. Нерастворимый остаток может содержать кремневую кислоту, касситерит, циркон, сульфат свинца и др.; его отфильтровывают и анализируют обычными методами. Отделение и определение кремневой кислоты см. стр. 658.

В фильтрате после отделения кремневой кислоты выделяют металлы сероводородной группы (стр. 658). В колумбитах и танталитах из металлов сероводородной группы обычно присутствует только олово, изредка небольшие количества меди и сурьмы. Ввиду этого обработку раствора сероводородом для выделения части олова, перешедшего при разложении в раствор, можно производить, не отфильтровывая осадка кремневой кислоты (стр. 660).

В фильтрате после выделения тяжелых металлов осаждают основную часть земельных кислот виннокислым гидролизом (стр. 662). При этом осаждается и вольфрамовая кислота, которую затем отделяют от земельных кислот (стр. 673). Перед осаждением земельных кислот виннокислым гидролизом всегда следует иметь в виду, что трехвалентное железо в значительной мере окклюдируется осадком; во избежание этого железо предварительно должно быть восстановлено. Осадок земельных кислот сохраняют.

В фильтрате после виннокислого гидролиза выделяют сульфиды железа, марганца и других элементов (стр. 660). При этом следует иметь в виду, что в присутствии винной кислоты марганец полностью осаждается только из концентрированных растворов. Поэтому перед осаждением сульфидов фильтрат после виннокислого гидролиза выпаривают до консистенции сиропа и разбавляют водой до 25—50 мл. Затем раствор насыщают сероводородом,

прибавляют 5 мл насыщенного раствора NH_4Cl , избыток аммиака, снова пропускают сероводород или прибавляют несколько миллилитров раствора сульфида аммония. Раствор нагревают до коагуляции осадка, дают отстояться в течение нескольких часов, отфильтровывают осадок, промывают водой, содержащей сульфид аммония, и анализируют обычными методами на железо и марганец; иногда осадок содержит немного никеля и других элементов группы сульфида аммония.

В фильтрате от осадка сульфидов выделяют остальную часть земельные кислоты, совместно с титаном и цирконием, осажденным купферомом (стр. 663). Осаждение производят из небольшого объема, так как количества титана и циркония в данной группе минералов обычно невелики и земельные кислоты после виннокислого гидролиза остается всего несколько миллиграммов.

Купфероновый осадок озоляют в платиновом тигле, присоединяют к нему основной осадок земельные кислоты после виннокислого гидролиза, прокалывают и взвешивают сумму земельные кислоты, титана и циркония. Земельные кислоты отделяют от титана и циркония фторидотанниновым методом (стр. 670) и взвешивают чистые пятиокиси тантала и ниобия; далее производят разделение тантала и ниобия (стр. 676).

В танниновом фильтрате от земельные кислоты осаждают титан и цирконий в виде танниновых комплексов. Для этого раствор нейтрализуют аммиаком до слабого запаха, несколько упаривают, прибавляют 2—3 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 10—15 мл 2% раствора таннина. Осадку дают коагулировать на теплой плитке, через некоторое время отфильтровывают его, промывают 2% раствором NH_4NO_3 , прокалывают и взвешивают сумму окислов титана и циркония. Разделение титана и циркония производят фосфатным или фениларсенатным методом; если преобладает цирконий, удобнее отделять титан танниновым методом в шавелевокислом растворе в присутствии трилона Б (стр. 665).

В фильтрате, после осаждения купферомом остатков земельные кислоты, титана и циркония, разрушают органические вещества и осаждают аммиаком уран, алюминий и другие элементы группы полоторных окислов.

Разрушение органических веществ следует производить в кварцевой посуде или в посуде из кислотоупорного стекла.¹

Раствор упаривают до 40—50 мл, осторожно прибавляют 5—10 мл конц. HNO_3 и несколько капель перекиси водорода (последняя в значительной мере ускоряет разрушение органических веществ). Раствор нагревают сначала осторожно, под стеклом; если разрушение идет в колбе, ее накрывают воронкой до прекращения бурной реакции. Если по мере нагревания раствор

¹ При применении посуды из кислотоупорного стекла необходимо провести холостой опыт для внесения поправки на содержание алюминия.

темнеет, прибавляют еще азотную кислоту и перекись водорода. При этом раствор иногда сильно вспенивается; во избежание потерь азотную кислоту и перекись водорода следует прибавлять по каплям в остывший раствор. Под конец раствор упаривают до выделения густых паров серной кислоты. Бесцветный раствор переносят в платиновую чашку и полностью удаляют серную кислоту.

Сухой остаток растворяют в 3—5 мл HCl (1 : 1), раствор разбавляют и осаждают аммиаком уран, алюминий и другие элементы группы полоторных окислов. В фильтрате определяют кальций, магний и небольшие количества марганца, оставшегося после осаждения сульфидом аммония.

В фильтрате после осаждения купфером можно выделить алюминий и уран таннином без предварительного разрушения органических веществ. Для этого раствор нейтрализуют аммиаком до слабого запаха, выпаривают до 100—150 мл и прибавляют 20—30 мл 2% раствора таннина. Осадку дают коагулировать на теплой плитке, затем отфильтровывают его, промывают 2% раствором NH_4NO_3 с небольшим количеством таннина, прокаливают и определяют алюминий и уран.

Выделение алюминия из фильтрата после осаждения купфером без разрушения органических веществ можно производить также оксихинолином в уксуснокислом растворе или купфером в нейтральном растворе по методу В. М. Звенигородской и Ю. А. Чернихова (стр. 337).

После выделения земельные кислоты методом виннокислого гидролиза и последующего выделения сульфидов железа, марганца и др. дальнейший ход анализа может быть несколько изменен, а именно: дополнительную фракцию земельные кислоты, совместно с титаном, можно выделить таннином из слабокислого раствора, содержащего оксалат аммония и трилон Б. В этом случае фильтрат после выделения железа и марганца слегка подкисляют соляной кислотой, кипячением удаляют сероводород, прибавляют оксалат аммония и трилон Б и осаждают земельные кислоты таннином.

При малом содержании титана и отсутствии циркония отпадает необходимость в специальной операции отделения земельные кислоты от этих элементов. Небольшие количества титана могут быть определены колориметрическим методом из отделимой навески. Для этого 0,1 г минерала сплавляют с 1—2 г KHSO_4 , сплав растворяют в 30 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, разбавляют водой до 50—70 мл и приливают равный объем насыщенного раствора хлорида аммония; земельные кислоты и титан осаждают таннином в присутствии комплексона (стр. 665). Образующийся осадок прокаливают, сплавляют с бисульфатом калия, сплав растворяют в оксалате аммония, прибавляют 2—3 мл H_2SO_4 (1 : 1), несколько капель перекиси водорода и колориметрируют титан, сравнивая со стандартным раствором, содержащим те же количества реагентов.

2. ФТОРИДНАЯ СХЕМА

Навеску разлагают плавиковой кислотой. Редкоземельные элементы и торий с основной массой свинца и кальция остаются в нерастворимом остатке; ниобий, тантал, титан, цирконий — в фильтрате. Ниобий и тантал выделяют виннокислым гидролизом или таннином. Кремнезем определяют из отдельной навески.

Разложение навески

Навеску минерала 0,5 г разлагают плавиковой кислотой (стр. 655). Разложенную массу разбавляют водой, раствор фильтруют, осадок тщательно промывают разбавленной плавиковой кислотой (1:20), фильтрат и промывные воды собирают в платиновую чашку.

Слизистый осадок фторидов с трудом отмывается от растворимых примесей; промывание его затрудняется также небольшим размером платиновых чашек, вследствие чего приходится фильтровать довольно концентрированные растворы. Осадок фторидов удается отмыть более или менее хорошо, если поступать следующим образом. Прозрачный отстоявшийся раствор над осадком осторожно сливают через мокрый фильтр, не взмучивая осадка приливают немного плавиковой кислоты и воды и также сливают через фильтр (по возможности без осадка). Фильтр промывают 1—2 раза разбавленной плавиковой кислотой. К осадку фторидов в платиновой чашке прибавляют 3—4 мл HF, некоторое время нагревают, разбавляют водой, дают отстояться и снова фильтруют через тот же фильтр. Осадок переносят на фильтр и хорошо промывают разбавленной плавиковой кислотой (1:20).

Осадок фторидов — не растворимая в плавиковой кислоте фракция (в дальнейшем называемая просто нерастворимая фракция) — содержит полностью редкоземельные элементы и торий, почти полностью щелочноземельные металлы и свинец.

В присутствии достаточно больших количеств тория, редкоземельных элементов и кальция четырехвалентный уран также будет находиться в нерастворимом остатке фторидов. Однако всегда следует иметь в виду, что большие или меньшие количества четырехвалентного урана, в зависимости от состава минерала, могут переходить в раствор в процессе разложения плавиковой кислотой, а также при последующем разбавлении раствора и промывании фторидного осадка. Поэтому определение четырехвалентного урана по данному ходу анализа не всегда надежно.

Фильтрат от осадка фторидов — растворимая в плавиковой кислоте фракция (в дальнейшем называемая просто растворимая фракция) — содержит все количество земельные кислот, титана, вольфрама, часть олова и большую часть железа, алюминия, марганца, магния и щелочных металлов.

При большом осадке фторидов и высоком содержании земель-ных кислот небольшие количества (2—3 мг) последних остаются в нерастворимом остатке, повидимому, вследствие трудности отмывания этого осадка. Железо, алюминий, марганец, магний, щелочные металлы, свинец дают малорастворимые фториды и потому могут оказаться в нерастворимой фракции в значительных количествах (особенно свинец).

В растворимую фракцию всегда попадают небольшие количества (2—3 мг) кальция и стронция за счет некоторой растворимости фторидов этих элементов, в особенности стронция.

Редкоземельные элементы и торий всегда полностью остаются в нерастворимой фракции. Фториды этих элементов являются весьма труднорастворимыми соединениями — поэтому фторидный метод отделения их от большинства элементов является наиболее надежным.

В присутствии больших количеств щелочных металлов, особенно калия, некоторые элементы, в том числе цирконий и титан, образуют малорастворимые комплексные фториды. В чистых танталомолибденовых минералах содержание щелочных металлов обычно незначительно. — поэтому эти элементы в основном будут находиться в растворимой фракции.

Анализ фракции, не растворимой в плавиковой кислоте

Фториды превращают в сульфаты, для чего осадок фторидов смывают водой в чашку, прибавляют 5—7 мл H_2SO_4 (1:1) и, если есть четырехвалентный уран, 1—2 мл конц. HNO_3 . Фильтр сжигают, золу вносят в ту же чашку и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты, после чего стенки чашки обмывают водой и снова выпаривают до объема 2—3 мл. Серноокислую массу разбавляют холодной водой, прибавляют 2—3 капли 3% раствора H_2O_2 и время от времени перемешивают раствор.

Если при этом остается белый нерастворимый остаток, это указывает в большинстве случаев на присутствие свинца. В таком случае осадок отфильтровывают, обрабатывают ацетатом аммония, свинец выделяют сероводородом и определяют, как обычно.

В осадке сульфата свинца могут оказаться небольшие количества щелочноземельных и других элементов; поэтому нерастворимый остаток после извлечения свинца ацетатом аммония следует присоединить к основному раствору.

В серноокислом растворе после отделения свинца осаждают аммиаком редкоземельные элементы (торий и уран) и пересаждают их из солянокислого раствора.

Для полного отделения редкоземельных элементов от щелочноземельных металлов их нужно осаждать аммиаком, не содержащим карбонатов.

При осаждении гидроокисей редкоземельных элементов следует иметь в виду, что полное осаждение происходит только при достаточно большом избытке аммиака, равном примерно 2—3 мл на каждые 100 мл раствора. Гидроокиси осаждают из горячего раствора, а отфильтровывают после охлаждения. Холодный раствор перемешивают (чтобы дополнительно выделившиеся при охлаждении гидроксиды смешались с основной массой осадка), снова дают отстояться и после этого фильтруют. Осадок промывают 1% раствором NH_4Cl , к которому прибавляют аммиак до отчетливого запаха.

Осадок гидроокисей содержит редкоземельные металлы, торий, уран и, возможно, небольшие количества циркония, железа, алюминия, земельных кислот и других элементов, оставшихся в нерастворимом остатке фторидов после разложения навески в результате соосаждения или плохого отмывания. Из осадка гидроокисей выделяют и определяют редкоземельные элементы, торий и уран, а все остальное присоединяют к растворимой фракции.

В фильтрате от аммиачного осаждения могут находиться кальций, стронций и, возможно, некоторые количества марганца, магния и щелочных металлов, также частично оставшихся в осадке фторидов. Из этого раствора выделяют и определяют кальций и стронций, а все остальное присоединяют к растворимой фракции. Следует иметь в виду, что 1—2 мг кальция и несколько большие количества стронция могут находиться в растворимой фракции.

Выделение редкоземельных элементов и тория из осадка гидроокисей производят оксалатным или фторидным методом.

Оксалатный метод выделения редкоземельных элементов. Этот метод применяют в тех случаях, когда содержание редкоземельных элементов и тория преобладает над содержанием урана, или если четырехвалентный уран вообще отсутствует.

Осадок гидроокисей смывают водой в стакан, прибавляют 1—2 мл HCl , 2—3 капли H_2O_2 и оставляют до растворения основной массы осадка. Затем к раствору прибавляют кристаллик щавелевой кислоты для лучшего растворения гидроокисей. Прозрачный раствор нагревают почти до кипения, прибавляют равный объем насыщенного раствора щавелевой кислоты и оставляют на тепловой плитке на 2—3 часа, а затем на ночь. Через ночь осадок оксалатов редкоземельных элементов и тория отфильтровывают, промывают 1% раствором щавелевой кислоты и сохраняют. В фильтрате может остаться 1—2 мг (или более) редкоземельных элементов, что обуславливается некоторой растворимостью их оксалатов или влиянием примесей.

Если количество урана незначительно (меньше 2—3 мг), выделение остатка редкоземельных элементов производят также оксалатным методом, но из малого объема. Для этого фильтрат от основной массы редкоземельных элементов выпаривают досуха с концентрированной азотной кислотой для разрушения щавелевой кислоты. Сухой остаток растворяют в нескольких каплях разбав-

ленной азотной кислоты и в объеме 10—15 мл осаждают оксалаты редкоземельных элементов.

При значительном содержании урана и других примесей выделение остатка редкоземельных элементов из фильтрата после осаждения основной массы их производят фторидным методом. Для этого фильтрат упаривают, переносят в платиновую чашку, выпаривают досуха и разрушают щавелевую кислоту прокаливанием. Остаток обрабатывают плавиковой кислотой, нерастворимую часть фторидов редкоземельных элементов отфильтровывают и промывают разбавленной плавиковой кислотой. Фторидный фильтрат сохраняют. Осадок вместе с фильтром помещают в платиновую чашку, смачивают серной кислотой (1:1), подсушивают и слабо прокаливают. Прокаленный остаток обрабатывают соляной кислотой, избыток кислоты удаляют, влажные соли растворяют в 5—8 мл воды и осаждают оксалаты редкоземельных элементов из раствора объемом 10—15 мл.

Дополнительный осадок редкоземельных элементов (и тория) присоединяют к основному, вместе прокаливают и взвешивают. Разделение редкоземельных элементов описано на стр. 734.

В фильтрате после выделения дополнительной фракции редкоземельных элементов определяют уран.

Фторидный метод выделения редкоземельных элементов. Этот метод применяют в тех случаях, когда содержание урана преобладает над содержанием редкоземельных элементов.

Осадок гидроокисей редкоземельных элементов и урана после осаждения аммиаком смывают водой в платиновую чашку, прибавляют около 5 мл HF и выпаривают до объема 2—3 мл. Раствор разбавляют горячей водой и дают отстояться при комнатной температуре. Уран при этом полностью переходит в раствор, так как находится в шестивалентном состоянии.

Осадок фторидов редкоземельных элементов отфильтровывают, промывают разбавленной плавиковой кислотой, смывают обратно в чашку и переводят в сульфаты выпариванием с серной кислотой досуха. Фильтр сжигают и золу присоединяют к раствору в чашке. Фторидный фильтрат сохраняют для выделения урана. Сухой остаток смачивают несколькими каплями соляной кислоты, слегка нагревают, влажные соли растворяют в небольшом объеме воды и осаждают оксалаты редкоземельных элементов. Осадок отфильтровывают, промывают, прокаливают и взвешивают сумму окислов редкоземельных элементов и тория.

Определение урана. Уран определяют в фильтратах после выделения редкоземельных элементов. Если выделение проводилось только оксалатным методом, щавелевую кислоту разрушают выпариванием с азотной кислотой, избыток последней удаляют и определяют уран весовым или колориметрическим методом. Если выделение редкоземельных элементов производилось оксалатным и фторидным методами, сначала в оксалатном фильтрате разрушают

щавелевую кислоту выпариванием раствора и прокаливанием остатка в платиновой чашке, а затем туда же приливают фторидный фильтрат, прибавляют 1—2 мл H_2SO_4 (1 : 1), выпаривают до удаления плавиковой кислоты, разбавляют водой и определяют уран.

При большом содержании урана проще всего определить его осаждением аммиаком, последующим прокаливанием и взвешиванием в виде окисла U_3O_8 . Последний обычно загрязнен различными примесями. Отделение примесей можно произвести растворением прокаленного остатка в смеси, состоящей из 95 ч. ледяной CH_3COOH и 5 ч. конц. HNO_3 . Окись урана при этом полностью растворяется, а небольшие количества примесей, обычно сопутствующих урану в данной стадии анализа (земельные кислоты, титан, цирконий, железо, алюминий), остаются в нерастворимом остатке; после прокаливания вес их вычитают из веса загрязненного окисла U_3O_8 .

Определение выполняют следующим образом. Раствор нагревают до кипения, прибавляют аммиак до слабого запаха и 5—10 мл 5% водного раствора танина. Последний прибавляют для полноты осаждения урана и для получения рыхлого осадка после прокаливания, что в значительной мере ускоряет извлечение окиси урана (если аммиак вполне свободен от карбонатов, танин может быть заменен бумажной массой). Раствору дают отстояться на теплой плитке. Для ускорения коагуляции танинового осадка к раствору прибавляют 10—20 мл насыщенного раствора NH_4Cl . После отстаивания осадок отфильтровывают, промывают 2% раствором NH_4NO_3 , прокаливают и взвешивают загрязненную окись урана. Фильтрат отбрасывают.

Далее к прокаленному и взвешенному осадку приливают 5—10 мл смеси, состоящей из 95 ч. ледяной CH_3COOH и 5 ч. конц. HNO_3 . Тигель накрывают крышкой или часовым стеклом и нагревают на теплой плитке до растворения основной массы окиси урана. Для предотвращения слишком быстрого испарения уксусной кислоты на крышку или часовое стекло можно положить кусочек фильтровальной бумаги, смоченной водой.

Прозрачный желто-зеленый раствор осторожно сливают через маленький фильтр, смоченный смесью уксусной и азотной кислот, и нерастворимый остаток обрабатывают новой порцией этой же смеси. О полноте извлечения урана судят по исчезновению черных частиц в нерастворимом остатке; раствор должен быть бесцветным.

После этого нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают смесью уксусной и азотной кислот, прокаливают, взвешивают и вес его вычитают из первоначального веса загрязненной окиси урана. Содержание U_3O_8 пересчитывают на UO_2 и таким образом устанавливают содержание четырехвалентного урана.

После отделения урана нерастворимый остаток примесей, содержащий небольшие количества земельных кислот, циркония, титана, железа, алюминия и др., следует присоединить к растворимой фракции, где находится основная масса этих элементов.

При малом содержании урана определение его по разности нежелательно; вместе с тем в этих условиях метод извлечения смесью уксусной и азотной кислот также не обеспечивает полноты отделения урана от примесей.

В данном случае лучше произвести предварительное отделение урана от основной массы примесей карбонатным способом и затем определить его весовым или колориметрическим методом.

Раствор обрабатывают избытком карбоната аммония и нагревают некоторое время на теплой плитке. При этом уран остается в растворе, а основная масса примесей выпадает в осадок. Осадок отфильтровывают и промывают раствором карбоната аммония. Если осадок гидроокисей велик, его растворяют в азотной или соляной кислоте и повторяют операцию отделения карбонатом аммония. Раствор подкисляют, кипятят для удаления углекислого газа и осаждают уран аммиаком с добавлением танина. Осадок отфильтровывают, прокалывают и взвешивают U_2O_5 ; очень небольшие количества оставшихся примесей отделяют смесью уксусной и азотной кислот.

Если содержание четырехвалентного урана очень мало, можно после карбонатного отделения определить его колориметрическим методом с перекисью водорода.

Осадки примесей, выделенные после отделения урана, присоединяют к растворимой фракции.

Определение кальция и стронция. Определение кальция и стронция производят осаждением их оксалатом аммония в фильтрах после выделения гидроокисей редкоземельных элементов и урана аммиаком. Для этого соединенные фильтраты упаривают, разрушают аммонийные соли и осаждают оксалаты кальция и стронция как обычно. Осадок прокалывают вместе с остатком кальция и стронция, выделенным из растворимой фракции. Если уран отсутствует, а содержания кальция и стронция значительны, удобно производить осаждение их путем прибавления оксалатного фильтрата после выделения главной фракции редкоземельных элементов к фильтрату от аммиачного осаждения гидроокисей. Этот прием удобен тем, что отпадает необходимость в выпаривании раствора и разрушении шавелевой кислоты для выделения дополнительной фракции земельных кислот. Последние выпадают вместе с кальцием и стронцием и легко могут быть выделены аммиаком после растворения прокаленных оксидов. При таком способе все примеси (железо, алюминий, марганец и др.) объединяются в одном растворе и после выделения кальция и стронция могут быть присоединены к растворимой фракции.

Разделение кальция и стронция можно произвести путем обработки их нитратов концентрированной азотной кислотой или ацетоном. При этом стронций (и барий) остаются в нерастворимом остатке, а кальций переходит в раствор (стр. 132).

Оксалатный фильтрат после выделения кальция и стронция может содержать небольшие количества магния, марганца, а также

и алюминия, поскольку осаждение гидроксидов редкоземельных элементов производилось при значительном избытке аммиака. Этот фильтрат выпаривают досуха, остаток прокачивают, переводят в сульфаты и присоединяют к растворимой фракции.

Анализ фракции, растворимой в плавиковой кислоте

Фтористоводородный фильтрат, содержащий тантал, ниобий, титан, цирконий, железо, алюминий, шестивалентный уран и др., выпаривают с 5—6 мл серной кислоты до удаления большей части ее (или досуха, если преобладает титан). Дальнейший ход анализа определяется составом минерала.

Ход анализа при большом содержании земельной кислоты и малом содержании титана. Анализ проводят по тартратной схеме. Массу сульфатов разбавляют 30—50 мл 15% раствора винной кислоты и последовательно выделяют группы элементов по схеме, описанной на стр. 705.

Ход анализа при большом содержании титана или циркония. Сульфаты обрабатывают в платиновой чашке (при слабом нагревании) 5—10 мл конц. HCl, разбавляют водой, раствор переносят в стакан емкостью 600—800 мл и производят двукратное осаждение аммиаком земельной кислоты, титана, железа и алюминия.¹ Осадок промывают 1% раствором NH_4NO_3 .

Фильтрат сохраняют для определения в нем магния, марганца, щелочных металлов и для выделения остаточных количеств щелочно-земельных металлов.

Выделение ниобия и тантала. Из аммиачного осадка прежде всего выделяют земельные кислоты таннином в солянокислой среде. Для этого осадок смывают водой в стакан, в котором производилось осаждение, прибавляют 2—3 г таннина, 20—30 мл конц. HCl и разбавляют водой до 200—300 мл. Раствор кипятят в течение 40—50 мин., осадок отфильтровывают, смывают водой обратно в стакан, прибавляют 0,5—1 г таннина и соляную кислоту до концентрации ее в растворе 20—25%; затем раствор снова кипятят в течение 40—50 мин. Осадок отфильтровывают, промывают разбавленной соляной кислотой, прокачивают и окончательно отделяют оставшиеся небольшие количества титана и циркония фторидтантинным методом (стр. 670).

Выделение железа, титана, циркония и алюминия. В фильтратах после отделения земельной кислоты осаждают все остальные элементы в виде танниновых комплексов. Осаждение производят из обоих фильтратов порознь ввиду того, что осадок, выделенный из фильтрата после отделения земельной кислоты фто-

¹ Переосаждаемый осадок растворяют в соляной кислоте. Осадок может при этом раствориться не полностью, что не влияет на результаты дальнейшего анализа, так как кальций, магний и марганец переходят в раствор.

риднотанниновым методом, требует более тщательного отмывания от борной кислоты (поскольку он мал, его легче промыть отдельно).

Каждый фильтрат несколько упаривают, приливают аммиак до появления запаха, нагревают почти до кипения, прибавляют 0,5 г танина и оставляют на теплой плитке до коагуляции осадков. Небольшой осадок, выделенный из фильтратов после фторидтаннинового отделения, фильтруют первым через большой фильтр с платиновым конусом и тщательно промывают 1% раствором NH_4NO_3 . Затем через тот же фильтр отфильтровывают осадок, выделенный из объединенных растворов после обработки аммиачного осадка соляной кислотой, и промывают 1% раствором NH_4NO_3 . Если таниновый осадок очень велик, его удобнее фильтровать через воронку Бюхнера. Промытый осадок, освобожденный от избытка жидкости отсасыванием, прокачивают в платиновом тигле или чашке и взвешивают сумму окисей титана, циркония, железа и алюминия.

Таниновые осадки отличаются большим объемом, что создает некоторые неудобства при фильтровании, промывании и прокаливании их. Поэтому при большом содержании титана и циркония (больше 0,2 г) танин можно разрушить выпариванием раствора с азотной кислотой и перекисью водорода, осадить гидроокиси аммиаком, прокалить их и взвесить сумму окислов.

Для дальнейшего разделения элементов окислы переводят в виннокислые комплексы и выделяют железо в виде сульфида (стр. 660). В фильтрате от железа осаждают титан и цирконий купфероном и разделяют их фосфатным или фениларсенатным методом. В купфероновом фильтрате разрушают органические вещества и определяют алюминий осаждением аммиаком (стр. 706) или же осаждают алюминий в присутствии органических веществ танином (стр. 707).

Содержание алюминия в тангалониобиевых минералах обычно незначительно, но определение его производят в последнюю очередь, когда в процессе анализа могут накопиться некоторые количества алюминия из реактивов и посуды. Поэтому результаты определения малых количеств алюминия нельзя считать вполне точными. Для уверенности в результатах определения алюминия необходимо работать с проверенными реактивами и посудой; рекомендуется также проводить холостой опыт.

При определении алюминия следует учитывать возможное присутствие шестивалентного урана. В ходе анализа уран будет сопутствовать алюминию до конечного выделения его. Оба эти элемента могут быть выделены аммиаком в растворе после разрушения органических веществ или танином в слабоаммиачном растворе в присутствии органических веществ (стр. 707).

Определение марганца, магния и щелочных металлов. Марганец, магний и щелочные металлы определяют из фильтрата от аммиачного осаждения земельных кислот, титана, железа и др. Здесь же выделяют остатки щелочноземельных металлов, попавших в растворимую фракцию.

Раствор выпаривают в платиновой чашке досуха, удаляют аммонийные соли прокаливанием, растворяют остаток в небольшом количестве воды и отделяют магний, марганец и щелочноземельные элементы от щелочных металлов спиртово-аммиачным раствором карбоната аммония (см. раздел «Силикаты»). В осадке магний и марганец определяют обычными методами. Кальций и стронций присоединяют к главной массе этих элементов, выделенных из нерастворимой фракции. Фильтрат выпаривают, прокалывают остаток и определяют щелочные металлы в виде сульфатов.

Поскольку определению щелочных металлов предшествует работа с большими объемами растворов и большими количествами реактивов, следует провести холостой опыт с теми же количествами реактивов и в посуде из такого же стекла.

При анализе растворимой фракции следует учитывать возможность присутствия свинца. Удобнее всего отделить свинец после растворения сульфатов в винной кислоте и присоединить к основной массе его, выделенной из нерастворимой фракции.

Содержание элементов сероводородной группы, а также железа, марганца и др. можно установить из навески, взятой для определения кремнезема.

Другие варианты хода анализа. При анализе растворимой фракции возможны следующие варианты.

В а р и а н т 1. В первую очередь выделяют тантал и ниобий хлоридно-таниновым методом и очищают их от примесей по фторидно-таниновому методу. В фильтраатах купфером осаждают железо, титан, цирконий; танин при этом не мешает. В растворе после осаждения купфером разрушают органические вещества и осаждают аммиаком алюминий и уран; в фильтрате определяют магний, марганец и др.

В а р и а н т 2. Сульфаты растворяют в соляной кислоте и осаждают аммиаком тантал, ниобий, титан, железо. Осадок прокалывают и извешивают, а в фильтрате определяют магний, марганец и щелочные металлы. Окислы переводят в виннокислый раствор, осаждают железо сульфидом аммония и из фильтрата выделяют купфером тантал, ниобий, титан. Остальные элементы определяют по предыдущему варианту.

Данная схема позволяет сопоставить сумму окислов элементов, совместно осажденных аммиаком, с суммой, полученной после отдельного определения этих элементов; при этом некоторые элементы могут быть определены по разности.

3. ОКСАЛТАНАЯ СХЕМА

Навеску разлагают серной кислотой, остаток растворяют в перекиси водорода и отделяют кремневую кислоту. Затем осаждают редкоземельные элементы щавелевой кислотой. Частичной нейтрализацией фильтрата выделяют оксалаты щелочноземельных метал-

лов, после чего избытком аммиака осаждают ниобий, титан, железо и др. Далее разрушают щавелевую кислоту и определяют остальные металлы.

Ход анализа. Навеску 0,5 г разлагают серной кислотой (стр. 653), после чего пастообразную массу растворяют в 40—50 мл 2—3% раствора H_2O_2 . Для ускорения растворения сульфатов раствор периодически перемешивают. В нерастворимом остатке могут находиться кремневая кислота, сульфаты свинца, бария, стронция и, возможно, небольшое количество неразложившегося минерала. Прозрачный красный раствор осторожно сливают через фильтр. Далее, не взмучивая осадка, приливают 4—5 мл воды и снова сливают раствор через фильтр; последний промывают 2—3 раза водой.

Если осадок велик или в нем заметны частицы неразложившегося минерала, его еще раз обрабатывают серной кислотой. Для этого к остатку прибавляют 1—2 мл H_2SO_4 (1 : 1), нагревают до выделения паров серной кислоты и далее до удаления большей части ее; влажный остаток растворяют в 5—10 мл H_2O_2 . Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают его 1% раствором H_2SO_4 с добавлением перекиси водорода. Если в нерастворимом остатке, наряду с хлопьевидным осадком кремневой кислоты, заметно присутствие сульфата свинца, производят обработку ацетатом аммония и в растворе выделяют сульфид свинца. Нерастворимый остаток прокамливают и определяют в нем кремнезем и другие примеси.

К фильтрату от кремневой кислоты после частичной нейтрализации аммиаком приливают 40—50 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и нагревают раствор в течение 2—3 час. на теплой плитке или водяной бане. Через ночь осадок оксалатов редкоземельных элементов и тория отфильтровывают, промывают 1% раствором щавелевой кислоты и прокамливают. Для очистки редкоземельных элементов от примесей прокаленный осадок растворяют при нагревании в азотной кислоте (1 : 2) с добавлением перекиси водорода, раствор выпаривают (не досуха) и остаток растворяют в воде. При наличии нерастворимого остатка (титан или земельные кислоты) его отфильтровывают и сохраняют. Обычно вес этого остатка не превышает 1 мг. После этого из прозрачного фильтрата снова осаждают оксалаты редкоземельных элементов; выделенный осадок сохраняют.

Если в анализируемом материале много кальция и в прокаленном осадке редкоземельных элементов видны включения белых крупинок окиси кальция, перед вторым осаждением оксалатов производят аммиачное отделение редкоземельных элементов от кальция.

Фильтраты от осаждения оксалатов редкоземельных элементов соединяют и нейтрализуют аммиаком, наблюдая при этом изменение цвета раствора из оранжево-красного в светложелтый. При этом выпадает кристаллический осадок оксалата кальция. К концу нейтрализации аммиак следует прибавлять постепенно, до перемены

окраски раствора, вызванной соединением титана с перекисью водорода. Избыток аммиака может вызвать выделение аморфного осадка гидрооксидов титана, ниобия и др.; в этом случае добавляют каплю соляной кислоты.

Раствор с выделившимся осадком оксалатов щелочноземельных элементов упаривают на теплой плитке до небольшого объема. Вместе с кальцием и стронцием осаждаются небольшие количества редкоземельных элементов, оставшихся в растворе после выделения основной части их. Через ночь осадок оксалатов отфильтровывают и промывают водой. В данном случае нет надобности при промывании добавлять оксалат аммония, так как раствор обычно насыщен им.

Осадок кальция и стронция прокаливают и выделяют из него остатки редкоземельных элементов (1—2 мг) путем растворения в кислоте и осаждения аммиаком. Дополнительную фракцию редкоземельных элементов присоединяют к основной, вместе прокаливают и взвешивают осадок оксидов редкоземельных элементов и тория. Разделение этих элементов описано на стр. 734.

В аммиачном растворе осаждают оксалаты кальция и стронция. Если перед повторным осаждением оксалатов редкоземельных элементов производилось аммиачное отделение их от примеси кальция, окончательное выделение кальция и стронция осуществляют в соединенных фильтрах от редкоземельных элементов. Разделение кальция и стронция производят нитратным методом (стр. 132).

Следует иметь в виду, что небольшие количества кальция и стронция могут остаться в основном оксалатном растворе, откуда они должны быть выделены после осаждения титана и ниобия.

В фильтрате после выделения кальция и стронция осаждают титан, ниобий, тантал, железо, цирконий и алюминий избытком аммиака. Осадок гидрооксидов следует пересадить из солянокислого раствора. Фильтраты от гидрооксидов выпаривают досуха в платиновой чашке, аммиачные соли удаляют прокаливанием, остаток растворяют в нескольких каплях соляной кислоты, разбавляют водой и, не фильтруя, прибавляют аммиак до слабого запаха. Небольшой осадок присоединяют к основной массе гидрооксидов, вместе прокаливают и взвешивают сумму титана, земельные кислоты, циркония, железа и алюминия. Разделение этих элементов описано на стр. 714.

В аммиачном фильтрате осаждают оксалаты кальция и стронция, которые могли остаться в небольшом количестве после первого осаждения основной массы этих элементов. Если выделится осадок оксалатов, его присоединяют к основной массе кальция и стронция и прокаливают вместе с ней.

В фильтрате от дополнительной фракции оксалатов кальция и стронция, после выпаривания и прокалывания остатка, могут быть выделены магний и марганец карбонатом аммония в спиртовом растворе (см. раздел «Силикаты»). После этого выделяют щелочные

металлы. Определение последних может быть недостаточно точным, поскольку ему предшествовало большое число операций; поэтому щелочные металлы лучше определять из отдельной навески.

4. ПОВЕДЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В ХОДЕ АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД

В обычном ходе анализа горных пород основная масса земель-ных кислот при выпаривании солянокислого раствора досуха выделяется вместе с кремневой кислотой и остается в осадке остатка после обработки плавиковой и серной кислотами. При последующем растворении этого остатка трудно получить прозрачный раствор вследствие гидролиза земельных кислот. Это дает возможность обнаружить присутствие земельных кислот на данной стадии анализа. Следует отметить, что подобную картину можно наблюдать также при одновременном присутствии в породе циркония и фосфора.

Оставшаяся часть земельных кислот попадает в осадок полуторных окислов; если содержание земельных кислот не учитывают, результаты определения алюминия оказываются преувеличенными. В этом случае целесообразно осадить аммиаком земельные кислоты вместе с полуторными окислами и затем выделить их танниновым методом; если в породе присутствуют также редкоземельные элементы, начинают с обработки осадка по фторидной схеме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И. П., Бутова Т. А. Ж. прикл. хим., XVIII, 289 (1945).
2. Алимарин И. П., Подвальная Р. Л. Ж. анал. хим., I, 30 (1946).
3. Алимарин И. П., Фрид Б. И. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии. Т. II, 1943, стр. 333.
4. Алимарин И. П., Фрид Б. И. Зав. лаб., VII, 913 (1938).
5. Быкова В. С. Труды Кольской базы АН СССР, 5, 78 (1939).
6. Голубцова Р. Б. Ж. анал. хим., VI, 357 (1951).
7. Давыдов А. Л., Вайсберг Э. М., Бурксер Л. Е. Зав. лаб., № 9, 1038 (1947).
8. Клименко Н. Г., Сирокомский В. С. Зав. лаб., № 9, 1029 и 1035 (1947).
9. Ошман В. А. Зав. лаб., XII, 154 (1946).
10. Платонов М. С., Кривошлыков Н. Ф. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии. Т. II, 1943, стр. 359.
11. Частухина В. И. Кандидатская диссертация. ИГиН АН СССР, 1956.
12. Черников Ю. А., Горюшина В. Г. Зав. лаб., XI, 875 (1945).
13. Черников Ю. А., Трамм Р. С., Певзнер К. С. Зав. лаб., № 6, 637 (1956).
14. Черников Ю. А., Успенская Т. А. ДАН СССР, XXVIII, № 9, 802 (1940).
15. Bukhsh M. N., Hume D. N. *Analyt. Chem.*, 27, 116 (1955).
16. Burstall F. H., Williams A. E. *Analyst*, 77, 921 (1952).
17. Cunningham Th. R. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10, 233 (1938).
18. Dinnin J. *Analyt. Chem.*, 25, 1803 (1953).
19. Freund H., Levitt A. *Analyt. Chem.*, 23, 1813 (1951).
20. Hunt E. C., Wells R. A. *Analyst*, 79, 345 (1954).
21. Kanzelmeyer J., Freund H. *Analyt. Chem.*, 25, 1807 (1953).
22. Kassner J. L., Porrata A. G., Grove E. L. *Analyt. Chem.*, 27, 492 (1955).

23. Lauw-Zecha A. B., Lord S. S., Hume D. N. *Analyt. Chem.*, **24**, 1169 (1952).
 - 24 Marzys A. E. *Analyst*, **79**, 327 (1954); **80**, 194 (1955).
 - 25 Mercer R. A., Wells R. A. *Analyst*, **79**, 339 (1954).
 - 26 Milner G. W., Barnett G. A., Smales A. A. *Analyst*, **80**, 380 (1955).
 - 27 Milner G. W., Smales A. A. *Analyst*, **79**, 315 (1954).
 - 28 Mundy R. *Analyt. Chem.*, **27**, 1408 (1955).
 - 29 Patilla F., Adler N., Hiskey C. *Analyt. Chem.*, **25**, 926 (1953).
 - 30 Sankar Das M., Venkateswarlu C., Athavale W. *Analyst*, **81**, 239 (1956).
 - 31 Stevenson P., Hickes H. *Analyt. Chem.*, **25**, 10 (1953).
 - 32 Schoeller W. R. *The analytical Chemistry of Tantalum and Niobium*. Лондон, 1937.
 - 33 Schoeller W. R. *Analyst*, **69**, 259 (1944).
 - 34 Schoeller W., Holness H. *Analyst*, **70**, 319 (1945).
 - 35 Schoeller W., Powell A., Jahn C. *Analyst*, **60**, 506 (1935).
 - 36 Ward F. N., Marranzino A. P. *Analyt. Chem.*, **27**, 1325 (1955).
-

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

По химическим свойствам к редкоземельным элементам могут быть отнесены иттрий, лантан и 14 элементов группы лантаноидов, расположенных в периодической системе между лантаном и гафнием (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Редкоземельные элементы

Название	Символ	Порядковый номер	Атомный вес	Название	Символ	Порядковый номер	Атомный вес
Иттрий	Y	39	88,92	Тербий	Tb	65	159,2
Лантан	La	57	138,92	Диспрозий . . .	Dy	66	162,46
Церий	Ce	58	140,13	Хольмий	Ho	67	164,94
Празеодим . . .	Pr	59	140,92	Эрбий	Er	68	167,2
Неодим	Nd	60	144,27	Тулий	Tu	69	169,4
Прометий . . .	Pm	61	[145]	Иттербий	Yb	70	173,04
Самарий	Sm	62	150,43	Лютеций (или кассиопий) .	Lu (Cp)	71	174,99
Европий	Eu	63	152,0				
Гадолиний . . .	Gd	64	156,9				

К редкоземельным элементам близко примыкают скандий и торий. При групповых отделениях все эти элементы выделяются совместно.

Окиси редкоземельных элементов принято называть *редкими землями*. Для суммарного обозначения элементов этой группы применяют символ TR (terrae raras — редкие земли). Термин «редкие земли» часто применяют и для обозначения редкоземельных элементов.

Редкоземельные элементы обычно разделяют на две группы — цериевую (Ce—Eu) и иттриевую (Y и элементы Gd—Cp). Названия даны по наиболее распространенным в данной группе элементам. Это деление является приближенным; иногда европий относят к иттриевой группе. Разделение на группы основано на разнице в растворимости комплексных сульфатов (см. ниже).

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В природных соединениях редкоземельные элементы всегда встречаются совместно, что объясняется сходством строения внешних электронных слоев их атомов и изоморфизмом солей.

По данным А. Е. Ферсмана, среднее содержание редкоземельных элементов в земной коре составляет $10^{-2}\%$. Отдельные элементы распространены неодинаково; преобладают элементы с четным порядковым номером. Больше всего распространены церий, неодим и иттрий.

Редкоземельные элементы образуют довольно большое количество самостоятельных минералов, из которых можно отметить следующие.

Силикаты: *церит* — водный силикат редких земель, содержит алюминий, железо и кальций; *ортит* $(Ca, Ce)_2(Al, Fe)_2Si_3O_{17}(O, OH)$; *гадолинит* $2BeO \cdot Y_2O_3 \cdot FeO \cdot 2SiO_2$.

Фосфаты: *монацит* — фосфат цериевых земель; всегда содержит изоморфную примесь силиката тория, часто сульфат кальция; устойчивый минерал, при выветривании пород переходящий в россыпи и образующий так называемые монацитовые пески (является основным сырьем для добычи редких земель); *ксенотим* — фосфат иттриевых земель.

Редкоземельные элементы в довольно значительных количествах (иногда свыше 1%) встречаются в апатитах.

Фторокарбонаты: *паризит* $CaCe_2F_2(CO_3)_3$, *бастнезит* $CeF(CO_{1.2})$. В виде изоморфных примесей встречаются в плавленом шпате.

В значительных количествах редкоземельные элементы входят в состав многих титанатов и ниоботанталатов (см. разделы «Титан» и «Ниобий и тантал»).

В рассеянном состоянии редкоземельные элементы встречаются во многих силикатных породах, а также в золе каменных углей и в почвах.

Скандий встречается почти исключительно в рассеянном состоянии. Единственный минерал скандия — *тортвейтит* $(Sc, Y)_2Si_2O_7$. Повышенное содержание скандия отмечается в вольфрамитах. *Вуикит* (ниоботанталат редких земель и урана сложного состава) содержит иногда до 1—1,5% Sc.

II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Редкоземельные элементы образуют относительно сильные основания; их основность понижается с увеличением атомного веса элемента. Наиболее сильное основание образует лантан; окись лантана гасится водой, подобно окиси кальция. Иттрий, в соответствии с величиной ионного радиуса, занимает место между диспрозием и хольмием. Основная валентность для всех редкоземельных элементов — 3. Четырехвалентные соединения известны для церия, празеодима и тербия, двувалентные — для самария, европия и иттербия. В практике анализа минерального сырья из «аномальных» валентностей имеют значение только соединения четырехвалентного церия.

Окиси редкоземельных элементов. Окиси получают прокаливанием гидроокисей или солей летучих кислот. Большинство элементов дает при прокаливании полумторные окислы. Церий образует двуокись CeO_2 ; высшие окислы дают также тербий и празеодим. Высшие окислы тербия и празеодима восстанавливаются до полумторных прокаливанием в струе водорода при красном калении; двуокись церия очень устойчива.

Окиси растворяются в кислотах, причем скорость растворения зависит от температуры прокаливания и характера осадка. Растворение высших окислов ускоряется, если восстанавливать их добавкой перекиси водорода или другого восстановителя.

Высшие окислы тербия и празеодима интенсивно окрашены. Окиси элементов группы иттриевых земель окрашены в светлые желтоватые или розоватые цвета. Двуокись церия окрашена в желтовато-белый цвет. Примесь даже небольших количеств элементов цериевой группы сообщает двуокиси церия характерную розовато-коричневую окраску.

Гидроокиси редкоземельных элементов. Гидроокиси образуются при действии аммиака, едких щелочей и сульфидов аммония. Они не растворимы в воде и избытке осадителя и немного растворимы в горячих растворах аммонийных солей. Эту растворимость можно объяснить реакцией



При нагревании аммиак улетучивается и равновесие сдвигается вправо. Для полного осаждения элементов, образующих более сильные основания, требуется значительный избыток осадителя; не следует долго нагревать раствор с осадком.

Из винно- и лимоннокислых растворов аммиак и сульфид аммония (калия, натрия) не осаждают редкоземельных элементов.

Оксалаты редкоземельных элементов. Оксалаты не растворимы в избытке щавелевой кислоты и разбавленных растворах минеральных кислот. Наименее растворима соль тория, наиболее — скандия. Оксалаты элементов иттриевой группы и в особенности тория и скандия растворимы в оксалате аммония и могут быть выделены из этого раствора добавлением минеральной кислоты.

Щавелевая кислота является основным реагентом для выделения суммы редкоземельных элементов. Однако следует иметь в виду, что растворимость оксалатов редкоземельных металлов заметно повышается в присутствии больших количеств элементов, образующих комплексные анионы с щавелевой кислотой (Al , Fe^{3+} , UO_2^{2+} , Zr).

Фториды редкоземельных элементов. Плавленая кислота осаждает фториды редкоземельных элементов, не растворимые в избытке осадителя и в разбавленных растворах минеральных кислот. Из всех соединений редкоземельных элементов фториды обладают наименьшей растворимостью; это позволяет

выделять редкоземельные элементы плавиковой кислотой даже в присутствии очень больших количеств сопутствующих компонентов.

Сульфаты редкоземельных элементов. При нагревании с серной кислотой до 300—400° образуются безводные сульфаты, довольно хорошо растворимые в ледяной воде. Растворимость сульфатов понижается с повышением температуры из-за образования труднорастворимых гидратов.

Комплексные соединения. Редкоземельные элементы образуют большое количество комплексных соединений с органическими веществами и многими неорганическими кислотами. Ионы редкоземельных элементов играют в этих соединениях роль катиона или входят в состав комплексных анионов; координационное число равно 6 [4]. Способность редкоземельных элементов к комплекссообразованию повышается с увеличением атомного веса и выражена наиболее ярко у крайних членов иттриевой группы; еще прочнее соединения тория и скандия. Комплексные соединения устойчивы в щелочных и нейтральных растворах; при подкислении комплексы разлагаются.

Устойчивость комплексных соединений зависит от природы анионов, входящих в координационную сферу. В присутствии анионов-осадителей устойчивость комплексов уменьшается. По силе действия осадители располагаются в следующем порядке: $F^- > C_2O_4^{2-} > OH^-$ [4]. Так, из виннокислых растворов аммиак и едкие щелочи не осаждают гидроокисей редкоземельных элементов. Наиболее полное выделение редкоземельных элементов достигается фторидами.

В процессе анализа имеет большое значение образование комплексных сульфатов редкоземельных элементов. Элементы иттриевой группы образуют соединения типа $M_3Y(SO_4)_3$, растворимые в насыщенных растворах сульфатов калия или натрия; в этих условиях цериевые земли выделяются в осадок. На этой разнице в растворимости основано разделение редкоземельных элементов на две группы — цериевую и иттриевую. Скандий и торий осаждаются в насыщенном растворе сульфата калия и растворимы в натриевых солях.

Растворимость элементов иттриевой группы, тория и скандия в растворах оксалата аммония и карбонатов щелочных металлов также используется для целей разделения.

Из соединений, в которые редкоземельные элементы входят в виде катиона, существенное значение имеют растворимые комплексные оксалаты типа $TR[Fe^{3+}(C_2O_4)_3]$. Образованием этих соединений объясняется неполное осаждение редкоземельных элементов шавелевой кислотой в присутствии больших количеств алюминия, железа и т. п. [5].

На различной прочности комплексных соединений редкоземельных элементов основаны также методы разделения их с помощью ионообменных смол или дробной кристаллизации [9, 12].

Соединения церия. Церий образует трех- и четырехвалентные соединения. Растворы солей трехвалентного церия бесцветны, четырехвалентного — окрашены в желтый цвет. В кислом растворе соли четырехвалентного церия являются сильными окислителями; нормальный окислительный потенциал системы $Ce^{4+}/Ce^{3+} = 1,45$ в. Сульфат четырехвалентного церия применяется как окислитель в объемном анализе.

Для восстановления четырехвалентного церия до трехвалентного в кислом растворе чаще всего применяют перекись водорода или спирт, а при объемном определении церия — соли закисного железа. В кислом растворе церий окисляют до четырехвалентного персульфатом, броматом или висмутатом. В нейтральной или щелочной среде церий окисляется очень легко (его окисляет даже кислород воздуха).

Четырехвалентный церий образует очень слабое основание; соли церия заметно гидролизуются.

Аммиак и едкие щелочи осаждают из растворов трехвалентного церия белый осадок $Ce(OH)_3$, на воздухе желтеющий с переходом в $Ce(OH)_4$. При прокаливании гидроокиси церия или любой его соли, образующей легкоразлагаемой или летучей кислотой, получается двуокись церия желтовато-белого цвета. В отсутствие других редкоземельных элементов она медленно растворяется в концентрированной серной кислоте с образованием желтого раствора сульфата четырехвалентного церия. При растворении в азотной и соляной кислотах необходима добавка восстановителя. Примесь других редкоземельных элементов резко ускоряет растворение двуокиси церия.

Необходимо учитывать, что растворение двуокиси церия в соляной кислоте идет с выделением хлора; поэтому для растворения в соляной кислоте окислов редкоземельных элементов, содержащих церий, нельзя употреблять плагиную посуду.

Перекись водорода в кислом растворе восстанавливает четырехвалентный церий до трехвалентного; в нейтральных и щелочных растворах она окисляет церий. При добавлении перекиси водорода осадок гидроокиси церия окрашивается в яркий оранжевый цвет

с образованием перекисного гидрата $Ce \begin{matrix} /OH \\ /OH \\ /OH \\ /O-O-H \end{matrix}$. Эта реакция

может служить для качественного открытия церия.

При прибавлении к нейтральному или слабокислому раствору соли церия избытка ацетата аммония и перекиси водорода получается желтый осадок или желтая окраска вследствие образования основного ацетата четырехвалентного церия.

Иодат калия в азотнокислом растворе не осаждают трехвалентного церия (отличие от тория) и количественно осаждают четырехвалентный церий в виде желтого иодата.

III. ОТДЕЛЕНИЕ СУММЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Основными методами выделения редкоземельных элементов являются: 1) осаждение щавелевой кислотой в слабокислых растворах, 2) осаждение плавиковой кислотой, 3) осаждение аммиаком и едкими щелочами.

1. ОСАЖДЕНИЕ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ

В кислом растворе можно отделить редкоземельные элементы от большинства их спутников осаждением щавелевой кислотой. Метод представляет большие удобства, так как получающиеся кристаллические осадки легко фильтруются и промываются; кроме того, нет необходимости в платиновой посуде. Из фильтрата щавелевую кислоту легко удалить.

При отделении небольших количеств редкоземельных металлов от больших количеств алюминия, железа, урана, циркония и ряда других элементов могут иметь место серьезные ошибки. Если отношение количеств этих элементов к количеству редкоземельных металлов превышает 10 : 1, осаждение последних может быть неполным. Рекомендуются многими руководствами прибавление большого избытка щавелевой кислоты и продолжительное выстояние не обеспечивают полноты осаждения. Приходится прибегать к отделению мешающих компонентов другими методами или к осаждению оксалатов редкоземельных элементов с помощью коллекторов.

Осаждение щавелевой кислотой производят в слабокислых растворах (не выше 0,3 н.) при 60—80° и содержаниях редкоземельных элементов не более 200 мг в 100 мл раствора. По данным И. Д. Борнеман-Старынкевич, присутствие аммонийных солей вредно влияет на характер осадка, а при содержании их в количестве 10% (и более) наблюдается частичное растворение осадка [5]. Имеются указания [9], что растворимость осадка оксалата наиболее высока при осаждении из сернокислых растворов.

Ход анализа. К раствору, нагретому до 60—80° и содержащему 1—2% (по объему) конц. HCl или HNO₃, добавляют равный объем насыщенного раствора щавелевой кислоты. В присутствии титана, тантала, ниобия предварительно добавляют 1—2 мл 3% H₂O₂, способствующей удержанию этих элементов в растворе. Выпадающий кристаллический осадок оксалатов, в зависимости от содержания тех или иных редкоземельных элементов, имеет белый, светлозеленоватый или лиловатый цвет. Осадок выдерживают 1—2 часа на водяной бане, затем оставляют (особенно при малом содержании редкоземельных элементов) на ночь. Отстоявшийся осадок отфильтровывают, промывают 1% щавелевой кислотой и сжигают вместе с фильтром.

Осаждение малых количеств редкоземельных элементов при преобладании сопутствующих компонентов описано ниже (стр. 731).

2. ОСАЖДЕНИЕ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТОЙ

В присутствии больших количеств сопутствующих компонентов отделение редкоземельных элементов плавиковой кислотой является наиболее полным. При очень малой величине осадка (1 мг или меньше) лучше добавить в качестве коллектора соль кальция.

Выделение фторидов редкоземельных элементов путем разложения плавиковой кислотой навески породы, осадка гидроокисей или прокаленных окисей подробно описано в разделе «Ниобий и тантал».

3. ОСАЖДЕНИЕ В ВИДЕ ГИДРООКИСЕЙ

Осаждение аммиаком

Как уже отмечалось выше, для полного осаждения редкоземельных элементов требуется значительный избыток аммиака. Раствор с осадком гидроокисей не следует долго нагревать; фильтровать и промывать осадок надо на холоду.

Ход анализа. Кислый анализируемый раствор, содержащий 2—3 г NH_4NO_3 или NH_4Cl в 100 мл, нагревают до кипения и осаждают гидроокиси аммиаком, прибавляемым до появления резкого запаха. Раствор с осадком охлаждают, перемешивают, по отставании отфильтровывают и промывают осадок холодным 2% раствором NH_4NO_3 , к которому добавлен аммиак до сильного запаха. Для полного отделения от щелочноземельных металлов осадок гидроокисей растворяют в соляной или азотной кислоте и переосаждают в тех же условиях.

Если в растворе присутствует алюминий, он может частично перейти в фильтрат. В тех случаях, когда желательнее полностью выделить алюминий совместно с редкоземельными элементами, его доосаждают в фильтрате, как описано на стр. 742.

Осаждение едкими щелочами

Осаждение редкоземельных элементов едкими щелочами следует проводить, если анализируемый раствор содержит большие количества солей щелочных металлов или аммония. Если осадок гидроокисей подлежит прокаливанию, для выделения адсорбированных солей щелочных металлов его растворяют в кислоте и переосаждают аммиаком, как описано выше.

Осаждение едким натром применяют также для отделения редкоземельных элементов от алюминия (подробнее см. стр. 733).

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

1. АНАЛИЗ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ И КОНЦЕНТРАТОВ

Методы определения общего содержания редкоземельных элементов в минералах и концентратах зависят от природы их и относительного содержания титана, ниобия, тантала и циркония.

Анализ силикатов и фторкарбонатов

Силикаты и фторкарбонаты редких земель могут быть разложены серной, соляной и азотной кислотами. В отсутствие фтора и в особенности при высоком содержании кальция удобнее применять соляную кислоту; для фторсодержащих пород следует предпочесть серную кислоту.

При разложении серной кислотой надо учитывать относительно малую растворимость сульфатов редкоземельных металлов и тория, особенно в нагретых растворах. При сколько-нибудь значительном содержании редких земель к остатку после разложения надо сначала прилить холодную воду и оставить при перемешивании до растворения сульфатов редкоземельных элементов; после этого можно подогреть раствор для растворения сульфатов других металлов.

Ход разложения навески соляной кислотой. К навеске 0,5—1 г приливают 5—10 мл конц. HCl, нагревают до разложения, затем выпаривают почти досуха. К остатку прибавляют 5—7 мл раствора желатинны, перемешивают и оставляют на несколько минут. Затем прибавляют 20—30 мл горячей воды, перемешивают до растворения солей и дают осадку отстояться, после чего отфильтровывают его и промывают 2% HCl. Фильтрат кипятят для разрушения желатинны.

Ход разложения навески серной кислотой.¹ К навеске минерала или породы приливают 5—10 мл H₂SO₄ (1 : 1), нагревают до выделения густых паров и удаляют выпариванием большую часть кислоты. Дальнейшая обработка может идти двумя путями.

При небольшом содержании кальция выпаривают избыток серной кислоты до получения сиропообразной массы. Остаток охлаждают, приливают 40—50 мл холодной воды и при периодическом перемешивании оставляют на некоторое время. Необходимо учитывать, что растворение сульфатов редкоземельных элементов при высоком их содержании происходит медленно.

Нерастворимый остаток отфильтровывают и тщательно промывают холодной подкисленной водой. При значительной величине нерастворимого остатка и высоком содержании редкоземельных ме-

¹ Если проба содержит фтор, разложение следует вести в платиновой лодке.

таалов лучше слить отстоявшийся раствор через фильтр, а остаток снова нагреть с серной кислотой до появления паров, охладить и обработать холодной подкисленной водой.

При большом содержании кальция лучше удалить избыток серной кислоты ввиду малой растворимости сульфата кальция. В этих случаях после разложения навески выпаривают раствор до прекращения выделения паров серной кислоты. Для ускорения растворения солей к остатку прибавляют несколько миллилитров соляной кислоты и оставляют на 0,5—1 час при периодическом перемешивании. Затем удаляют избыток кислоты, выпаривая раствор почти досуха. Остаток разбавляют водой, нагревают, по растворении солей отфильтровывают и промывают водой, подкисленной соляной кислотой.

Нерастворимый остаток, полученный тем или иным способом, может содержать небольшие количества редкоземельных металлов и тория. Основную массу его составляют кремневая кислота, возможно с примесью неразложившихся частиц сопутствующей породы, а также сульфаты свинца и бария (в том случае, если вводилась серная кислота).

Для выделения редкоземельных элементов нерастворимый остаток озоляют при невысокой температуре в платиновом тигле или чашке, по охлаждении смачивают остаток водой и добавляют 3—5 мл HF и 0,5—1 мл H₂SO₄ (1 : 1). Тигель слабо нагревают до растворения осадка, затем выпариванием удаляют плавиковую кислоту и большую часть серной. Тигель с остатком охлаждают и растворяют соли в холодной воде. Если при этом остается осадок сульфатов бария или свинца, его отфильтровывают через небольшой фильтр и промывают водой, подкисленной серной кислотой. Раствор присоединяют к основному.

Раствор, полученный после разложения навески кислотами, нагревают до кипения и обрабатывают аммиаком, прибавляемым до появления резкого запаха. Раствору дают охладиться, отфильтровывают осадок и промывают его холодным 2% раствором NH₄Cl или NH₄NO₃, содержащим аммиак. При значительном содержании кальция осадок гидроокисей переосаждают.

Осадок смывают с фильтра водой обратно в стакан, где произошло осаждение, и растворяют на фильтре приставшие частицы осадка минимальным количеством теплой сильно разбавленной азотной или соляной кислоты с несколькими каплями перекиси водорода.

Если при растворении осадка гидроокисей введено слишком много кислоты, лучше выпарить раствор, а не нейтрализовать избыток кислоты аммиаком.

Осаждение редкоземельных элементов щавелевой кислотой проводят при содержании 1—2 мл свободной минеральной кислоты в 100 мл раствора.

Подготовленный раствор, содержащий не более 200 мг редкоземельных элементов в 100 мл, нагревают почти до кипения и добавляют к нему равный объем раствора щавелевой кислоты, насыщенного на холоду. После 4—6 час. стояния на теплом месте осадок отфильтровывают, промывают 1% раствором щавелевой кислоты и прокаливают в фарфоровом или платиновом тигле при температуре не выше 800—900°.

Для проб с содержанием железа и алюминия, превышающим содержание редкоземельных элементов, удобнее сначала выделить щавелевой кислотой редкоземельные элементы вместе с кальцием, обеспечивающим в данном случае большую полноту выделения оксалатов. В этом случае фильтрат от нерастворимого остатка после разложения навески выпаривают до 50—100 мл, нейтрализуют аммиаком до появления небольшой мути, нагревают до 70—80° и обрабатывают равным объемом щавелевой кислоты. Осадок оксалатов редких земель и кальция отфильтровывают, промывают и озоляют. Окислы переносят в стакан, растворяют в соляной или азотной кислоте и отделяют от кальция осаждением аммиаком. Для окончательной очистки осадок гидроокисей растворяют в кислоте и осаждают щавелевой кислотой, как описано выше.

Анализ фосфатов

Фосфаты разлагают длительным нагреванием с серной кислотой при температуре выделения ее паров. Разложение ускоряется добавлением сульфата аммония. Когда вся масса побелеет (в остатке могут оказаться примеси циркона, неразлагаемых силикатов и кварца), удаляют избыток серной кислоты выпариванием до небольшого объема. Остаток растворяют в ледяной воде. Учитывая малую растворимость фосфатов редкоземельных металлов и тория, следует оставить при разложении столько кислоты, чтобы при фильтровании нерастворимого остатка концентрация свободной кислоты составляла не менее 1—2%.

Для обеспечения полноты выделения редкоземельных элементов фильтрат от нерастворимого остатка разбавляют так, чтобы концентрация кислоты составляла не более 0,5%, нагревают и осаждают щавелевой кислотой, как описано выше.

Осадок оксалатов может содержать некоторое количество фосфатов — поэтому его необходимо пересадить. Для этого осадок озоляют при невысокой температуре, чтобы облегчить последующее растворение окислов, взвешивают для ориентировки и растворяют в нескольких миллилитрах азотной кислоты. Для ускорения растворения добавляют 1—2 капли 3% раствора H_2O_2 , восстанавливающего церий до трехвалентного. Когда раствор над осадком пожелтеет, добавляют по каплям перекись водорода. После растворения разбавляют раствор водой, обрабатывают щавелевой кислотой, прокаливают осадок и взвешивают сумму редких земель.

Анализ минералов и концентратов с высоким содержанием титана, ниобия, тантала, циркония

Наиболее универсальным методом анализа является разложение плавиковой кислотой с выделением редкоземельных элементов в виде фторидов. По удалении фтор-иона осаждают редкоземельные элементы щавелевой кислотой. Для титанатов и титанониобатов хорошие результаты дает также разложение серной кислотой с добавлением сульфата аммония или одной серной кислотой с последующим выделением редкоземельных металлов щавелевой кислотой.

Ход анализа по фторидной и оксалатной схемам приведен в разделе «Ниобий и тантал».

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Определение в силикатных породах и рудах

В силикатных породах малые количества редкоземельных элементов обычно сопровождаются большими количествами алюминия, железа, иногда титана, циркония и др. Как указывалось выше, эти элементы образуют с щавелевой кислотой комплексные анионы, при большом избытке оказывающие растворяющее действие на оксалаты редкоземельных металлов. В аналитической практике известны случаи серьезных ошибок при попытках непосредственного выделения малых количеств редкоземельных элементов щавелевой кислотой [5].

Наиболее простым методом, обеспечивающим полное выделение редкоземельных элементов, является осаждение их с применением кальция в качестве коллектора [3]; кальций впоследствии легко отделить. Недостатком кальция как коллектора является значительная разница в растворимости оксалатов кальция и редкоземельных элементов в растворах щавелевой кислоты; кальций приходится поэтому прибавлять в большом избытке.

При значительном содержании титана, циркония, ниобия, тантала более надежным путем является выделение редкоземельных элементов в виде фторидов; если осадок фторидов очень мал, добавляя кальций в качестве коллектора.

Ниже приводится несколько вариантов хода анализа.

Ход анализа с выделением редкоземельных элементов в виде оксалатов (при высоком содержании железа и алюминия). Навеску породы 1—3 г разлагают плавиковой и серной кислотами (стр. 77). В полученном растворе осаждают гидроокиси редкоземельных элементов вместе с полудурными окислами избытком аммиака; осадок отфильтровывают на холоду и смывают в стакан. К раствору

с осадком, занимающему объем не более 50 мл, добавляют 1—2 мл HCl или HNO₃ (1:1), 5% раствор CaCl₂ (из расчета 50—100 мг СаО на пробу), приливают равный объем раствора щавелевой кислоты, насыщенного на холоду, и нагревают. При этом осадок гидроокисей растворяется и выделяется мелкокристаллический осадок оксалата кальция, содержащий редкоземельные элементы. Осадок оставляют на ночь, отфильтровывают, промывают 1% раствором щавелевой кислоты и озоляют при 500—600°. Остаток переносят в стакан емкостью 100—150 мл, растворяют в соляной кислоте и осаждают в объеме 30—40 мл аммиаком для отделения от кальция.

Обычно при первом осаждении щавелевой кислотой осадок увлекает немного железа и алюминия; присутствие этих элементов благоприятствует полноте выделения аммиаком небольшого осадка гидроокисей редких земель. Для полного отделения от кальция осадок пересаждают аммиаком. Отфильтрованный и промытый осадок растворяют в нескольких каплях соляной или азотной кислоты, разбавляют 5—10 мл воды и осаждают равным объемом щавелевой кислоты. Осадок оксалатов по отстаивании отфильтровывают, промывают, прокаливают и взвешивают сумму редких земель.

Ход анализа с выделением редкоземельных элементов в виде фторидов (при высоком содержании титана, циркония, ниобия и тантала). Горючие породы, содержащие значительные количества титана, циркония, ниобия или тантала, разлагают плавиковой кислотой (стр. 655). Если осадок фторидов очень мал, добавляют 10—20 мг Са в виде его хлорида. Осадок отфильтровывают через парафинированную или каучуковую воронку и промывают разбавленным раствором плавиковой кислоты. Ввиду малого количества осадка его не смывают, а смачивают фильтр несколькими каплями концентрированной серной кислоты и осторожно озоляют в той же чашке, где производилось разложение, или же переносят фильтр с осадком в платиновый тигель. В последнем случае тщательно обтирают дно и стенки чашки фильтровальной бумагой и сжигают эту бумагу вместе с осадком. По озолении остаток растворяют в серной кислоте и выпаривают ее почти досуха. Затем отделяют редкоземельные элементы от кальция двукратным осаждением аммиаком¹ в объеме 30—40 мл и осаждают щавелевой кислотой из объема 10—15 мл.

Если наряду с высоким содержанием ниобия, титана или циркония порода содержит большие количества железа (например титаномагнетиты), в осадке фторидов остается много примесей. В этих случаях целесообразно проводить повторное выделение фторидов редкоземельных металлов, для чего навеску породы разлагают плавиковой кислотой, осадок фторидов переводят в сульфаты и по растворении обрабатывают аммиаком, как в предыдущем случае. Осадок гидроокисей редкоземельных элементов смывают с фильтра во-

¹ Если осадок невелик, лучше добавить к нему бумажную массу.

дой в платиновую чашку, добавляют 2—3 мл HF и выпаривают раствор до небольшого объема. После этого раствор разбавляют горячей водой, дают отстояться осадку, отфильтровывают его и промывают (стр. 732). Осадок фторидов переводят в сульфаты, последние растворяют в небольшом количестве воды и добавляют щавелевую кислоту; если содержание редкоземельных элементов очень мало, прибавляют в качестве коллектора хлорид кальция.

По отстаивании осадок оксалатов отфильтровывают, промывают 1% щавелевой кислотой и озоляют. После этого осадок растворяют в кислоте и отделяют редкоземельные элементы от кальция осаждением аммиаком. Осадок прокаливают и взвешивают сумму редких земель.

Ход анализа при высоком содержании ниобия, титана, циркония и алюминия. Если порода наряду с ниобием, титаном или цирконием содержит значительные количества алюминия, его отделяют в виде алюмината обработкой раствора едким натром. Обработка едким натром полезна и для пород с высоким содержанием кальция, так как при этом переходит в раствор основная масса сульфат-иона.

После озоления осадка фторидов и перевода их в сульфаты к остатку приливают 30—40 мл воды, размешивают и, не дожидаясь полного растворения, добавляют такое количество раствора едкого натра, чтобы конечный раствор содержал 2—3% свободной щелочи. Раствору с осадком дают постоять в теплом месте до коагуляции, отфильтровывают осадок и промывают его слабым раствором щелочи. Осадок растворяют в соляной или азотной кислоте, выпаривают почти досуха, разбавляют остаток водой, осаждают щавелевой кислотой и прокаливают.

Определение в апатитах и фосфоритах

Навеску фосфата 1—5 г растворяют в азотной кислоте, отфильтровывают нерастворимый остаток, раствор нагревают и обрабатывают аммиаком в присутствии метилового оранжевого. При этом осаждаются фосфаты редких земель с частью фосфата кальция. Осадок растворяют в соляной или азотной кислоте, раствор выпаривают почти досуха, разбавляют водой до 20—30 мл и осаждают равным объемом раствора щавелевой кислоты. При этом достигается отделение большей части фосфорной кислоты.

Осадок оксалатов оставляют на ночь, фильтруют, промывают 1% раствором щавелевой кислоты, озоляют и растворяют в азотной кислоте с несколькими каплями перекиси водорода. Раствор разбавляют несколькими миллилитрами воды и осаждают гидроокиси редкоземельных элементов аммиаком. Для окончательной очистки осадок растворяют в азотной кислоте, еще раз осаждают щавелевой кислотой, отфильтровывают, прокаливают и взвешивают.

V. РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

На практике обычно ограничиваются определением тория и церия и приближенным разделением цериевой и иттриевой групп. Для отдельного определения всех редкоземельных элементов наиболее надежным и скорым является рентгеноспектральный метод.

1. ОТДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ ТОРИЯ

Наиболее распространенными методами отделения редкоземельных элементов от тория являются осаждение тория иодатом калия из сильнокислого раствора и осаждение тория перекисью водорода из слабокислого раствора. При этом церий должен находиться в трехвалентной форме, так как четырехвалентный церий осаждается вместе с торием.

При малых содержаниях тория (менее 5 мг) следует предпочесть иодатный метод, так как в этих условиях получаются объемистые осадки; метод этот является наиболее точным. Перекисный метод удобен (при не слишком малых количествах тория) своей простотой; вводимые реактивы не мешают дальнейшему анализу.

Осаждение тория иодатом калия

Осаждение тория иодатом калия производится в растворах с высоким содержанием азотной кислоты. Отделению мешают железо, титан, цирконий, марганец, ниобий и тантал. Обычно осаждению тория иодатом калия предшествует выделение суммы тория и редкоземельных элементов шавелевой кислотой; небольшие примеси, загрязняющие этот осадок, влияния не оказывают. Присутствие фосфорной кислоты и небольших количеств серной не мешает осаждению тория; винная кислота должна отсутствовать.

Ход анализа. Осаждение производится из азотнокислого раствора объемом 10—20 мл при содержании тория 5—20 мг и объемом 5—6 мл, если содержание тория меньше 2 мг. К анализируемому раствору добавляют столько азотной кислоты, чтобы концентрация ее составляла 1:3, и 1—2 капли 3% раствора H_2O_2 для восстановления церия (желтый раствор должен при этом обесцветиться). Затем прибавляют равный объем осадителя (раствор I), нагревают в течение 10—15 мин. при 60—80°, добавляют двойной (против первоначального) объем раствора II, оставляют на холоду на 15—20 мин., отфильтровывают и промывают раствором II.

Если осадок нодата тория имеет желтый оттенок, что указывает на примесь церия, его переосаждают. Для этого осадок смывают минимальным количеством горячей воды в стакан, при помешивании прибавляют по каплям 1—5 мл конц. HNO_3 и 1—2 капли H_2O_2 и доводят раствор до 5—20 мл (в зависимости от количества тория),

соблюдая концентрацию азотной кислоты 1 : 3. Если раствор получается мутный, на это не следует обращать внимания. Далее осаждают торий как в первый раз и промывают раствором II.

Осадок вместе с фильтром переносят обратно в стакан, прибавляют 30 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и осторожно нагревают, закрыв стакан стеклом. Начинается бурное выделение паров иода. После разложения иодата калия и удаления иода (раствор обесцвечивается) прибавляют 20—30 мл воды и оставляют раствор на 1—2 часа. Осадок оксалата тория отфильтровывают, промывают 1% раствором щавелевой кислоты, прокаливают и взвешивают двуокись тория. Осадок двуокиси тория должен быть белым; розоватый цвет указывает на загрязнение осадка редкоземельными элементами цериевой группы. В этих случаях осадок следует растворить (лучше всего в серной кислоте с сульфатом аммония, см. стр. 654) и повторить отделение тория иодатом калия.

Реактивы

1. Раствор I. 15 г KIO_3 растворяют в 50 мл конц. HNO_3 и 100 мл воды.
2. Раствор II. 8 г KIO_3 растворяют в 50 мл HNO_3 (уд. вес. 1,2) и 800 мл воды.

Осаждение тория перекисью водорода

Осаждение перекисью водорода следует производить при содержании тория в пробе не менее 5 мг.

Ход анализа. Азотнокислый раствор, содержащий торий и редкоземельные элементы, выпаривают досуха на водяной бане (не пересушивая). Остаток по охлаждению растворяют в 10—20 мл 30% раствора NH_4NO_3 , разбавляют водой до 20—60 мл (в зависимости от содержания тория), нагревают до 60—80° и осаждают 20 мл 3% раствора H_2O_2 . Осадку дают осесть, отфильтровывают и промывают 2% раствором NH_4NO_3 ; затем его растворяют в азотной кислоте, выпаривают раствор и повторяют осаждение, как в первый раз. Желтый или оранжевый тон осадка указывает на примесь церия; в этом случае следует еще раз переосадить его. Бледножелтоватые окраски получаются при ничтожной примеси церия.

Вместо выпаривания раствора досуха иногда рекомендуют производить нейтрализацию его аммиаком до слабокислой реакции по метиловому оранжевому; однако при этом методе часто получаются ошибки из-за недостаточно точной нейтрализации.

Осадок гидрата перекиси тория следует растворить в минимальном количестве кислоты и осадить щавелевой кислотой. Непосредственное прокаливание осадка перекиси тория, особенно при больших его количествах, не рекомендуется, так как при сжигании фильтра с осадком возможны потери.

После отделения тория перекисью водорода из фильтрата выделяют редкоземельные элементы едким натром, затем для очистки от солей щелочных металлов переосаждают аммиаком или щавелевой

кислотой. Если содержание редкоземельных элементов очень мало, лучше предварительно разрушить аммонийные соли выпариванием с соляной кислотой (стр. 94).

2. ОТДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЯ

Все методы определения церия основаны на его окислении до четырехвалентного. В зависимости от содержания церия его выделяют и определяют одним из следующих методов: 1) осаждением иодатом калия в азотнокислом растворе; 2) осаждением в виде основного бромата; 3) объемным методом; 4) колориметрическим методом.

Без отделения от остальных редкоземельных металлов церий может быть определен объемным или колориметрическим методом. Все методы выделения церия являются общими и для тория, — поэтому выделению церия должно предшествовать отделение тория.

Иодатный метод выделения церия особенно удобен, если торий также выделялся иодатом калия, так как в этом случае используется непосредственно фильтрат от тория.

Иодатный метод может применяться при содержании церия от 1—2 мг, а в варианте Ю. А. Чернихова и Т. А. Успенской [10] — даже при содержании в долях миллиграмма. Количества церия, превышающие 50 мг, выделять иодатным методом менее удобно из-за большого объема осадка. По указанию Э. А. Остроумова [7] при значительном содержании празеодима иодатный метод не обеспечивает полного отделения церия; в этих случаях броматный метод более надежен.

Объемное определение церия является наиболее быстрым методом; однако его не следует применять при малом содержании церия.

Для количеств церия, не превышающих 1%, можно рекомендовать колориметрический метод.

Иодатный метод выделения церия

Ход анализа (первый вариант). К азотнокислому раствору объемом 10—30 мл, не содержащему тория и содержащему 25—30% свободной HNO_3 , добавляют для окисления церия 0,5 г твердого KBrO_3 . По растворении бромата калия при сильном перемешивании приливают 10—15-кратное (против теоретического) количество раствора иодата калия (стр. 735, раствор I). Раствор с осадком оставляют до просветления, отфильтровывают желтый осадок через плотный фильтр и промывают 1—2 раза промывной жидкостью (стр. 735, раствор II). Когда жидкость стечет, смывают осадок с фильтра той же промывной жидкостью в стакан, сильно перемешивают, опять переносят на фильтр и снова промывают промывной жидкостью (раствор II).

Затем осадок смывают с фильтра возможно меньшим количеством горячей воды и при перемешивании растворяют в концентрированной азотной кислоте, добавляемой по каплям. Обычно на 0,1 г CeO_2 расходуется 20—25 мл HNO_3 . К полученному раствору добавляют азотную кислоту (или воду) до концентрации HNO_3 1 : 2, 0,25 г KBgO_3 и столько же иодата калия, как в первый раз. По охлаждении фильтруют через плотный фильтр и промывают осадок раствором II. После этого осадок с фильтром помещают обратно в стакан и переводят иодат церия в оксалат, как это описано для тория (стр. 735).

Если торий отделялся иодатным методом, фильтрат (или соединенные фильтраты, если осадок переосаждался) выпаривают так, чтобы концентрация азотной кислоты составляла 1 : 2, и добавляют 0,5 г KBgO_3 . Сейчас же выделяется желтый осадок. Для полного выделения церия концентрация иодата калия в растворе должна быть около 5%.

Ю. А. Черниковым и Т. А. Успенской [10] установлено, что при осаждении в строго определенных условиях получается осадок иодата церия постоянного состава; это дает возможность непосредственно взвешивать осадок иодата церия или определять церий объемным путем по иодату.

Ход анализа (второй вариант). При содержании церия 1—15 мг объем раствора не должен превышать 20 мл.

К холодному раствору, содержащему $\frac{1}{3}$ объема HNO_3 , добавляют 0,1—0,2 г KBgO_3 и по растворении постепенно приливают при помешивании раствор иодата калия в объеме, равном объему анализируемого раствора (стр. 735, раствор I). Для осаждения 15 мг Ce теоретически требуется 0,1—0,2 г KJO_3 (не менее 10 мл раствора I). По осветлении раствора (через 20—30 мин.) осадок иодата церия отфильтровывают через тигель с пористым дном № 3 или 4, промывают 15—20 мл промывной жидкости (стр. 735, раствор II), затем 10—15 мл спирта (в 3—4 приема), а под конец 2—4 мл эфира. Осадок сушат при 40—50° в течение 10—15 мин. и взвешивают.

Объемный вариант определения. Осадок иодата церия смывают струей воды в коническую колбу емкостью 250 мл с притертой пробкой. Приставшие к дну фильтрующего тигля частицы иодата растворяют в смеси 20 мл HCl (1 : 1) и 10 мл 10% раствора KJ , просасывая смесь через тигель. Раствор присоединяют к осадку в колбе, взбалтывают до растворения, разбавляют водой до 60—80 мл и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала.

Титр 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по церию равен 0,0005007. Переводный множитель иодата церия на церий — 0,1376.

При содержании церия менее 1 мг осаждение производят из объема не больше 10 мл. Фильтруют через маленькую воронку с асбестовым фильтром, осадок растворяют в смеси 10 мл HCl (1 : 4) и

2 мл 4% раствора КJ. Выделившийся иод титруют 0,01 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

1 мл 0,01 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ отвечает 0,00005007 г Се.

Броматный метод выделения церия

Соединения четырехвалентного церия осаждаются броматом калия в виде труднорастворимых основных солей. Освобождающаяся при гидролизе кислота связывается карбонатом кальция.

Броматный метод обеспечивает полное отделение церия от остальных редкоземельных элементов; его недостатки — длительность и загрязнение раствора солями кальция.

Э. А. Остроумовым [7] предложено заменить карбонат кальция буферной смесью пиридина и его соли.

Ход анализа при броматно-кальцитовом методе. Осаждение проводится в растворе объемом не более 100 мл.

К анализируемому раствору, в 100 мл которого содержатся 1—2 мл HCl или HNO_3 , прибавляют для окисления церия 0,3—0,5 г KBrO_3 и кипятят до удаления паров брома. Затем добавляют еще 3—5 г KBrO_3 и вновь кипятят (под стеклом) около часа, время от времени доливая выкипевшую воду. Большая часть церия выделяется в виде желтого осадка основных солей. Затем добавляют для нейтрализации кислоты кусочек чистого белого мрамора или кальция и кипятят еще 30 мин. Осадку дают отстояться, фильтруют и промывают 2% раствором NH_4Cl или NH_4NO_3 . Обычно осадок почти не содержит других редкоземельных элементов.

При очень точной работе осадок можно растворить в азотной кислоте (если нужно — с добавкой перекиси водорода), фильтр сжечь и золу присоединить к раствору. Раствор выпаривают почти до суха, разбавляют водой и повторяют отделение.

Фильтрат (или соединенные фильтраты, если осадок переосажден) выпаривают до объема 30—40 мл, прибавляют 2 г KBrO_3 , небольшой кусочек мрамора и кипятят еще около 30 мин. Обычно второй осадок очень мал (чаще всего он заметен только по изменению цвета мрамора).

Оба осадка растворяют в соляной кислоте. Из солянокислого раствора осаждают церий аммиаком. Полученный осадок гидроокиси церия вновь растворяют в кислоте и переосаждают аммиаком. После этого осадок растворяют в азотной кислоте, выпаривают почти до суха, разбавляют остаток водой и осаждают церий равным объемом щавелевой кислоты. Оксалат церия прокалывают и взвешивают двуокись церия.

Ход анализа при броматно-пиридиновом методе. Осаждение основной массы церия производится из солянокислого раствора (2,5 мл HCl уд. веса 1,12 на 100 мл), как описано выше. После кипячения с броматом калия в течение 1 часа стакан снимают с плитки, дают постоять 3—4 мин., добавляют по каплям при сильном

перемешивании 10 мл пиридинового буферного раствора и оставляют на ночь. Затем фильтруют через плотный фильтр и промывают осадок холодной водой.

При точной работе можно повторить отделение церия броматом калия. Для этого осадок смывают с фильтра водой, упаривают до возможно меньшего объема и растворяют в 10 мл конц. HCl при нагревании. Затем раствор выпаривают досуха, смачивают 2,5 мл HCl (уд. вес 1,12) и повторяют осаждение, как в первый раз. Осадок отфильтровывают через тот же фильтр.

Для перевода осадка в оксалат его можно нагреть (вместе с фильтром) с 50 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты. Раствор кипятят до полного побеления осадка, доводят горячей водой до первоначального объема и оставляют на ночь; затем осадок отфильтровывают, промывают 1% раствором щавелевой кислоты, прокалывают и взвешивают двуокись церия.

Приготовление пиридинового буферного раствора

К 20 мл HCl (уд. вес 1,12) прибавляют равный объем воды, добавляют при помешивании 24 мл пиридина и доводят объем раствора водой до 100 мл.

Объемное определение церия

Церий окисляют до четырехвалентного персульфатом аммония в присутствии нитрата серебра, играющего роль катализатора. Далее церий восстанавливают титрованным раствором соли закисного железа или перекиси водорода; избыток восстановителя оттитровывают перманганатом калия.¹ Определение производят в серноуксильном растворе.

Ход анализа. Для перевода в раствор прокаленных окислов редкоземельных элементов их помещают в коническую колбу из жаростойкого стекла емкостью 200—250 мл и растворяют в смеси 10 мл конц. H_2SO_4 и 5 г $(NH_4)_2SO_4$ при нагревании на горячей плитке. Кислота сначала становится оранжевой благодаря образованию сульфата церия, затем бесцветной или розовой с выделением игольчатых кристаллов двойных сульфатов. Смеси дают охладиться и прибавляют 200 мл холодной воды. Если остается нерастворимый остаток, его отфильтровывают и обрабатывают, как указано выше.

К полученному раствору добавляют 5 мл 0,25% раствора $AgNO_3$ и 5 г $(NH_4)_2S_2O_8$. Раствор нагревают до кипения и слабо кипятят в течение 10—15 мин. За это время избыток персульфата аммония должен разрушиться. Раствор охлаждают и добавляют из бюретки 0,1 н. раствор соли Мора до исчезновения желтой окраски. Избыток закисного железа оттитровывают 0,05 н. раствором перманганата калия. 1 мл 0,05 н. раствора $KMnO_4$ отвечает 0,0070 г Се.

Титр раствора соли Мора устанавливают по перманганату калия.

¹ Определение церия можно закончить потенциометрическим титрованием [6].

Колориметрическое определение церия [8]

Определение основано на образовании комплексного соединения четырехвалентного церия с лимонной кислотой, окрашенного в желтый цвет, и проводится в щелочной среде, так как в этих условиях комплекс церия наиболее прочен. Окраска подчиняется закону Бера. Присутствие других редкоземельных элементов и тория не мешает определению церия; тяжелые металлы должны быть отделены.

Ход анализа. Редкоземельные элементы предварительно осаждают шавелевой кислотой и растворяют полученный осадок в небольшом количестве насыщенного раствора лимоннокислого калия. Раствор переносят в мерную колбу и разбавляют водой до метки.

Для анализа аликвотную часть раствора (с содержанием 0,3—0,5 мг Се) вводят в колбу емкостью 25 мл, добавляют 1 мл раствора лимонной кислоты (5 мг в 1 мл), подщелачивают аммиаком, прибавляют 2—3 капли 30% раствора H_2O_2 и разбавляют водой до метки. Окраску сравнивают со шкалой стандартов, приготовленных в этих же условиях, или измеряют с помощью фотометра при зеленом светофильтре. По данным Д. И. Рябчикова и З. Г. Стрелковой [8], наименьшая концентрация церия при определении на фотометре Пульфриха соответствует 2,5 $\gamma/мл$. Окраска сохраняется в течение 2—3 час.

3. ПРИБЛИЖЕННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЕВОЙ И ИТРИЕВОЙ ГРУПП

Разделение основано на различной растворимости комплексных сульфатов в концентрированных растворах сульфатов калия или натрия. Это разделение является приближенным — в зависимости от условий отделения промежуточные элементы (европий, гадолиний) могут попасть в ту или иную группу; при различных относительных количествах элементов той или другой группы небольшая часть иттриевых земель может остаться с цериевыми, и наоборот. При разделении сульфатом калия скандий попадает в цериевую группу, сульфатом натрия — в иттриевую группу.

Ход анализа. Если металлы находятся в виде хлоридов или нитратов, раствор выпаривают досуха на водяной бане и растворяют остаток в минимальном количестве воды. Если анализируемый раствор является серноокислым, его выпаривают досуха, нагревают до прекращения выделения паров серной кислоты и растворяют остаток в ледяной воде.

К полученному тем или иным путем раствору прибавляют 100—200 мл насыщенного раствора сульфата калия (натрия) и еще 5 г твердой соли. Раствор сильно перемешивают и оставляют на ночь. Кристаллический осадок цериевых земель и избыточного сульфата калия (натрия) отфильтровывают и промывают насыщенным раствором сульфата калия (натрия).

Осадок смывают горячей водой в стакан и обрабатывают горячим раствором едкого натра для перевода комплексных сульфатов цериевых земель в гидроокиси. Затем осадок отфильтровывают и растворяют в азотной кислоте. Если осадок цериевых земель велик, раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в небольшом количестве воды и повторяют отделение. В растворе, полученном после растворения гидроокисей, осаждают редкоземельные элементы щавелевой кислотой.

Фильтрат (или соединенные фильтраты) после разделения сульфатами щелочных металлов нагревают и выделяют гидроокиси элементов иттриевой группы едким натром. Осадок отмывают от сульфатов, растворяют в азотной кислоте и осаждают щавелевой кислотой.

Объем раствора при разделении сульфатами щелочных металлов определяется содержанием редкоземельных элементов. Если преобладают элементы иттриевой группы и осадок элементов цериевой группы невелик, разделение следует производить в растворе объемом не более 100 мл.

4. ОТДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ

Подобно редкоземельным элементам, скандий осаждается щавелевой и плавиковой кислотами из кислых растворов.

Оксалат скандия несколько растворим в воде и легко растворим в растворах оксалата аммония.

Фторид скандия является одним из наименее растворимых фторидов, если осаждение проводится в присутствии минеральной кислоты.

Скандий количественно осаждается кремнефтористым натрием [9] из горячих солянокислых растворов (1 : 10). Фторид скандия образует с фторидами щелочных металлов растворимые комплексные соединения и этим может быть отделен от редкоземельных металлов.

Карбонаты щелочных металлов растворяют соединения скандия; при кипячении этих растворов выпадает осадок двойного карбоната.

Тиосульфаты осаждают скандий из его соединений (подобно торью).

В насыщенных растворах сульфата калия скандий осаждается в виде двойного сульфата; соответствующая натриевая соль растворима.

От редкоземельных элементов скандий может быть также отделен буферной смесью пиридина и его нитрата [21] или ализарином S.

От тория скандий может быть отделен осаждением аммиаком из раствора, содержащего виннокислый аммоний [9, 37].

По Беку [11] скандий дает синий лак с хинализарином. В отличие от бериллия и магния он может быть экстрагирован изоамиловым спиртом или этилацетатом. Реакция специфична для скандия; предел чувствительности 0,1 γ /мл.

VI. СХЕМЫ ПОЛНОГО АНАЛИЗА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ И ПОРОД, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

1. АНАЛИЗ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ И КОНЦЕНТРАТОВ

Силикаты

Ход полного анализа в основном тот же, что при определении суммы редкоземельных элементов.

Определение кремнезема. Нерастворимый остаток, полученный по способу, описанному на стр. 728, прокаливают и взвешивают. Если остаток не содержит частиц неразложившей породы, его обрабатывают плавиковой и серной кислотами, прокаливают и взвешивают. Если остаток содержит неразложившую породу, его сплавляют с содой, выделяют и определяют кремневую кислоту, как описано в разделе «Силикаты». Остаток после удаления кремнезема выпариванием с плавиковой и серной кислотами сплавляют, сплав растворяют в соляной кислоте и раствор присоединяют к основному.

Выделение суммы полуторных окислов. Для полного выделения редкоземельных элементов применяют осаждение избытком аммиака; полученный осадок отфильтровывают на холоду. В этих условиях часть алюминия может перейти в раствор. Поэтому фильтрат после осаждения гидроокисей аммиаком подкисляют соляной или азотной кислотой, выпаривают и добавляют аммиак до перемены цвета метилового красного или до слабого запаха. Небольшой добавочный осадок отфильтровывают и промывают раствором нитрата аммония; при значительном содержании кальция осадок пересаживают и присоединяют к основному.

При высоком содержании марганца его выделяют в виде гидрата двуокиси. Ход анализа описан в разделах «Силикаты» и «Марганец и его руды».

Определение фтора обычно производят колориметрическим методом из отдельной навески после отгонки в виде H_2SiF_6 или из водной вытяжки сплава с карбонатом калий-натрия. При высоком содержании фтора его определяют весовым или объемным методом.

Разделение редкоземельных элементов. Прокаленный и взвешенный осадок редких земель растворяют в азотной кислоте (если нужно — с добавкой перекиси водорода) и выделяют торий, а затем церий или определяют церий объемным путем. Можно также выполнить приближенное разделение цериевой и иттриевой групп. Раздельное определение редкоземельных элементов ведется спектрографическим или рентгеноспектральным методом.

Остальные определения выполняются обычными методами силикатного анализа.

Фосфаты

Разложение навески производят серной кислотой (стр. 730). Если анализируется чистый минерал, нерастворимый остаток прокаливают, взвешивают и определяют кремнезем обработкой плавиковой и серной кислотами. При анализе шлихов и концентратов нерастворимый остаток анализируют отдельно. Он может содержать рутил, циркон, танталониобаты вместе с кварцем и силикатами, не разлагаемыми кислотой. Анализ описан в разделах «Ниобий и тантал» и «Цирконий и гафний».

В фильтрате от нерастворимого остатка выделяют сумму редкоземельных элементов и тория двукратным осаждением щавелевой кислотой. Соединенные фильтраты выпаривают с азотной кислотой для разрушения щавелевой, остаток разбавляют водой и осаждают аммиаком фосфаты железа, алюминия и кальция.

Для удаления фосфат-иона осадок сплавляют с содой и выщелачивают сплав водой. В водной вытяжке осаждают фосфат алюминия. В осадке определяют железо, титан и кальций обычными методами.

Фосфор при техническом анализе концентратов может быть определен из аликвотной части первоначальной навески. Фосфаты редкоземельных элементов, железа и т. д. осаждают аммиаком; для полного осаждения фосфора добавляют соли железа или алюминия. Осадок растворяют в азотной кислоте, выделяют и определяют фосфор, как описано в разделе «Железо и его руды». В случае точного анализа лучше этот метод не применять, так как имеются указания, что при разложении серной кислотой часть фосфора теряется. Поэтому определение фосфорной кислоты проводят сплавлением навески с содой и осаждением фосфата из водной вытяжки.

Следует учесть, что в присутствии больших количеств редкоземельных элементов фосфорная кислота при однократном сплавлении полностью в вытяжку не переходит (необходимо двух- или трехкратное сплавление). При анализе редкоземельных фосфатов фосфорную кислоту в водной вытяжке можно осадить прямо магниезальной смесью, минуя выделение молибдатом аммония.

Как показали работы И. Д. Борнеман-Старынкевич, кальций входит в монацит в виде CaSO_4 ; поэтому при полном анализе монацита следует определять серу сплавлением навески с содой. Сплав выщелачивают водой и в водной вытяжке осаждают сульфат-ион хлоридом бария (см. раздел «Сера»).

Схемы полного анализа титанатов, ниоботанталатов и циркониевых минералов, содержащих редкоземельные элементы, описаны в соответствующих разделах.

2. АНАЛИЗ ПОРОД, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В обычном ходе анализа горных пород редкоземельные элементы количественно выделяются аммиаком с остальными

гидроокисями; если их присутствие не учитывается, они могут быть приняты за алюминий.

При осаждении аммиаком необходимо учитывать разницу в условиях осаждения для редкоземельных элементов и алюминия. После выделения основного осадка избытком аммиака в фильтрате доосаждают алюминий, перешедший в раствор (стр. 742). Из аммиачного осадка редкоземельные элементы выделяют в виде фторидов. При малом содержании редкоземельных элементов (ниже 1%) определение лучше производить из отдельной навески оксалатным методом в присутствии коллектора (стр. 731) и полученное содержание вычитать из веса осадка полуторных оксидов.

В породах, содержащих редкоземельные элементы, нередко присутствует фтор. Фтор необходимо удалять, так как он вносит осложнения в процесс анализа.

Остальные определения выполняются обычными методами.

Если редкоземельные элементы связаны с минералами титана, циркония, ниобия и тантала, это осложняет ход анализа (см. соответствующие разделы).

Ход полного анализа фосфатов кальция, содержащих редкоземельные элементы, описан в разделе «Фосфаты».

ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И. П. О химическом анализе бастнезита. Труды Института прикладной минералогии, вып. 44 (1930).
2. Алимарин И. П., Фрид Б. И. Зав. лаб., VIII, 496 (1939).
3. Борнеман-Старынкевич И. Д., Боровик С. А., Боровский И. Б. ДАН СССР, XXV, № 3, 227 (1941).
4. Ност Д., Рессель Г., Гарнер К. Редкоземельные элементы и их соединения. ИЛ, 1949.
5. Книпович Ю. Н., Бояршинова О. П. Определение суммы редких земель в присутствии больших количеств элементов, осаждаемых аммиаком. Материалы ВСЕГЕИ, Геохимия, № 6 (1947).
6. Малов С. И., Пенькова Е. Ф., Королева А. С. Зав. лаб., № 3, 342 (1948).
7. Остроумов Э. А. Ж. анал. хим., II, 111 (1947).
8. Рябчиков Д. И., Стрелкова З. Г. Ж. анал. хим., III, 226 (1948).
9. Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А. Усп. хим., XVI, № 4, 461 (1947).
10. Черников Ю. А., Успенская Т. А. Зав. лаб., IX, 277 (1940).
11. Beck G. Mikrochem., 34, 282 (1949).
12. Bock R. Angew. Chem., 62, № 16, 375 (1950).

ТИТАН

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Титан относится к распространенным элементам земной коры — его содержание составляет $6 \cdot 10^{-1}\%$. Титан содержится в большинстве силикатных пород в количестве от десятых долей процента до целых процентов; весьма распространен в осадочных породах (глины, бокситы), где содержание его достигает 4—5%.

Минералы с значительным содержанием титана довольно многочисленны. Из них можно отметить следующие.

Двуокись титана, встречающаяся в трех кристаллических разновидностях: *рутил*, *анатаз* и *брукит*. Из них промышленное значение имеет рутил, содержащий от 85 до 100% TiO_2 , кристаллизующийся в тетрагональной сингонии, изоморфный с касситеритом, цирконом и торитом. Рутил обычно содержит примеси закисного железа и ниобия.

Ильменит (титанистый железняк) $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, нередко содержащий магний и марганец.

Титаномагнетиты, представляющие частью твердые растворы, частью механические смеси магнетита и ильменита; нередко содержат ванадий и хром.

Перовскит $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$, содержащий в незначительных количествах железо, иногда редкоземельные элементы и другие примеси.

Сфен $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, нередко содержащий примеси железа, марганца, магния и ниобия.

Кроме того, титан входит в состав многих сложных минералов — титанониобатов и титаносиликатов, содержащих редкие элементы.

II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Наиболее устойчивым окислом титана является двуокись TiO_2 — белый порошок, слегка желтеющий при нагревании. Двуокись титана не растворима в соляной и азотной кислотах. С трудом растворяется в концентрированной серной кислоте, причем растворение улучшается при добавлении сульфата аммония (стр. 654). Хорошо растворяется в плавиковой кислоте и легко переводится в растворимое состояние сплавлением с пиросульфатами и перекисью натрия.

Аммиак, едкие щелочи и сульфид аммония на холоду осаждают из соединений четырехвалентного титана ортотитановую кислоту $Ti(OH)_4$, растворимую в кислотах. При длительном стоянии ортотитановая кислота теряет воду и постепенно переходит в метатитановую кислоту H_2TiO_3 . Если осаждение ведется при нагревании, сразу выпадает трудно растворимая в кислотах метатитановая кислота; поэтому, если нужно получить осадок, растворимый в кислотах, следует вести осаждение из холодных или слабонагретых растворов. В избытке осадителя титановая кислота не растворима.

Титан осаждается большим избытком аммиака в присутствии сульфосалициловой кислоты и может быть этим путем отделен от алюминия, хрома, урана и ряда других элементов [2].

Танин в растворах слабых органических кислот образует с соединениями титана красный осадок, растворимый в разбавленных минеральных кислотах, в отличие от аналогичных соединений ниобия и тантала.

Купферон в кислых растворах соединений титана образует светложелтый осадок. Винная кислота осаждению титана не мешает.

Цинк, кадмий, олово и двувалентный хром в кислом растворе восстанавливают титан до трехвалентного. Растворы трехвалентного титана окрашены в фиолетовый цвет и обладают сильными восстановительными свойствами.

Перекись водорода в кислых растворах образует с титаном устойчивое перекисное соединение $[TiO(H_2O_2)]^{2+}$, окрашивающее растворы в характерный желтый цвет при малых количествах титана и в оранжево-красный — при больших. Перекись водорода значительно повышает устойчивость растворов солей титана. Прибавление плавиковой кислоты вызывает разрушение окраски (отличие от ванадия).

Гидролиз солей титана имеет место при кипячении их водных растворов и протекает почти нацело с выделением осадка метатитановой кислоты. Гидролиз происходит даже в разбавленных растворах минеральных кислот. Присутствие циркония мешает полноте выделения титановой кислоты реакцией гидролиза.

Титан образует с многими органическими кислотами (винная, щавелевая и др.) устойчивые растворы гетерополикислот, широко используемые в анализе.

Плавиковая кислота и ее соли не осаждают титана вследствие образования устойчивых растворимых комплексных соединений типа K_2TiF_6 . Выпаривание с плавиковой и серной кислотами не вызывает потери титана (отличие от кремнезема); выпаривание досуха с одной плавиковой кислотой и высушивание остатка при высокой температуре могут обусловить частичное улетучивание титана. В присутствии фтор-иона титан не образует соединения с перекисью водорода.

III. РАЗЛОЖЕНИЕ ТИТАНОВЫХ РУД

Минералы и руды титана плохо поддаются действию соляной и азотной кислот. Соляную кислоту применяют лишь для разложения титаноматнетитов с высоким содержанием железа. Нерастворимый остаток обычно приходится подвергать дополнительной обработке серной кислотой или сплавлению.

Серная кислота, а в особенности серная кислота, содержащая сульфат аммония, разлагает почти все минералы титана. Остаток после разложения пробы растворяют в серной кислоте, концентрация которой должна быть не менее 5%, чтобы избежать гидролиза и выпадения титана в осадок. Еще лучшее растворение остатка достигается добавкой перекиси водорода или органических кислот (винной, щавелевой). Ход разложения пробы подробно описан в разделе «Ниобий и тантал».

Разложение выполняется быстрее сплавлением с пиросульфатом калия. Некоторые разновидности рутила разложить кислотами вообще не удастся; в этих случаях сплавление является необходимым.

Хорошие результаты дает также сплавление с едким натром или едким натром и перекисью натрия. Сплав выщелачивают горячей водой и вытяжку (до фильтрования) насыщают углекислым газом или добавляют карбонат аммония, так как в противном случае часть титана может перейти в раствор (в особенности в присутствии солей калия). Щелочная плавка особенно удобна, когда надо отделить титан от хрома или ванадия.

Силикатные руды сплавляют с содой и селитрой, сплав выщелачивают водой. При высоком содержании титана остаток лучше сплавить с пиросульфатом калия или перевести в раствор нагреванием с концентрированной серной кислотой, так как в разбавленных кислотах он растворяется с трудом. При высоком содержании кремнезема разложение лучше осуществлять плавиковой и серной кислотами.

Разложение плавиковой кислотой применяется главным образом при анализе титанатов и титанониобатов редкоземельных металлов (см. также раздел «Ниобий и тантал»).

IV. ОТДЕЛЕНИЕ ТИТАНА ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В ходе силикатного анализа титан частично выделяется с кремневой кислотой вследствие гидролиза; в присутствии перекиси водорода количество титана в осадке кремневой кислоты уменьшается. Оставшийся в растворе титан после разрушения перекиси водорода количественно выделяется с осадком полуторных окислов при их осаждении аммиаком, пиридином или гидролитическим путем.

Таким образом, по ходу анализа титан приходится отделять в основном от кремнезема и элементов, осаждаемых аммиаком.

По своим аналитическим свойствам титан стоит ближе всего к ниобию — поэтому методы отделения его в основном те же, что для ниобия и тантала (см. «Ниобий и тантал»).

От кремнезема титан отделяют растворением сплава (или остатка после обработки кислотами) в серной кислоте с перекисью водорода или в винной кислоте; иногда применяют также перевод кремнезема в водную вытяжку после щелочной плавки. Однако при этом методе трудно добиться количественного перехода кремнезема в щелочной раствор.

Основными методами отделения титана от железа являются осаждение железа сульфидом аммония в виннокислом растворе и электролизом на ртутном катоде. Как технический метод применяют также отделение тиосульфатом натрия. Следует заметить, что отделение титана от железа требуется только при полном анализе; объемному и колориметрическому определению титана железо не мешает.

От алюминия, фосфора и других элементов титан отделяют купфером или таннином. Вместе с титаном осаждаются цирконий, ниобий, тантал, ванадий. Отделение от этих элементов описано в соответствующих разделах. Двувалентное железо осаждается купфером только после окончания выделения титана.

Чаще всего, даже при неполном анализе, приходится отделять титан от хрома и ванадия; эти элементы переводят в щелочной раствор после сплавления руды с щелочами или перекисью натрия.

V. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТИТАНА

Определение титана выполняется почти всегда колориметрическими или объемными методами. Весовое определение, ввиду его длительности, в настоящее время применяется почти исключительно при полных анализах или при особо сложных сочетаниях элементов.

I. ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА

В кислом растворе титан восстанавливается металлическим цинком или кадмием до трехвалентного и может быть оттитрован каким-либо окислителем. В присутствии железа в качестве окислителя применяют соль трехвалентного железа. Для одновременного определения в растворе трехвалентного титана и двувалентного железа В. С. Сырокоцкий [4] рекомендует проводить титрование четырехвалентным церием с применением двух индикаторов.

Определению мешают элементы, восстанавливаемые одновременно с титаном, — ванадий, хром, молибден, ниобий. От трех первых элементов титан отделяют сплавлением с едкими щелочами или карбонатами щелочных металлов и последующим выщелачиванием сплава водой. При малом содержании ванадия его можно титровать вместе с титаном и вводить поправку на содержание ванадия, учи-

таявая, что последний восстанавливается до двувалентного и окисляется солью железа до четырехвалентного. Ниобий рекомендуется переводить в комплексный фторид, не восстанавливаемый водородом [6]. Для этого к раствору перед восстановлением следует добавить 0,5—1 г NaF и оставить стоять на 2 часа. Ф. Бишоф [5] предлагает восстанавливать титан порошком металлического железа; ниобий при этом не восстанавливается.

Титан восстанавливают либо жидкими амальгамами в специальном приборе, либо амальгамированным цинком или кадмием в редуторе. Восстановление проводят в сернистом или солянокислом растворе. Ввиду низкого окислительно-восстановительного потенциала системы ($Ti^{4+}/Ti^{3+} = 0,04$ в) трехвалентный титан очень быстро окисляется кислородом воздуха; поэтому титрование следует проводить в атмосфере углекислого газа. В. С. Сырокомским [4] показано, что добавление сульфата натрия (аммония) или уксусной кислоты повышает окислительно-восстановительный потенциал системы Ti^{4+}/Ti^{3+} на 0,2—0,3 в; в этих условиях трехвалентный титан окисляется настолько медленно, что можно вести титрование без применения углекислого газа.

По опыту лаборатории ВСЕГЕИ, при этом получают удовлетворительные результаты, если установка титра проводится в тех же условиях.

Ход анализа. Разложение пробы и подготовка раствора. Титаномagnetиты, в особенности при высоком содержании железа, разлагают концентрированной серной кислотой. Избыток кислоты выпаривают, и образовавшиеся сульфаты растворяют в разбавленной серной кислоте (1 : 10). Нерастворимый остаток сплавляют с пиросульфатом калия, сплав растворяют в серной кислоте (1 : 20), и испытывают раствор на титан перекисью водорода. При отсутствии титана раствор отбрасывают; в присутствии титана его присоединяют к основному раствору или же определяют титан отдельно колориметрическим методом.

Разложение достигается быстрее сплавлением с пиросульфатом калия; этот метод особенно рекомендуется для рутила и вообще для руд с высоким содержанием титана. В присутствии хрома или ванадия сплавляют пробу с перекисью натрия или содой и селитрой. Сплав выщелачивают водой и, если сплавление велось с перекисью натрия, кипятят раствор для разрушения перекиси или добавляют карбонат аммония и нагревают на плитке до удаления аммиака, после чего фильтруют. Нерастворимый остаток растворяют в серной кислоте (5 : 100); если остаток растворяется не полностью, его сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия, сплав растворяют в 5% H_2SO_4 и раствор присоединяют к основному.

Восстановление жидкими амальгамами. Аппарат для восстановления изображен на рис. 1, где *A* — воронка для вливания раствора емкостью около 10 мл, *B* — делительная воронка емкостью 150—200 мл, имеющая отводную трубку для газов *D*.

Сосуд *C* емкостью 15—20 мл соединен с нижним отверстием воронки *B* посредством трубки *E*, снабженной зажимом *e*.

Сосуд *C* и трубку *E* наполняют свежeproкипяченной водой так, чтобы в воронку *B* попало около 1 мл воды. Сжиманием трубки *E* полностью удаляют все пузырьки воздуха из сосуда *C*. Через воронку *A* вливают 100—200 г амальгамы и анализируемый раствор (соляно- или сернокислый), к которому добавлено 3—5 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Объем раствора не должен превышать 50—60 мл. Через трубку *D* током углекислого газа вытесняют воздух из сосуда *B*, закрывают краны и встряхивают смесь; при этом цвет раствора переходит в фиолетовый. Для полного восстановления при энергичном встряхивании требуется 10—15 мин.

Открывая кран и сжимая трубку *E*, переводят амальгаму в сосуд *C*, причем из него вытесняется вода, которая промывает по пути амальгаму; таким образом отделяют всю амальгаму от раствора. К раствору прибавляют через воронку *A* 3—5 мл раствора KSCN и титруют 0,1 н. раствором железозаммонийных квасцов до появления красного окрашивания роданида железа.¹ Нужно иметь в виду, что к концу реакция замедляется; поэтому после прибавления каждой капли следует выждать несколько секунд. Окраска должна сохраняться в течение 1—2 мин.

1 мл 0,1 н. раствора соли железа соответствует 0,00479 г Ti или 0,00799 г TiO_2 .

При рядовых анализах можно не пропускать углекислого газа и вести восстановление в делительной воронке, к нижнему концу которой присоединена пробирка для спуска амальгамы, как в аппарате Сомейя. В этих случаях рекомендуется устанавливать титр раствора соли железа в тех же условиях.

Восстановление в редуторе [4]. Основную массу титана предварительно восстанавливают цинком или кадмием, после чего раствор пропускают через редутор для окончания восстановления.

Раствор, полученный описанным выше способом, помещают в стакан, выпаривают до объема 75 мл, закрывают стакан часовым стеклом и прибавляют небольшими порциями порошковатый металлический кадмий или амальгамированный цинк, пока жидкость не окрасится в фиолетовый цвет. Для окончания восстановления раствор помещают в редутор и оставляют стоять в течение 10—15 мин.; затем спускают жидкость и промывают редутор разбавленной кислотой. Восстановленный раствор собирают в коническую

¹ Более четкий переход получается, если в качестве индикатора применять раствор метиленовой сини.

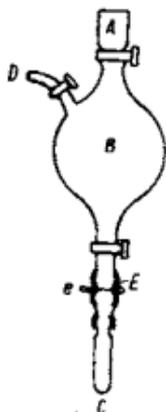


Рис. 1. Аппарат для восстановления жидкими амальгамами

колбу емкостью 500—700 мл и титруют в токе углекислого газа раствором железо-аммонийных квасцов, как описано выше (стр. 750).

Редуктор перед употреблением активируют, пропуская через него 3—4 раза серную кислоту (5:100) порциями по 20—25 мл. После восстановления редуктор промывают таким же образом.

При обоих методах необходимо ставить холостой опыт, восстанавливая и титруя равный объем кислоты той же концентрации и в тех же условиях. Полученную поправку вычитают из объема раствора железо-аммонийных квасцов, затраченного на титрование.

Опыт работы в производственных лабораториях показывает, что восстановление в кадмиевом редукторе дает хорошие результаты, тогда как с цинковым редуктором результаты не всегда устойчивы.

Центральной лабораторией Уральского геологического управления рекомендуется следующий ход анализа, проверенный многолетней практикой.

Восстановление проводят в горячем солянокислом растворе (1:9). При этом применяют более широкий редуктор чем обычно (внутренний диаметр около 4 см, высота столба цинка около 25 см), с тем чтобы после вливания восстанавливаемого раствора и промывных вод (100—150 мл) над металлом оставался слой жидкости не более 2—3 см. Перед работой редуктор активируют пропусканием горячей воды, а затем соляной кислоты (1:9), после чего вливают горячий раствор пробы в соляной кислоте (1:9) и оставляют на 10—15 мин. Затем раствор быстро выпускают в колбу, наполненную углекислым газом, и промывают редуктор горячей соляной кислотой (1:9), не прекращая тока углекислого газа во время сливания раствора и титрования. Восстановленный раствор оттитровывают раствором соли трехвалентного железа.

Преимущества работы с солянокислыми растворами заключаются в том, что величина поправки на холостой опыт значительно меньше; кроме того, при работе с сернокислыми растворами цинк часто всплывает кверху.

Для амальгамирования применяют обычный гранулированный цинк с диаметром зерен 5—6 мм.

Реактивы

1. *Раствор железо-аммонийных квасцов.* Растворяют 49 г $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 1 л H_2SO_4 (1:10). При отсутствии соли трехвалентного железа можно применять соль Мора, для чего 39 г $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л H_2SO_4 (1:10) и окисляют раствором перманганата калия, прибавляя последний до появления слабо-розового окрашивания. Для установки титра восстанавливают железо цинком и титруют бихроматом калия (стр. 303). Лучше установить титр раствора соли железа по титановой руде с известным содержанием титана или по навеске чистой двуокиси титана в тех же условиях, как при анализе пробы.

2. *Индикатор* — 40% раствор роданида калия (аммония) или раствор 0,02 г метиленовой сини в 100 мл воды.

Редуктор и работа с ним

Редуктор (рис. 2) представляет собой стеклянную трубку длиной 25—30 см с внутренним диаметром 1,8—2,0 см. В верхней части трубка имеет расширение в виде стаканчика или шарика емкостью около 75 см³. В нижней части трубка

сужена и снабжена стеклянным краном (как бюретка). Приемником служит коническая колба или колба Буазена. Трубка редуктора должна доходить почти до дна приемника. Если восстановленный раствор легко окисляется воздухом, колбу Буазена закрывают пробкой с двумя отверстиями; через одно из них проходит трубка редуктора (при титровании заменяется бюреткой), через другое —

трубка, подающая углекислый газ. Если приемником служит простая коническая колба, ее закрывают пробкой с тремя отверстиями.

В нижнюю часть редуктора помещают продырявленную фарфоровую пластинку или несколько стеклянных шариков, на которые накладывают слой стеклянной ваты; еще лучше применять пористую стеклянную пластинку. Назначение этого фильтра — задерживать твердые частицы металла при пропускании раствора. На фильтрующий слой помещают столбик металла-восстановителя. Обычно применяют металлический кадмий или амальгамированный цинк в зернах диаметром 0,6—2 мм.

Для зарядки редуктор наполняют дистиллированной водой, а затем осторожно всыпают металл, следя за тем, чтобы в слой металла не попали пузырьки воздуха. Высота слоя металла 20—25 см.

Редуктор всегда держат наполненным водой; ни при стоянии, ни во время работы верхний слой металла не должен обнажаться.

Если редуктор долго стоял без употребления, перед работой пропускают через него серную кислоту (1:20) порциями по 20—30 мл для растворения пленки окислов или основных солей, которая может образоваться на поверхности металла. Каждая новая порция раствора вливается, когда над поверхностью металла еще остается 2—3 см жидкости.

Испытуемый раствор пропускают через редуктор со скоростью вытекания 3—4 мл в 1 мин. После пропускания раствора редуктор промывают серной кислотой (1:20) 3—4 раза, не давая уровню жидкости опускаться до поверхности

металла. Затем редуктор промывают водой и закрывают пробкой для защиты от пыли.

Перед вливанием испытуемого раствора (после промывания) ставят холодный опыт, пропуская через редуктор то же количество кислоты.

Приготовление металлического губчатого кадмия

Губчатый кадмий готовят электролизом насыщенного раствора сульфата кадмия, слегка подкисленного серной кислотой. В качестве электродов применяют платиновые пластинки. Для приготовления большого количества губчатого кадмия можно использовать в качестве анода пластинку или палочку металлического кадмия [4]. Электролиз ведется при плотности тока на катоде 3 а/см².

Приготовление амальгамированного цинка

Продажный гранулированный цинк измельчают, просеивают через сито и отбирают зерна диаметром 0,6—2 мм. Цинк хорошо измельчается, если его предварительно прогреть при температуре около 200° в течение 4—6 час. и затем высушить в большой объем холодной воды [4].

Цинк амальгамируют обработкой раствором сулемы, для чего 200 г Zn всыпают в 200 мл 2% раствора HgCl₂, перемешивают в течение 5—6 мин. и промывают декантацией горячей водой. Амальгамированный цинк следует хранить под водой.

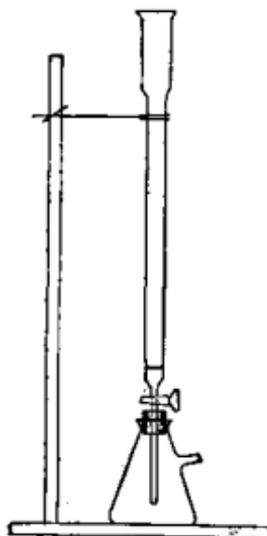


Рис. 2. Редуктор

Приготовление цинковой амальгамы

3 г чистого Zn нагревают на водяной бане с 100 г Hg и небольшим количеством разбавленной серной кислоты, затем охлаждают, тщательно промывают амальгаму водой и отделяют в делительной воронке от всех плавающих по ней твердых веществ. Твердый конгломерат цинка и ртути сохраняют; его можно прибавить к бывшей в употреблении амальгаме, когда содержание цинка в ней становится слишком малым.

Амальгама висмута готовится так же, но вместо серной кислоты берется разбавленная соляная.

2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА

Наибольшее распространение имеет метод, основанный на реакции титана с перекисью водорода. Из других методов следует отметить определение с хромотроповой кислотой, дающей красно-бурое окрашивание при добавлении к кислому раствору титана. Реакция более специфична, чем при перекисном методе; однако ее нельзя считать достаточно изученной [2].

Определение титана с перекисью водорода основано на образовании в кислом растворе соединения, окрашенного в желтый цвет. Определению мешает присутствие ванадия, молибдена и хрома, дающих окраску с перекисью водорода; сильнее всего сказывается влияние ванадия. Окраска молибдена значительно слабее титановой. Хроматы дают с перекисью быстро исчезающую яркосинюю окраску, причем хром восстанавливается до трехвалентного; окраска влияет только при высоком содержании хрома и визуальном определении. От всех этих элементов титан может быть отделен щелочной плавкой, причем они переходят в водную вытяжку.

Окрашенные ионы (железо, никель, кобальт) мешают определению. На практике чаще всего приходится считаться с присутствием железа. Для обесцвечивания окрашенных растворов железо связывают в комплекс фосфорной кислотой.

Соли щелочных металлов также влияют на окраску; если раствор содержит их в большом количестве, следует добавлять сульфат калия (или натрия) и к стандартному раствору.

Из анионов больше всего мешает определению фтор, полностью уничтожающий окраску перекисного соединения титана. Фосфорная и щавелевая кислоты ослабляют окраску; поэтому нужно прибавлять такие же количества их к стандартному раствору.

Определение может быть проведено путем сравнения окрасок в колориметре или фотоколориметрическим путем. Для очень малых количеств (сотые доли процента), по опыту лаборатории ВСЕГЕИ, наиболее надежные результаты дает колориметрическое титрование.

Визуальным путем лучше всего сравнивать окраски растворов, содержащих 2—5 мг TiO_2 в 100 мл. Если окраска слишком интенсивна, применяют большее разбавление. Так как окраска строго подчиняется закону Бера, фотоколориметрическим путем можно с достаточной точностью определять высокие содержания титана (более 10%).

Ход анализа. В присутствии ванадия или больших количеств хрома и молибдена эти элементы отделяют сплавлением пробы со щелочами и извлечением сплава водой; в их отсутствие пробу разлагают кислотами или сплавлением с пиросульфатом (стр. 653). Если проба разлагалась с применением плавиковой кислоты, должно быть обеспечено удаление малейших следов фтора. При полном анализе для определения титана обычно используют часть раствора после определения кремнезема, закиси железа или дополнительного кремнезема (стр. 83).

К раствору прибавляют столько серной кислоты, чтобы содержание ее составило 5—10%, добавляют 2—3 мл 3% H_2O_2 и доводят водой до определенного объема. Если раствор окрашен слишком интенсивно, его разбавляют 5% раствором H_2SO_4 или отбирают часть раствора и разбавляют ее (до определенного объема) 5% H_2SO_4 .

Определение с помощью колориметра. В один из стаканчиков колориметра помещают испытуемый раствор, в другой — стандартный, близкий по интенсивности окраски. Уравнивают окраски и записывают показания шкалы. Измерение надо повторить 2—3 раза и взять среднее.¹

Расчет производят по формуле

$$x_{TiO_2} = \frac{Th_{ст} V_{100}}{100 h_{ра}} = \frac{Th_{ст} V}{h_{ра}}$$

где T — количество TiO_2 в 100 мл испытуемого раствора;

$\frac{T}{100}$ — количество TiO_2 в 1 мл;

$h_{ст}$ — высота столбика стандартного раствора;

h — высота столбика испытуемого раствора;

V — объем испытуемого раствора.

a — навеска

Колориметрическое титрование. При очень малом содержании титана (сотые доли процента) раствор выпаривают до возможно меньшего объема и помещают в стаканчик. В другой такой же стаканчик вводят те же количества реактивов, которые вводились при подготовке растворов. В оба стаканчика прибавляют одинаковые количества перекиси водорода и уравнивают объемы 5% H_2SO_4 , после чего титруют из бюретки стандартным раствором соли титана, содержащим 2—4 мг TiO_2 в 100 мл, до одинаковой окраски.

Фотоколориметрическое определение. Определение производится при синем светофильтре с максимумом пропускания 420—450 $m\mu$. Калибровочную кривую строят по раствору, содержащему примерно те же количества кислоты, солей и т. д., что и данная серия проб.

¹ При производстве серийных анализов необходимо непосредственно перед колориметрированием добавить к растворам по капле перекиси водорода. Ошибки, вызванные ослаблением окраски из-за разложения перекиси, довольно часты.

Следует помнить, что многие образцы перекиси водорода легко разлагаются; поэтому как при построении калибровочной кривой, так и при самом определении перед измерением следует добавлять 1—2 капли H_2O_2 . Большого избытка перекиси водорода следует избегать, чтобы не получалось пузырьков кислорода на стенках кюветы.

Приготовление стандартного раствора

Навеску многократно перекристаллизованного и высушенного K_2TiF_6 ,¹ отweighающую 0,2000 г TiO_2 , помещают в платиновую чашку, прибавляют 100 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают почти досуха. По охлаждении обмывают стенки чашки водой, добавляют еще серную кислоту и снова выпаривают. Для полного удаления фтора повторяют эту обработку еще раз. Полученный остаток растворяют в небольшом количестве концентрированной серной кислоты и разбавляют до 100 мл холодной 5% H_2SO_4 , содержащей немного перекиси водорода. 1 мл такого «запасного» раствора содержит 0,002 г TiO_2 .

Титр раствора следует проверить весовым путем, для чего берут порцию 10—20 мл и осаждают титан аммиаком или купферомом после разрушения перекиси водорода нагреванием или добавлением восстановителя. Разбавленным «запасным» раствором 5% H_2SO_4 получают стандартный раствор нужной концентрации. Обычно готовят растворы, содержащие 0,002—0,005 г TiO_2 в 100 мл.

Можно также исходить из двуокиси титана, для чего навеску 0,2 г TiO_2 сплавляют с 10-кратным количеством пиросульфата калия. Сплав выщелачивают 10% H_2SO_4 , содержащей перекись водорода, а несплавившийся остаток отфильтровывают. Раствор доводят до 100 мл 10% H_2SO_4 и определяют его титр, как указано выше. Вместо сплавления можно применить растворение двуокиси титана в смеси плавиковой и серной кислот с многократным выпариванием, как указано для K_2TiF_6 . Так же растворяют навеску, если исходят из сульфата титана.

Если анализируемый раствор содержит фосфорную кислоту, щавелевую кислоту или значительное количество солей щелочных металлов, при разбавлении стандартного раствора к нему добавляют те же количества солей или кислот, которые содержатся в растворе пробы.

3. ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА

Как указывалось выше, весовой метод определения титана применяют почти исключительно при полных анализах минералов, когда взвешивают осадки, отделяемые по ходу анализа.

Титан всегда определяют в виде двуокиси, получаемой прокаливанием осадков, выделенных аммиаком, танином или купферомом. Прокаливание лучше вести в фарфоровых или кварцевых тиглях, так как в платиновых тиглях двуокись титана может частично восстановиться (осадок сереет).

Если прокаленный осадок от аммиака велик, следует обработать его, для очистки от адсорбированных солей, несколькими миллилитрами разбавленной азотной кислоты при слабом нагревании в течение 15—20 мин., затем добавить аммиак до запаха, отфильтровать и снова прокалить в том же тигле.

VI. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ ТИТАНОВЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД

При достаточном количестве материала лучше сначала определить из отдельной навески общее содержание железа и титан; это позволит ориентироваться в последующем выборе метода анализа.

¹ При 105—110° K_2TiF_6 теряет кристаллизационную воду.

Рутил и другие окислы титана

Эти минералы разлагают сплавлением с пиросульфатом калия, так как действительно кислот рутил поддается с большим трудом. Сплав растворяют в 5% H_2SO_4 , содержащей перекись водорода, или в винной кислоте и отделяют кремнезем и другие примеси; если остаток значителен, сплавление повторяют. Техника сплавления и растворения сплава описана в разделе «Ниобий и тантал».

Растворение сплава в серной кислоте в присутствии перекиси водорода описано на стр. 657.

При высоком содержании титана можно сначала выделить большую часть его гидролитическим путем. Для этого раствор нейтрализуют аммиаком, пока окраска не начнет бледнеть, добавляют 10 мл 3% H_2O_2 , разбавляют водой до 500—600 мл и оставляют на горячей водяной бане. По мере разрушения перекиси водорода титановая кислота постепенно выпадает в осадок. Отделение при этом происходит неполное, но осадок получается легко фильтрующийся и более свободный от примесей. Если железа в пробе относительно много, лучше испытать осадок на его содержание сульфидом аммония в виннокислом растворе; обычно этот осадок железа почти не содержит. Остаток титана доосаждают аммиаком вместе с железом, алюминием и пр. Осадок переосаждают, прокаливают и взвешивают. В фильтрате определяют обычными методами кальций и магний.

Прокаленный осадок переводят в раствор сплавлением с пиросульфатом калия или нагреванием с плавиковой и серной кислотами и выделяют железо сульфидом аммония в виннокислом растворе, а титан — купферомом. В фильтрате от купферового осадка определяют алюминий. Выполнение всех операций разложения, осаждения сульфидом аммония, купферомом и т. д. описано в разделе «Ниобий и тантал».

Растворение сплава в винной кислоте применяют в том случае, если в начале анализа нужно отделить железо. Для этого сплав растворяют в винной кислоте и после отделения кремнезема осаждают железо сульфидом аммония. Титан (вместе с ниобием, танталом, цирконием) выделяют из фильтрата купферомом. Метод описан в разделе «Ниобий и тантал» (стр. 663).

В тех случаях, когда железо и титан определены из отдельных навесок, в купферовом осадке определяют только ниобий, тантал и цирконий (если спектральный анализ показал их присутствие).

Следует иметь в виду, что рутил нередко содержит олово. Олово выделяют в виннокислом растворе вместе с кремнеземом (стр. 659).

Титанистые железняки и титаномагнетиты

Титанистые железняки большей частью содержат хром и ванадий. В этих случаях навеску разлагают сплавлением с содой и селитрой в платиновом тигле или с едким натром и перекисью натрия

в никелевом тигле. Из этой навески определяют хром, ванадий, железо и титан. Хром и ванадий переходят в водную вытяжку, в которой их определяют колориметрическим методом. Если применялось сплавление с едкой щелочью и перекисью натрия, водную вытяжку перед фильтрованием либо кипятят для разрушения перекиси, либо насыщают углекислым газом (или добавляют карбонат аммония и нагревают), чтобы связать свободную щелочь; в противном случае часть титана переходит в раствор.

Нерастворимый остаток растворяют в серной или соляной кислоте, раствор доводят до определенного объема и делят пополам; в одной половине определяют титан, в другой — железо. Можно вести сплавление с содой и селитрой или с щелочами в железных тиглях; в этом случае железо определяют из отдельной навески.

Навеску для определения кремнезема, алюминия, кальция, магния и др. разлагают нагреванием с серной кислотой и сульфатом калия. Многие титаномагнетиты разлагаются соляной кислотой; в этом случае сплавливают остаток после разложения кислотами. Дальнейший ход анализа такой же, как для рутила. Хром и ванадий осаждают аммиаком вместе с другими элементами.

При сплавлении с содой и селитрой в платиновом тигле все основные компоненты можно определить из одной навески. Для полного перехода алюминия в водную вытяжку сплавление и выщелачивание сплава водой следует повторить. В соединенных вытяжках определяют хром в виде хромата, затем подкисляют раствор и выделяют кремневую кислоту выпариванием; в фильтрате определяют колориметрически ванадий, затем осаждают аммиаком алюминий.

Следует иметь в виду, что ванадий будет количественно осажден с гидроокисью алюминия только в том случае, если содержание последнего превышает содержание ванадия не менее чем в 10 раз; поэтому содержание ванадия в осадке надо определить отдельно и внести поправку в результаты, полученные для алюминия.

Нерастворимый остаток после водной вытяжки переводят в раствор и осаждают железо и титан (тантал, ниобий, цирконий) аммиаком. Если железо определяется из этой же навески, после отделения ниобия и тантала таннином его выделяют сульфидом аммония в виннокислом растворе. В том случае, когда железо определяется из отдельной навески, таннином выделяют ниобий и тантал, а в фильтрате, после разрушения таннина, определяют цирконий феноларсоновым или фосфатным методом. Содержание титана определяют по разности.

Титанаты и титаносиликаты (перовскит, сфен и др.)

Эти минералы нередко содержат небольшие количества ниобия и тантала, редких земель и циркония. Анализ можно проводить по следующей схеме.

Навеску 0,5 г разлагают серной кислотой или смесью серной кислоты и сульфата аммония (стр. 654). Разложенную массу растворяют в 40—50 мл 2—3% H_2O_2 . В присутствии кальция и редких земель растворение идет медленно, но периодическим перемешиванием может быть ускорено. После растворения отстоявшийся прозрачный раствор отфильтровывают. Если нерастворимый остаток велик или в нем имеются неразложившиеся частицы минерала, его еще раз обрабатывают при нагревании небольшим количеством серной кислоты и растворяют в перекиси водорода. Затем нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают 1% H_2SO_4 , содержащей 2—3 мл 30% H_2O_2 в 100 мл раствора, и определяют кремнезем, свинец и барий.

В фильтрате осаждают аммиаком титан, железо, ниобий и тантал, редкие земли и др. Осадок растворяют в соляной кислоте и пересаждают аммиаком. Если осадок полностью не растворяется, на это не следует обращать внимания, так как отделяемые элементы — щелочноземельные металлы и магний — растворяются полностью. Осадок промывают 2% раствором NI_4NO_3 , высушивают, прокаливают в платиновом тигле и взвешивают сумму окислов титана, ниобия, тантала, редких земель, железа и алюминия.

Прежде всего определяют редкие земли. Для этого осадок в тигле смачивают водой, прибавляют 3—5 мл HF, закрывают тигель крышечкой и слабо нагревают до растворения окислов. Осадок фторидов редкоземельных металлов отфильтровывают, промывают разбавленной плавиковой кислотой, переводят в сульфаты, затем в оксалаты (стр. 732) и определяют сумму редких земель и тория.

Фтористоводородный фильтрат выпаривают с серной кислотой и выделяют ниобий и тантал танниновым методом (стр. 669). В танниновом фильтрате осаждают купферомом титан, цирконий и железо. Осадок прокаливают, взвешивают, переводят в виннокислый раствор и отделяют железо сульфидом аммония. В фильтрате снова выделяют титан и цирконий купферомом и определяют цирконий фениларсоновым или фосфатным методом. Содержание титана определяют по разности.

Необходимо отметить, что в танниновом фильтрате от ниобия и тантала железо не вполне количественно осаждается купферомом, возможно за счет частичного восстановления его таннином; оставшиеся небольшие количества железа попадают в осадок алюминия, где их следует учитывать.

В фильтрате после осаждения железа, титана и циркония купферомом осаждают алюминий без разрушения органических веществ или после их разрушения (стр. 667). Лучше выделять алюминий аммиаком после разрушения органических веществ, так как при этом может быть определен марганец, который мог попасть в осадок гидроксидов при первом осаждении аммиаком (это осаждение проводилось в присутствии перекиси водорода).

Кальций, стронций, магний и частично марганец определяют обычными методами в фильтрате после первого осаждения аммиаком; здесь же можно определить и щелочные металлы.

Прокаливание осадка гидроокисей перед выделением редких земель не обязательно. Фториды редких земель можно выделять обработкой осадка гидроокисей плавиковой кислотой. Однако предварительное прокаливание удобно, так как позволяет избежать смыывания объемистого осадка гидроокисей в платиновую чашку; кроме того, взвешивание окислов перед разделением полезно для контроля.

Титаноинобаты и титанаты редкоземельных элементов

Эти минералы анализируют по фторидной или оксалатной схеме, описанной в разделе «Ниобий и тантал».

Титаносодержащие породы с высоким содержанием кремнезема

Кремневую кислоту определяют из отдельной небольшой навески сплавлением с содой, растворением сплава в соляной кислоте и выпариванием (стр. 81). При разбавлении водой остатка после выпаривания добавляют перекись водорода. Если титана много и при отделении кремневой кислоты наблюдается сильный гидролиз, лучше осадок кремневой кислоты, содержащий титан, еще раз сплавить и разложить сплав кислотой. Дальнейший анализ ведется так же, как силикатный. В осадке от аммиака определяют титан объемным или колориметрическим методом.

Определения из отдельных навесок

Закисное железо. Титановые силикаты разлагают плавиковой и серной кислотами, как обычные силикаты (стр. 314). Титанистые железняки разлагают серной кислотой (1:1) в запаянной трубке под давлением (стр. 389), если они не разлагаются плавиковой и серной кислотами. Некоторые минералы с большим содержанием титана не разлагаются и этим методом. В этом случае можно разлагать их сплавлением с кислым фторидом калия в токе углекислого газа.

Эту операцию удобно проводить в той же платиновой колбочке, в которой производится разложение силикатов (стр. 314). Начинать сплавление надо над слабым пламенем, постепенно повышая температуру до темнокрасного каления. Время сплавления указать трудно — оно устанавливается опытом. Важно дать прореагировать кислой соли при невысокой температуре; только после этого можно усилить нагрев. Сплав охлаждают в струе углекислого газа, быстро вливают прокипяченную воду, подкисленную серной кислотой, и дают раствориться, продолжая пропускать углекислый газ, после чего титруют железо перманганатом калия.

Фосфор. Навеску разлагают сплавлением с едкими щелочами или содой, сплав выщелачивают водой. При значительном содержании фосфора сплавление следует повторить.

Если руда разлагается соляной кислотой (титаномагнетиты), нерастворимый в кислоте остаток сплавляют с содой или едкой щелочью, сплав выщелачивают водой и вытяжку присоединяют к основной. При разложении кислотами часть фосфора может остаться в нерастворимом остатке в виде труднорастворимых фосфатов титана.

Дальнейший анализ описан в разделе «Железо и его руды» (стр. 321).

Ванадий. Если содержание ванадия не превышает сотых долей процента, с ним можно не считаться при определении титана объемным или колориметрическим методом. В этих случаях ванадий определяют из отдельной навески.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабко А. К., Волкова А. И. Зав. лаб., № 5, 518 (1952).
2. Горюшина В. Г. Зав. лаб., № 3, 300 (1953).
3. Ляликов В. А., Сакунов В. И., Ткаченко Н. С. Анализ железных и марганцевых руд. Металлургиздат, 1954.
4. Сырокомский В. С. Методы анализа железных и марганцевых руд. Metallurgizdat, 1950.
5. Bischoff F. Z. anal. Chem. **130**, 195 (1950).
6. Winterstein Cr. Z. anal. Chem., **119**, 385 (1940).

ЦИРКОНИЙ И ГАФНИЙ¹

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Название «редкий элемент» удерживается за цирконием лишь по традиции, — правильное было бы называть его рассеянным элементом. Новейшими геохимическими подсчетами доказано, что циркония в земной коре несколько больше, чем меди или свинца. Цирконий очень распространен в качестве второстепенной составной части многих силикатов, но типичные циркониевые минералы, в которых он является главной составной частью, встречаются действительно редко. Из основных циркониевых минералов отметим следующие.

Бадделейт и *бразилит*, по составу представляющие собой почти чистую двуокись циркония. Бразилит содержит часто примесь циркона и других силикатов циркония.

Циркон (минерал, от которого элемент цирконий получил свое название) представляет собой ортосиликат циркония, изоморфный с рутилом, торитом и касситеритом. Встречаются разновидности циркона различного цвета — бесцветные, светлокоричневые, бурые, зеленые и черные. Теоретический состав ортосиликата: 66,99% ZrO_2 и 33,01% SiO_2 . Состав уральских цирконов мало отличается от теоретического; общее содержание в них второстепенных компонентов редко превышает 2—3%.

Малакон и *циртолит* — разновидности циркона, содержащие 2—12% воды и несколько большее количество второстепенных компонентов (TiO_2 , ThO_2 , UO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , MnO и редкие земли).

Эвдиалит $(Na, Ca)_6ZrSi_6O_{17}(O, OH, Cl)_7$ и *эвколит* — разновидности эвдиалита, обогащенная закисью железа. Содержат также стронций, редкоземельные элементы, титан, ниобий. В отличие от других циркониевых минералов легко разлагаются кислотами.

Гафний постоянно сопровождает цирконий и в некоторых циркониевых минералах составляет до $1/5$ от содержания циркония. В уральских цирконах гафний составляет около 2% от содержания циркония. Самостоятельные гафниево-минералы пока не найдены.

¹ При составлении настоящего раздела использована соответствующая глава первого издания, написанная Л. Э. Шарловым.

II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Аммиак, едкие щелочи и сульфид аммония осаждают белые студенистые гидроокиси циркония и гафния, не растворимые в избытке реагента и при кипячении или нагревании легко переходящие в хорошо фильтрующуюся форму. Осажденная при нагревании гидроокись циркония трудно растворима в разбавленных кислотах и довольно легко в концентрированных. При долгом кипячении $Zr(OH)_4$ переходит в так называемую метациркониевую кислоту $ZrO(OH)_2$, близкую по свойствам к метаоловянной кислоте. При осторожном прибавлении щелочи к раствору, содержащему цирконий и гафний, сначала осаждается преимущественно гидроокись циркония. Применяя метод дробного осаждения, можно получить препарат циркония, почти свободный от гафния.

Карбонат аммония осаждает белый осадок основного карбоната циркония (гафния), который легко растворяется в избытке реагента, но выпадает из раствора при кипячении.

Карбонаты щелочных металлов также осаждают основные карбонаты циркония и гафния, растворяющиеся в концентрированных растворах осадителей и мало растворимые в разбавленных (2 н.) растворах. Из таких растворов цирконий можно снова выделить, прибавив горячую воду и аммиак.

Уксуснокислые и янтарнокислые соли циркония и гафния при кипячении гидролизуются, образуя легкофильтрующиеся осадки основных солей. При кипячении растворов солей циркония и гафния с тиосульфатом натрия образуется осадок, состоящий из гидроокиси, смешанной с серой.

Фосфаты осаждают белый осадок фосфата циркония, не растворимый в разбавленных минеральных кислотах. Этой реакцией пользуются для количественного отделения циркония от железа, алюминия, титана; последний удерживают в растворе прибавлением перекиси водорода.

Иодаты в азотнокислом растворе осаждают белый объемистый осадок иодата циркония. Растворимость осадка выше растворимости соответствующего соединения церия. Осаждение в виде иодата с успехом применяется для отделения циркония от алюминия. Иодатный метод предложен также для количественного определения циркония [7].

Фениларсоновая кислота осаждает цирконий и гафний в виде объемистого осадка фениларсенатов даже в присутствии соляной кислоты. Эта реакция очень удобна для отделения циркония и гафния от железа, алюминия, редкоземельных элементов, тория и титана; последний удерживается в растворе перекисью водорода. Серная кислота, если она присутствует в количестве большем чем 10% (по объему), мешает полноте осаждения.

Мышьяковая кислота и ее соли осаждают в солянокислом растворе арсенаты циркония и гафния.

Миндальная и фталевая кислоты и их производные осаждают цирконий из солянокислых растворов. Реакция специфична для циркония и используется для его количественного определения.

Танин из растворов, содержащих оксалаты, осаждает цирконий в нейтральной или слабоаммиачной среде. В солянокислом растворе, при отсутствии серной кислоты, цирконий количественно осаждается танином (стр. 650).

Селенистая кислота осаждает в умереннокислых растворах цирконий и гафний в виде основных селенитов, которые при кипячении в присутствии избытка реактива переходят в кристаллические нейтральные селениты. Подобную реакцию дает также титан, — поэтому его приходится удерживать в растворе перекисью водорода. Симпсон и Шумб [10] разработали на основе реакции взаимодействия селенистой кислоты с цирконием и гафнием способ отделения этих элементов от алюминия, железа, титана и редкоземельных элементов включая торий.

Купферон на холоду осаждает цирконий в сернокислом и солянокислом растворах даже в присутствии винной кислоты, что представляет большое преимущество. Эта реакция дает возможность отделить цирконий и гафний от алюминия, но не от титана, тория и редкоземельных элементов, полностью или частично осаждаемых купфероном в этих же условиях.

Плавиковая кислота лишь из концентрированных растворов солей циркония и гафния осаждает объемистый осадок, растворимый в избытке осадителя (и в растворах фторидов). Обработка плавиковой кислотой представляет основной метод отделения редкоземельных элементов и тория от циркония и гафния, остающихся в растворе.

Щавелевая кислота и оксалат аммония осаждают цирконий в солянокислом и азотнокислом растворах. Осадок растворим в избытке осадителя. В сернокислых растворах выпадения оксалата циркония не происходит, так как в этих растворах цирконий образует прочный комплексный анион $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$.

Сульфат калия, прибавленный в виде концентрированного раствора, постепенно осаждает на холоду цирконий в виде двойной соли циркония и калия, не растворимой в насыщенном растворе сульфата калия и растворимой в горячей разбавленной соляной кислоте. Соответствующие соли натрия и аммония растворимы.

Перекись водорода (30%) осаждает из слабокислого раствора сульфата циркония объемистый осадок гидрата перекиси, отвечающий эмпирической формуле $Zr_2O_5 \cdot 4H_2O$; при взаимодействии с соляной кислотой этот осадок выделяет хлор.

Гидрат перекиси циркония обладает кислотными свойствами и образует соли щелочных металлов. Растворы этих солей на холоду довольно устойчивы; поэтому перекись водорода препятствует осаждению циркония и гафния щелочами. Если такое осаждение необходимо произвести из раствора, содержащего перекись (например из раствора, образующегося при обработке водой щелочного

сплава, содержащего перекись натрия), его необходимо прокипятить для разрушения перекиси.

Соляная кислота может быть использована для открытия циркония следующим образом. Цирконий осаждают на холоду аммиаком, осадок отфильтровывают, растворяют в соляной кислоте, раствор выпаривают почти досуха и прибавляют к нему по каплям концентрированную соляную кислоту. При этом выпадают характерные тонкие шелковистые иглы хлористого цирконила $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

Нерастворимость хлористого цирконила $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в концентрированной соляной кислоте может быть использована также для удаления главной массы циркония при полных анализах минералов, богатых цирконием.

Солянокислые растворы циркония оставляют на куркумовой бумаге (после выпаривания на водяной бане) коричневое пятно. Титан дает такую же реакцию.

По своему отношению к реагентам соединения гафния чрезвычайно близки к соответствующим соединениям циркония. В настоящее время не существует ни одной четкой аналитической реакции, позволяющей отделить эти элементы друг от друга. Описываемые в литературе аналитические реакции для циркония полностью относятся и к гафнию. Промажные препараты циркониевых солей обычно содержат несколько процентов гафния.

Гафний может быть отделен от циркония дробной кристаллизацией фтороцирконата и фторогафниата калия (гафний концентрируется в маточных растворах) или дробным осаждением фосфатов и арсенатов. Растворимость фосфатов и арсенатов гафния меньше, чем растворимость соответствующих солей циркония [37].

В последнее время разрабатываются методы разделения циркония и гафния, основанные на применении органических реагентов в неводных растворах или на использовании реакций ионного обмена [3, 5, 29]. Содержание гафния может быть также определено методами количественного рентгеноспектрального анализа.

Большая разница в атомных весах циркония и гафния может быть использована для приближенной оценки содержания гафния в циркониевых минералах. Для этого определяется отношение веса прокаленной окиси либо к весу соответствующего ей количества сульфата или селенита [37], либо к весу соли бромовиндальной кислоты [3, 29].

III МЕТОДЫ ПЕРЕВЕДЕНИЯ В РАСТВОР ЦИРКОНИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ И ПОРОД, СОДЕРЖАЩИХ ЦИРКОНИЙ

При разложении пород, содержащих цирконий, необходимо учитывать трудную растворимость фосфата циркония. Если порода содержит фосфаты, цирконий оказывается в нерастворимых остатках. В таких случаях обычно переводят фосфаты в водную вытяжку сплава со щелочами или карбонатами щелочных металлов.

Разложение кислотами. Соляная кислота разлагает эдналит и эвколит; большинство минералов циркония при этом не разлагается или разлагается неполностью. При выпаривании солянокислых растворов значительное количество циркония может попасть в осадок кремневой кислоты вследствие гидролиза. Поэтому, как правило, соляная кислота может применяться только для предварительной обработки руд и минералов (например при анализе пород и руд, богатых железом).

Серная кислота разлагает многие цирколиты и малаконы. Более эффективно протекает серноокислотное разложение с добавкой сульфата аммония (ход разложения описан в разделе «Ниобий и тантал»). Безводный циркон при этом не разлагается.

Разложение смесью плавиковой и серной кислот является основным методом перевода в раствор пород, содержащих цирконий. Однако безводный циркон при этом разлагается не полностью и нерастворимые остатки приходится затем сплавлять с бурой, щелочами или с бифторидом калия.

Сплавление с содой. Сплавление с содой или карбонатом калия-натрия разлагает большинство циркониевых минералов. Следует заметить, что для безводного циркона при этом требуется очень тонкое измельчение и длительное сплавление. Сплав выщелачивают водой, водную вытяжку отфильтровывают и промывают остаток слабым раствором соды. Фильтр с осадком озоляют и сплавляют с пиросульфатом калия. Сплав растворяют в соляной или серной кислоте. Если при этом обнаруживаются неразложившиеся частицы породы, остаток отфильтровывают, озоляют и повторяют сплавление с содой, выщелачивание водой и сплавление нерастворимого остатка с пиросульфатом калия.

Сплавление с бурой. Сплавление с бурой представляет вполне надежный метод для перевода в раствор труднорастворимых циркониевых минералов. Неудобство этого метода заключается в необходимости последующего удаления бора, если имеется в виду определение алюминия, кальция и магния.

Сплавление производят следующим образом. В платиновом тигле предварительно сплавляют 4 г буры и наклонением тигля дают сплаву растечься по стенкам так, чтобы они оказались покрытыми сплавленной бурой. В подготовленный таким образом тигель вводят навеску мелкоизмельченной цирконового руды и накачивают на сильной горелке в течение 30 мин. и более. Сплав необходимо перемешивать, для чего в тигель помещают изогнутый кусок толстой платиновой проволоки. Если не производить перемешивания, то сплавление будет продолжаться очень долго, так как сплав имеет слишком густую консистенцию. Сплавление можно считать окончательным, если сплав получился вполне прозрачным и на дне тигля не видно несплавившихся частиц минерала.

Остывший сплав растворяют в 150 мл теплой HCl (1:5), прибавляют 20 мл H₂SO₄ (1:1) и выпаривают до появления паров

серной кислоты. Затем разбавляют водой и отфильтровывают кремневую кислоту, которую промывают горячей водой. Дальнейшая обработка описана на стр. 769.

Если в этой же навеске требуется определить кремнезем, алюминий, магний и кальций, необходимо удалить бор в виде борнометилового эфира. В этом случае удобнее разложение навески производить едкими щелочами и перекисью натрия.

Сплавление с едким натром или едким кали и перекисью натрия. Этот метод вполне надежен для трудноразложимых руд. В никелевом, серебряном или железном тигле сплавляют до прекращения разбрызгивания 3 г NaOH или 4,5 г KOH. К остывшему сплаву прибавляют тонконстертую навеску руды (1 г) и сплавляют при темно-красном калении до прекращения вскипания. Затем нагревание прекращают, прибавляют 1 г Na_2O_2 и продолжают сплавление до прекращения выделения кислорода.

Если в дальнейшем предполагается разложение сплава кислотами, сплавление продолжают еще минут 15, после чего сплаву дают остыть и заливают водой. Если же предполагают сделать водную вытяжку сплава и желают достигнуть более полного перехода в раствор кремнезема и алюминия (ниобия и тантала), к концу сплавления прибавляют новую порцию (приблизительно 1 г) Na_2O_2 и тотчас прекращают нагревание, чтобы не дать перекиси разложиться.

Водную вытяжку сплава необходимо прокипятить, так как иначе в раствор могут перейти заметные количества циркония.

Сплавление с бифторидом калия. Этот метод приводит к полному разложению циркона, если поступать следующим образом. В большом платиновом тигле или маленькой платиновой чашечке смешивают навеску циркона с 4-кратным количеством бифторида калия. Смесь покрывают крышкой, нагревают на малом пламени на асбестовой сетке до перехода кислого фторида калия в средний, что заметно по затвердеванию смеси. Разложение при слабом нагревании продолжают час или более, после чего затвердевший сплав переносят на горелку или в муфель и постепенно усиливают нагревание, доводя до светлокрасного каления; при этой температуре сплавление продолжают не более получаса. Не следует без надобности затягивать сплавление при высокой температуре, так как сплав при этом может «вылезти» на наружные стенки тигля.

Необходимым условием полноты разложения является продолжительность первой стадии сплавления (нагревание на асбестовой сетке), которое на небольшом огне может проходить без надзора. Если бифторид калия слишком быстро перейдет в средний фторид, то и продолжительное сплавление при высокой температуре не приведет к цели; в таких случаях следует затвердевший сплав охладить и добавить плавиковую кислоту.

По окончании сплавления сплав заливают серной кислотой (1 : 2) и выпаривают до полного удаления фтора.

IV. МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

В ходе силикатного анализа цирконий, вследствие гидролиза его солей, частично попадает в осадок кремневой кислоты. Если в породе присутствуют фосфаты, с кремневой кислотой остается большая часть циркония. Из остатка после удаления кремневой кислоты цирконий может быть переведен в раствор сплавлением с пиросульфатом калия или натрия. В присутствии фосфатов сплавление производят с содой, сплав выщелачивают водой для удаления фосфат-иона и остаток после водной вытяжки переводят в раствор сплавлением с пиросульфатом калия или натрия.

Соли циркония менее подвержены гидролизу в сернокислых растворах вследствие образования устойчивой цирконил-серной кислоты; поэтому для более полного отделения циркония от кремневой кислоты лучше применять выпаривание раствора с серной кислотой, а не с соляной.

При осаждении полуторных окислов аммиаком, ацетатным гидролизом или пиридином цирконий количественно осаждается вместе с ними и может быть принят за алюминий.

При сплавлении с содой или едкими щелочами цирконий количественно остается в нерастворимом остатке после водной вытяжки, если раствор не содержит перекиси водорода.

1. ОТДЕЛЕНИЕ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Тяжелые металлы осаждают сероводородом в кислом растворе в присутствии винной кислоты, препятствующей соосаждению циркония.

Железо может быть отделено осаждением сульфидом аммония в виннокислом растворе или электролизом с ртутным катодом.

От титана, ниобия и тантала цирконий можно отделить осаждением этих элементов таннином. Основная масса ниобия и тантала может быть также отделена сплавлением с карбонатом калия и извлечением сплава водой.

Все перечисленные методы описаны в разделе «Ниобий и тантал».

2. ВЫДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Для выделения циркония и гафния чаще всего применяют следующие методы: 1) осаждение купферомом (совместно с титаном, ниобием, танталом и др.); 2) осаждение фениларсоновой или мышьяковой кислотами; 3) осаждение в виде фосфата.

Перспективными являются также методы, основанные на выделении циркония в виде солей органических кислот (миндальной, фталевской, фумаровой и их производных) [2, 11, 29]. Эти методы спе-

цифичны для циркония. Ниже мы приводим проверенный и уточненный А. А. Астаниной и Э. А. Остроумовым [2] метод осаждения циркония миндальной кислотой.

При выборе метода отделения и определения циркония приходится руководствоваться составом породы и содержанием циркония.

Купфероновый метод применяется преимущественно для группового отделения при полных анализах. Если требуется только определение циркония, выгоднее применять другие методы.

Арсенатный и фениларсоновый методы имеют преимущество перед фосфатным в отношении скорости выполнения, в особенности при высоких содержаниях циркония, так как весовой формой является двуокись циркония. Взвешивание в виде фосфата неприменно для больших количеств циркония ввиду не вполне постоянного состава осадка. Фосфатный метод выгоден при содержании циркония в долях процента ввиду большего веса осадка.¹

Фосфатный метод следует применять при значительном содержании ниобия и тантала, так как осаждение в этом случае идет без нагревания, и указанные элементы отделяются лучше.

Преимуществом осаждения циркония в виде соли миндальной кислоты является возможность непосредственного взвешивания высушенного осадка, имеющего высокий молекулярный вес.

Метод отделения циркония селенистой кислотой в виде основных селенитов [1, 9, 37] нами не приводится ввиду его большой длительности, а также дефицитности и дороговизны реагента.

Осаждение купфероном

Разложение породы может быть выполнено обработкой смесью плавиковой и серной кислот, а также сплавлением с содой или с бурой. Последние два метода следует предпочесть для циркона и труднорастворяемых руд.

Разложение навески кислотами. В отсутствие фосфатов навеску руды 0,5—2 г обрабатывают в платиновой чашке на водяной бане или плитке 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 10—12 мл HF. Раствор нагревают до выделения густых паров серной кислоты, после чего охлаждают его, обмывают стенки чашки водой и вновь упаривают для полного удаления фтора. По охлаждении разбавляют водой и нагревают. Если при этом получается нерастворимый остаток, его отфильтровывают, промывают горячей водой, прокалывают и сплавляют с 1 г $K_2S_2O_7$. Затем сплав растворяют в 10% H_2SO_4 и присоединяют раствор к основному фильтрату.

Разложение навески сплавлением с содой. Если порода содержит фосфаты, навеску сплавляют с содой или карбонатом калия (последний следует предпочесть в присутствии ниобия и тантала), сплав выщелачивают водой, отфильтровывают остаток и промывают его

¹ При малых содержаниях циркония (сотые доли процента) следует предпочесть фениларсоновый метод ввиду его большей чувствительности.

2% раствором Na_2CO_3 . Вытяжку отбрасывают, остаток растворяют в 10% H_2SO_4 , выпаривают до появления паров серной кислоты, по охлаждении разбавляют водой и отфильтровывают кремневую кислоту. Осадок озоляют и удаляют кремнезем выпариванием с плавиковой и серной кислотами. Остаток сплавляют с пиросульфатом калия, растворяют сплав в 10% H_2SO_4 и присоединяют раствор к основному фильтрату.

Разложение навески сплавлением с бурой. Навеску 0,3—2 г сплавляют с бурой, как указано на стр. 765. Сплав растворяют в 100 мл H_2SO_4 (1 : 1), выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, разбавляют водой до 100 мл, отфильтровывают кремневую кислоту, промывают ее и сохраняют для последующей обработки.

Фильтрат и промывные воды оставляют стоять на ночь. Если выделится осадок фосфата циркония (в породах, содержащих фосфаты), его отфильтровывают и сохраняют для последующей обработки.

Фильтрат обрабатывают аммиаком с добавкой хлорида аммония, нагревают до коагуляции осадка, фильтруют, растворяют (хотя бы неполностью) в кислоте и повторяют осаждение. Фильтраты отбрасывают, пересаженный осадок снова растворяют в 100 мл горячей H_2SO_4 , отфильтровывают от нерастворимого остатка и промывают.

Полученные осадки (загрязненную кремневую кислоту, остаток после растворения гидроокисей, осажденных аммиаком, осадок фосфатов) озоляют в платиновом тигле, смачивают остаток водой, прибавляют 1 мл H_2SO_4 (1 : 1), 5 мл HF и выпаривают до полного удаления серной кислоты. Затем сплавляют с небольшим количеством соды, выщелачивают сплав водой, остаток сплавляют с пиросульфатом калия, растворяют и присоединяют к основному раствору.

Осаждение купфером. В полученном тем или иным способом растворе осаждают сероводородом тяжелые металлы и следы платины, затем сульфидом аммония в присутствии винной кислоты выделяют железо. Ход анализа описан в разделе «Ниобий и тантал».

К фильтрату, содержащему цирконий, добавляют серную кислоту до концентрации 10% (по объему) и осаждают цирконий свежеприготовленным 6% водным раствором купферона (осаждение и обработка осадка — см. «Ниобий и тантал»).

Прокаленный и взвешенный осадок сплавляют с пиросульфатом калия, сплав растворяют в серной кислоте (1 : 10) и разбавляют раствор до определенного объема. В аликвотной части раствора определяют титан объемным или колориметрическим методом.

Для выделения редкоземельных элементов и тория, частично также осаждаемых купфером, сернокислый раствор обрабатывают аммиаком, осадок смывают в небольшую платиновую чашку, выпаривают почти досуха с плавиковой кислотой и разбавляют 5% HF.

Если полученный раствор прозрачен, это указывает на отсутствие редкоземельных элементов; если раствор мутный, его фильтруют через маленький фильтр (платиновая, каучуковая или парафинированная воронка) и осадок промывают 1% HF. Затем осадок смывают обратно в чашку (или, если он мал, сжигают вместе с фильтром), фильтр смачивают несколькими каплями концентрированной серной кислоты и озоляют; золу сыпают в ту же чашку и выпаривают досуха с небольшим количеством серной кислоты. Остаток растворяют в соляной кислоте, выпаривают досуха, смачивают каплей соляной кислоты и обрабатывают 5—10 мл 5% кипящей щавелевой кислоты. После отстаивания осадка его фильтруют, промывают не более чем 20 мл 5% щавелевой кислоты, озоляют и взвешивают сумму редких земель. Вес двуокиси титана и редких земель вычитают из веса двуокиси циркония.

Определение циркония в присутствии ниобия и тантала описано в разделе «Ниобий и тантал».

Осаждение фениларсоновой кислотой [1, 8]

Фениларсоновая (фенилмышьяковая) кислота в сильноокислом растворе может служить для отделения циркония и гафния от большинства сопутствующих элементов. Определению мешают олово (IV), титан, ниобий, тантал, церий (IV); влияние четырех последних элементов устраняется добавлением перекиси водорода. Торий также осаждается фениларсоновой кислотой, но осадок растворяется в минеральных кислотах.

При высоком содержании ниобия и тантала метод непригоден; основную массу ниобия и тантала отделяют сплавлением с поташом и выщелачиванием сплава водой. Можно также определить содержание тантала и ниобия в осадке двуокиси циркония и ввести соответствующую поправку.

Установлено, что осаждение циркония происходит количественно даже при концентрации соляной кислоты до 50% (по объему); концентрация серной кислоты выше 10% (по объему) мешает количественному осаждению циркония.

Из анионов мешает только фтор-ион, образующий прочный комплекс с цирконием.

В присутствии тория и титана и при большом содержании трехвалентного железа осадок приходится переосаждать. Ниже мы приводим ход анализа именно в таком сложном случае, когда в растворе содержатся торий и большие количества железа.

Навеска переводится в раствор одним из методов, описанных выше; конечное растворение осадков лучше проводить в соляной кислоте.

Ход анализа. Подготовленный раствор разбавляют до 200—300 мл, добавляют соляную кислоту до концентрации 10% (по объему), 30—35 мл 3% раствора H_2O_2 (не содержащей фосфатов) и оса-

ждают 10—30 мл 10% раствора фениларсоновой кислоты.¹ Раствор быстро доводят до кипения и кипятят в течение 1—2 мин. Не следует опасаться того, что окраска перекисного соединения титана при этом бледнеет или исчезает. По охлаждении раствор фильтруют (фильтр «синяя лента») и промывают осадок 1% HCl, содержащей 0,1% фениларсоновой кислоты.

Осадок вместе с фильтром переносят в стакан, прибавляют 10—20 мл H_2SO_4 (1:1), 20 мл 3% раствора H_2O_2 , 5—10 мл HCl (1:1) и нагревают до растворения примесей. Затем раствор разбавляют до 100—200 мл (прозрачный раствор при этом не получается) и осаждают 5—10 мл 10% раствора фениларсоновой кислоты, как в первый раз.

В присутствии тяжелых металлов (олово) осадок, полученный при первом осаждении циркония и гафния, озоляют, сплавляют с 1—2 г $K_2S_2O_7$, растворяют сплав в 50 мл 10% винной кислоты, насыщают раствор сероводородом и фильтруют.

В фильтрате удаляют кипячением сероводород, добавляют соляную кислоту и переосаждают цирконий, как указано выше.

При малой концентрации фениларсоновой кислоты осадок образуется медленно и плохо фильтруется. Если нет уверенности в достаточном избытке осадителя, лучше оставить осадок на ночь.

Осадок высушивают и осторожно озоляют в фарфоровом тигле (под тягой). Для создания в тигле восстановительной атмосферы рекомендуется осадок после обугливания фильтра нагревать сначала под крышкой. После выгорания угля осадок прокаливают при 1000° до постоянного веса.

При очень малых количествах циркония осаждение производят фениларсоновой кислотой из объема не более 25—30 мл; объем раствора осадителя должен быть не менее 5—6 мл. Осадок оставляют стоять на ночь.

Осаждение в виде арсената [9, 37]

Цирконий количественно осаждается двузамещенным арсенатом аммония из растворов 2,5 н. HCl или 3,75 н. HNO_3 . В присутствии тория, церия и титана требуется переосаждение осадка. Ниобий и тантал отделяются до осаждения циркония сплавлением с карбонатом калия и извлечением сплава водой. Фосфаты также удаляются при этой операции. Для получения осадка, свободного от примесей, рекомендуется сначала осаждать основную массу циркония постепенным прибавлением разбавленного раствора арсената аммония, а затем уже добавлять более концентрированный раствор осадителя.

Ход анализа. В пробе не должно содержаться более 0,1 г ZrO_2 . В присутствии ниобия, тантала и фосфора руду или осадок,

¹ 10% раствор фениларсоновой кислоты в соляной кислоте (1:1).

выделенный аммиаком, купфероном или другим методом, сплавляют с карбонатом калия, сплав выщелачивают водой, остаток отфильтровывают, промывают, озоляют и сплавляют с бисульфатом калия. Сплав растворяют в соляной кислоте и раствор осаждают аммиаком. В отсутствие ниобия, тантала и фосфора операции сплавления выпускают.

Осадок от аммиака растворяют в стакане в 82 мл конц. HCl ¹ и 100 мл воды. Холодный раствор разбавляют водой до 360 мл, перемешивают и по каплям добавляют 50 мл 1% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$. Затем жидкость нагревают до кипения и добавляют из бюретки 15 мл 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$. Раствор фильтруют горячим и обмывают стакан 1 н. раствором HCl . Осадок промывают и смывают обратно в стакан горячей водой. Раствор с осадком выпаривают на водяной бане до пастообразного состояния и обрабатывают 82 мл конц. HCl , наливая ее через фильтр, с которого смывают осадок. После этого фильтр промывают 100 мл воды; промывные воды сохраняют отдельно.

Осадок растворяют кипячением с кислотой в течение 5 мин., после чего добавляют промывные воды. Раствор разбавляют до 360 мл, дают охладиться и снова осаждают сначала на холоду разбавленным раствором, затем при нагревании 10 мл конц. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$. Осадок отфильтровывают через двойной фильтр и промывают 1 н. раствором HCl , а затем горячей водой, переносят во взвешенный фарфоровый тигель, озоляют и прокаливают под тягой в тех же условиях, как осадок фениларсената. Далее взвешивают $(\text{Zr, Hf})\text{O}_2$. Осадок следует испытать на присутствие титана.

Метод дает хорошие результаты при содержании в пробе не менее 1—2 мг ZrO_2 .

Осаждение в виде фосфата

К сернокислому раствору, содержащему 10% свободной H_2SO_4 , прибавляют 2 мл 30% раствора H_2O_2 (или соответственное количество более разбавленного раствора) и свежеприготовленный 10% раствор двузамещенного фосфата натрия или аммония. При малом содержании циркония (2 мг и меньше) прибавляют 100-кратный избыток реактива; при более высоком содержании циркония достаточен 10-кратный избыток. Осаждение проводят из объема 25 мл при содержании в растворе 0,5 мг Zr и из объема 200 мл при содержании 100 мг Zr .

Раствор с осадком оставляют на сутки или (при очень малом содержании циркония) на двое суток. Осадок отфильтровывают, промывают 2—3 раза 0,5% H_2SO_4 , высушивают, прокаливают и сплавляют с 2—3 г Na_2CO_3 . Сплав выщелачивают водой, а остаток, содержащий цирконий и загрязненный примесями, отфильтровывают, промывают 2% раствором Na_2CO_3 и снова осаждают фосфа-

¹ Количество кислоты рассчитано для получения 2,5 н. раствора.

том. Полученный осадок отфильтровывают, промывают холодным 5% раствором NH_4NO_3 , очень осторожно обугливают фильтр (чтобы избежать растрескивания осадка) и нагревают до сгорания угля, после чего сильно прокаливают и взвешивают ZrP_2O_7 . Для перевода в ZrO_2 вес осадка умножают на эмпирический множитель 0,518.¹

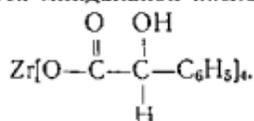
Выделение и взвешивание циркония в виде пирофосфата применяют только в тех случаях, когда содержание циркония не превышает 1%. При более высоком содержании циркония осадок пирофосфата переводят в двуокись циркония кипячением со щелочью или сплавлением с содой.

По первому варианту осадок пирофосфата циркония кипятят с 5% раствором NaOH , остаток отфильтровывают, промывают 2% раствором щелочи и растворяют в разбавленной соляной кислоте. Если остается нерастворимый остаток, его отфильтровывают и вновь подвергают той же обработке. При всей простоте этого метода им следует пользоваться с большой осторожностью, так как гидроокись циркония при обработке едким натром иногда дает коллоидные растворы и таким образом может частично перейти в фильтрат.

По другому варианту прокаленный осадок сплавляют с содой, сплав выщелачивают водой, фильтруют, промывают остаток 1% раствором Na_2CO_3 , затем водой, озоляют и сплавляют с пиросульфатом калия. Полученный сплав растворяют в разбавленной серной кислоте, осаждают цирконий аммиаком, фильтруют, промывают осадок горячим 2% раствором NH_4NO_3 , прокаливают и взвешивают двуокись циркония. Получающаяся двуокись циркония загрязнена фосфатом и солями щелочных металлов; поэтому необходимо повторить операцию сплавления с последующим выделением двуокиси циркония обработкой аммиаком.

Осаждение миндальной кислотой

Цирконий осаждается миндальной кислотой в виде соли состава



Осадок может быть высушен и взвешен или прокален до двуокиси циркония.

По данным А. А. Асташиной и Э. А. Остроумова [2], определению не мешают железо, алюминий, хром, титан, ванадий, редкоземельные элементы и молибден. В переосаждении осадка нет необходи-

¹ Эмпирический множитель вводится ввиду непостоянства состава осадка пирофосфата циркония.

мости. Вольфрам, тантал и ниобий, мешающие определению, можно связать в комплексе винной или лимонной кислотой. Однако, по опыту тех же авторов, при содержании в 100 мл анализируемого раствора 0,200 г ZrO_2 5 г винной или лимонной кислоты оказывается недостаточно для удержания в растворе 0,10 г WO_3 , 0,0250 г Ta_2O_5 и 0,0250 г Nb_2O_5 . При увеличении количества винной или лимонной кислоты до 10 г наблюдается замедление осаждения циркония.

Ход анализа. Солянокислый раствор после выделения кремневой кислоты упаривают до 20—25 мл и добавляют концентрированную соляную кислоту с таким расчетом, чтобы ее содержание в конечном объеме после осаждения циркония составляло 20%. Затем приливают 50 мл 16% раствора миндальной кислоты и разбавляют водой примерно до 100 мл. Раствор нагревают на водяной бане до 85° и продолжают нагревание в течение 20—25 мин., изредка помешивая его.

Миндальнокислый цирконий осаждается в виде белого, хорошо коагулирующего осадка. Для лучшего отстаивания раствору с осадком дают охладиться,¹ затем фильтруют через взвешенный стеклянный тигель с пористым дном (при отсасывании) и промывают осадок 2% раствором HCl, содержащим 5% миндальной кислоты, а затем 2—3 раза небольшими объемами этилового спирта для удаления избытка миндальной кислоты. Осадок высушивают при 110—120° и взвешивают.

Переводный множитель на ZrO_2 — 0,1772.

При содержании циркония выше 0,0250 г проще отфильтровать осадок через обыкновенный фильтр, прокалить при 1100° и взвесить ZrO_2 .

Из фильтратов можно регенерировать миндальную кислоту. Для этого ее извлекают из солянокислого раствора эфиром; эфир отгоняют и оставшуюся миндальную кислоту очищают перекристаллизацией из бензола.

Колориметрическое определение циркония

Для колориметрического определения циркония предложен ряд органических красителей; при этом ни одна из реакций не является вполне специфичной. Наиболее подходящими реактивами для определения циркония являются ализарин-сульфонат натрия (ализариновый красный) и арсеназо (арсонохромотроп).

Реакции циркония с этими красителями основаны на образовании интенсивно окрашенных внутрикислотных соединений, не растворимых в воде. Соединение циркония с арсеназо окрашено в фиолетовый цвет, тогда как сам реактив имеет красную окраску. С ализариновым красным получается соединение красного цвета, в то время как при холостом опыте раствор окрашен в желтый цвет.

¹ При малом содержании циркония (менее 1 мкг) осаждение наступает не сразу, особенно в присутствии других элементов. В таких случаях раствор лучше оставить при комнатной температуре на несколько дней.

Методы определения циркония с применением ализаринового красного и арсеназо разработаны Н. С. Полуэктовым и Л. И. Кононенко [6] и В. И. Кузнецовым с сотрудниками [4].

Реакция циркония с указанными красителями неспецифична, но, в отличие от комплексов с другими металлами, комплексы циркония и гафния устойчивы в довольно кислых растворах.

Определению мешает ряд анионов (F^- , SO_4^{2-} , органические оксикислоты), уничтожающих или ослабляющих окраску. Из металлов наиболее сильно влияющие тория; железо не мешает, если оно восстановлено до двувалентного. Если проводить определение в 1 н. растворе соляной кислоты, небольшие количества титана и ниобия не мешают. По данным Н. С. Полуэктова [6], трилон Б в определенных условиях связывает цирконий в растворимый бесцветный комплекс, не изменяя окраски соединений других металлов. Поэтому устранение их влияния достигается тем, что раствором для сравнения при фотоколориметрическом определении циркония служит тот же раствор, но с добавкой трилона Б. В этих условиях более специфичен ализариновый метод.

При более высоком содержании мешающих элементов цирконий предварительно выделяют феноларсоновой кислотой из 1 н. по соляной кислоте раствора. Для отделения циркония от мышьяковых соединений осадок обрабатывают аммиаком. Цирконий, частично перешедший при этой обработке в раствор, выделяют осаждением с гидроокисью алюминия. Осадок гидроокиси циркония растворяют в соляной кислоте, а фильтр дополнительно обрабатывают щавелевой кислотой, переводящей цирконий в комплексный анион, не адсорбируемый фильтром.

Ход анализа без выделения циркония [6]. Навеску руды 100 мг помещают в платиновую чашку, в которой предварительно сплавлено 2 г буры, и сплавляют в муфеле при $900-1000^\circ$ в течение 30 мин. После этого чашку вынимают, прибавляют 3,5 г Na_2CO_3 и снова сплавляют до получения жидкого сплава. После этого чашку охлаждают, вращая ее так, чтобы сплав застыл тонким слоем.

Сплав выщелачивают водой при нагревании, переносят раствор с осадком в стакан, нагревают его до кипения, а затем охлаждают. Осадок отфильтровывают и промывают 5—6 раз 2% раствором $NaCl$. Развернув фильтр, смывают с него осадок обратно в стакан небольшим количеством воды и промывают фильтр 12,5 мл 5 н. HCl (точно отмеренными пипеткой), а затем водой. Объем раствора должен быть не более 40 мл. Стакан покрывают стеклом и нагревают до растворения осадка. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Цирконий колориметрируют с арсеназо или с ализариновым красным.

Колориметрирование с арсеназо. В две пробирки отмеряют по 2 мл анализируемого раствора, приливают по 0,5 мл

раствора гидроксилamina гидрохлорида и нагревают до кипения на горелке (или погружают в кипящую водяную баню на 1—2 мин.) для восстановления трехвалентного железа.

После охлаждения в одну пробирку добавляют 1 мл 0,05 м. водного раствора трилона Б и 5,0 мл воды, в другую — 6,0 мл воды и перемешивают. Затем в обе пробирки приливают по 1,5 мл рабочего раствора реактива (реактив 4). Через 2—3 мин. измеряют экстинкцию раствора по сравнению с тем же раствором, но содержащим трилон Б, как это принято для построения калибровочной кривой. Толщина кюветы 20 мм.

По калибровочной кривой определяют содержание циркония в микрограммах. Процентное содержание вычисляют по формуле

$$\% \text{ZrO}_2 = \frac{AV100}{V_1 1000a}$$

A — количество двуокси циркония, γ ;

V — общий объем раствора (50 мл);

V_1 — объем аликвотной части раствора (2 мл);

1000 — множитель для перевода микрограммов в граммы;

a — навеска (100 мг).

При указанных соотношениях $\% \text{ZrO}_2 = \frac{A \cdot 100}{2 \cdot 1000 \cdot 100} = 0,025 \cdot A$.

Колориметрирование с ализариновым красным. В две мерные колбы емкостью 50 мл вносят по 10 мл анализируемого раствора, добавляют по 2 мл 25% раствора хлорида гидроксилamina, нагревают на кипящей водяной бане в течение 2—3 мин., охлаждают и прибавляют по 2,5 мл 5 н. раствора HCl. В одну из колб приливают 1 мл 0,05 м. раствора трилона Б. Растворы перемешивают, добавляют в обе колбы по 5 мл 0,1% раствора ализаринового красного и погружают их на 3 мин. в кипящую водяную баню. После этого растворы в колбах охлаждают, разбавляют водой до метки и измеряют экстинкцию раствора пробы по сравнению с тем же раствором, но содержащим трилон Б. Толщина кюветы 50 мм. Измерение производят так же, как при построении калибровочной кривой.

По калибровочной кривой определяют количество циркония и вычисляют его процентное содержание в руде.

Реактивы

1. Бура, обезвоженная в платиновой или фарфоровой чашке при 500° и растертая.
2. Сода безводная, прокаленная в муфеле при 300° в течение 10—15 мин.
3. Арсенazo (арсанохромотроп) — 0,1% раствор 50 мг реактива и 24 мг безводной соды растворяют в воде и разбавляют водой до объема 50 мл.
4. Рабочий раствор реактива. Смешивают 1 объем 0,1% раствора арсеназо и 2 объема 1% раствора желатини. Если раствор при стоянии загустеет, перед употреблением его слегка нагревают и охлаждают до комнатной температуры.
5. Трилон Б — 0,05 м. раствор. 18,6 г реактива растворяют в 1 л воды.
6. Ализариновый красный — 0,1% водный раствор.

7. Стандартный раствор $ZrOCl_2$, отвечающий содержанию 0,5 мг ZrO_2 в 1 мл. В мерную колбу емкостью 100 мл вносят 130,5 мг $ZrOCl_2$, добавляют 50 мл 5 н. раствора HCl и разбавляют водой до метки.

8. Рабочий стандартный раствор $ZrOCl_2$. 20 мл стандартного раствора и 40 мл 5 н. раствора HCl разбавляют водой до 100 мл. 1 мл рабочего стандартного раствора соответствует 0,1 мг ZrO_2 .

Построение калибровочной кривой при работе с арсеназо

В сухие пробирки отмеривают рабочий раствор $ZrOCl_2$, 2,5 н. раствор HCl , воду и водный раствор арсеназо в количествах, указанных в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Соотношение объемов реактивов

$ZrOCl_2$		2,5 н. рас- твор HCl , мл	H_2O , мл	Рабочий раствор реактива, мл
мл	γ			
0	0	1	7,5	1,5
0,1	10	0,9	7,5	1,5
0,2	20	0,8	7,5	1,5
0,4	40	0,6	7,5	1,5
0,6	60	0,4	7,5	1,5
0,8	80	0,2	7,5	1,5

Измерение интенсивности окраски производится в кювете толщиной 2 см. по сравнению с раствором холостой пробы (или раствором, содержащим трилон Б) с желтым светофильтром. Так как в колориметре ФЭК-М желтый светофильтр отсутствует, берется зеленый светофильтр в соединении с оранжевым. Последним служит желатиновая пленка, окрашенная 1,5% раствором аурангина, или насыщенный раствор бихромата калия в кювете толщиной 10 мм.

На калибровочной кривой по оси абсцисс откладывается концентрация двуокиси циркония, по оси ординат — экстинкция.

Построение калибровочной кривой при работе с ализариновым красным

В мерные колбы емкостью 50 мл помещают последовательно раствор $ZrOCl_2$, соляную кислоту, воду и раствор ализаринового красного в количествах, указанных в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Соотношение объемов реактивов

$ZrOCl_2$		5 н. рас- твор HCl , мл	H_2O , мл	Реактив, мл
мл	γ			
0	0	5	6	5,0
0,2	100	4,9	5,9	5,0
0,4	200	4,8	5,8	5,0
0,6	300	4,7	5,7	5,0
0,8	400	4,6	5,6	5,0
1,0	500	4,5	5,5	5,0

Растворы перемешивают, помещают колбы на 3 мин. в кипящую водяную баню, охлаждают, разбавляют водой до метки и колориметрируют в кюветках толщиной 50 мм по сравнению с раствором холостой пробы. Калибровочную кривую строят так же, как при работе с арсеназо.

Ход анализа с выделением циркония (при содержании 0,005—0,2% ZrO_2) [6]. Разложение навески (0,5 г), выщелачивание сплава водой и отделение не растворимого в воде остатка, содержащего цирконий, выполняются так же, как при анализе без выделения циркония.

Нерастворимый остаток с развернутого фильтра смывают небольшим количеством воды в стакан, промывают фильтр 4 мл 5 н. раствора HCl , а затем водой до объема, не превышающего 80 мл. К раствору прибавляют 3—4 капли 3% раствора H_2O_2 , нагревают до кипения, осаждают цирконий 2 мл раствора фениларсоновой кислоты (реактив 1) и кипятят в течение 2 мин.; после этого раствор нагревают 2 часа на горячей водяной бане для коагуляции осадка, добавляя время от времени 1—2 капли раствора H_2O_2 , а затем оставляют на ночь.

Осадок отфильтровывают через фильтр (синяя лента) диаметром 2,5 см, промывают 3—4 раза промывной жидкостью (реактив 2), после чего разрушают фениларсенат циркония, наполняя два раза воронку с осадком аммиаком, не содержащим карбонатов; фильтрат собирают в стакан, где производилось осаждение циркония. К аммиачному фильтрату добавляют 0,5 мл раствора $AlCl_3$, пропускают раствор через тот же фильтр и промывают фильтр и стенки стакана 2% раствором $NaCl$ до исчезновения щелочной реакции по фенолфталеину.

Осадок на фильтре растворяют в 6,7 мл горячего 5 н. раствора HCl , собирая фильтрат обратно в стакан, и 2 раза промывают фильтр горячей водой. Затем на фильтр наливают 2 мл горячего 10% раствора шавелевой кислоты и опять промывают горячей водой. Раствор кипятят и добавляют по каплям перманганат калия до бурой окраски; избыток перманганата калия восстанавливают каплей хлорида гидроксилamina. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляют до метки водой. Колориметрирование производится так же, как при анализе без выделения циркония, с той разницей, что исключается обработка гидроксилaminом и для сравнения служит раствор холостой пробы.

Процентное содержание двуокиси циркония вычисляется по формуле, приведенной на стр. 776.

Реактивы

1. Фениларсоновая кислота — 10% раствор в соляной кислоте (1:1).
2. Промывная жидкость 0,1% раствор фениларсоновой кислоты в 1% растворе HCl .
3. Раствор хлорида алюминия, содержащий 6 мг $AlCl_3$ в 1 мл. Навеску 100 мг металлического алюминия растворяют в концентрированной соляной кис-

доте, раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в 20 мл 5 н. раствора HCl, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

4. Щавелевая кислота — 10% водный раствор.
5. Перманганат калия — 3% водный раствор.

V. МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБОГАЩЕНИЯ БЕДНЫХ ЦИРКОНИЕВЫХ РУД

Навеску руды или горной породы разлагают одним из следующих способов.

1. Навеску обрабатывают плавиковой и серной кислотами, как указано на стр. 768. Если образуется нерастворимый остаток, его сплавляют и присоединяют раствор к основному.

2. Навеску сплавляют с едким кали или едким натром и перекисью натрия (стр. 766), щелочной сплав кипятят в фарфоровом стакане или чашке с водой около 30 мин., дают остыть (или разбавляют холодной водой) и фильтруют. Фильтрат отбрасывают, а осадок два раза промывают разбавленным раствором щелочи, смывают обратно в стакан или чашку, добавляют соляной кислоты и выпаривают досуха. На сухой остаток помещают несколько кусочков едкой щелочи и заливают небольшим количеством воды. От тепла, выделяющегося при растворении щелочи, кремневая кислота и алюминий переходят в раствор, а железо и другие элементы остаются в удобной для фильтрования форме. Раствор разбавляют и отфильтровывают остаток. Щелочной фильтрат отбрасывают, а осадок смывают с фильтра и растворяют в соляной кислоте (1:1), которую приливают через фильтр.

Полученный тем или иным путем солянокислый раствор, который может быть слегка мутным, обрабатывают фениларсоновой кислотой (стр. 770) или тиосульфатом натрия. В последнем случае раствор нейтрализуют аммиаком до мути, которую растворяют в нескольких каплях соляной кислоты. Цвет раствора при этом должен быть непременно соломенно-желтый, соответствующий иону трехвалентного железа.

К холодному светложелтому раствору прибавляют 100 мл 10% раствора тиосульфата натрия, разбавляют водой до 600—800 мл, нагревают до кипения и кипятят не менее часа.

Осадок, состоящий из гидроокисей циркония, гафния, тория, титана, большого количества серы и ничтожных остатков кремнезема, фильтруют, промывают горячей водой и осторожно озоняют в фарфоровом тигле. После прокаливании такой осадок легко сплавляется с пиросульфатом натрия; к концу сплавления нужно нагреть сплав до темнокрасного каления и, отняв горелку, добавить немного пиросульфата или влить в остывающий сплав 1—2 капли безводной H_2SO_4 . Тогда сплав после охлаждения легко растворится в разбавленной кислоте.

В полученном растворе цирконий и гафний могут быть выделены фосфатным методом, так как большинство других компонентов уже

удалено. В случае отсутствия тория отделение циркония может быть достигнуто однократным осаждением феноларсоновой кислотой. В присутствии тория осадок надо переосадить.

Определение циркония в железистых рудах

При высоком содержании железа не следует сплавлять пробу с содой в платиновом тигле, так как это может повести к порче тигля. Лучше всего предварительно обогатить пробу, удалив большую часть железа соляной кислотой. Чтобы при этом полностью удержать цирконий в нерастворимом остатке, при обработке кислотой добавляют фосфорнокислую соль.

Ход анализа. Навеску 0,5—2 г обрабатывают 20—30 мл HCl (1:1), прибавляют около 1 г двузамещенного фосфата натрия или аммония и нагревают около часа до растворения основной массы железа. Затем раствор разбавляют горячей водой до объема 100—150 мл и дают ему отстояться. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают его 2% раствором HCl и слабо прокаливают. Прокаленный остаток сплавляют с 8—10-кратным количеством соды, сплав выщелачивают горячей водой и фильтруют раствор.

Нерастворимый остаток промывают 1—2 раза декантацией горячим 5% раствором Na_2CO_3 , а затем на фильтре водой, слабо прокаливают и переводят в раствор разложением смесью сульфата аммония и серной кислоты. Для этого к прокаленному остатку в фарфоровом тигле или жаростойком стакане прибавляют 5—6-кратное по весу количество сульфата аммония и 5—6-кратное по объему количество концентрированной серной кислоты. Смесью нагревают до исчезновения крупинки или до получения полупрозрачной массы. Разложенную массу растворяют в 40—50 мл 5% H_2SO_4 с прибавлением нескольких капель перекиси водорода. Полученный раствор фильтруют и в прозрачном фильтрате осаждают цирконий в виде фосфата.

Нерастворимый остаток может быть испытан на цирконий тем же методом, начиная со сплавления его с содой.

VI. СХЕМЫ ПОЛНОГО АНАЛИЗА ЦИРКОНИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД

Большинство минералов циркония может быть разложено нагреванием с серной кислотой и сульфатом аммония. Ход разложения описан на стр. 654. В нерастворимом остатке определяют кремневую кислоту. Остаток сплавляют с пиросульфатом калия, сплав растворяют в разбавленной соляной или серной кислоте и присоединяют раствор к основному. Раствор обрабатывают аммиаком, переосаждают осадок (лучше дважды), прокаливают и взвешивают,

после чего прокаленные окислы растворяют в плавиковой кислоте и анализируют по «фторидной схеме», описанной на стр. 708.

Если содержание редкоземельных металлов и других элементов незначительно, лучше определять их из отдельной навески. В этом случае прокаленный осадок от аммиака можно сплавить с пиросульфатом калия, сплав растворить в разбавленной серной кислоте и раствор разделить пополам: в одной половине определяют цирконий фениларсоновым или фосфатным методом, в другой — железо и титан обычными методами.

Соединенные фильтраты после осаждения суммы гидроокисей металлов аммиаком используют для определения кальция и магния.

Безводный циркон описанным методом не разлагается. Анализ циркона и других трудноразалагаемых минералов можно вести следующим образом.

Навеску для определения основных компонентов (0,5—1 г) сплавляют в никелевом тигле с едкими щелочами и перекисью натрия, как описано на стр. 766. Сплав выщелачивают водой, переносят в фарфоровую или платиновую чашку и выпаривают с серной кислотой. Кремневую кислоту отфильтровывают и определяют (см. раздел «Силикаты»). Остаток после выпаривания с плавиковой и серной кислотами сплавляют с пиросульфатом калия, сплав по охлаждению растворяют в воде, подкисленной серной кислотой, и раствор присоединяют к основному. Ацетатным гидролизом или действием пиридина осаждают из раствора гидроокиси металлов. При осаждении ацетатным гидролизом осадок переосаждают, затем прокаливают, взвешивают и далее поступают с ним так же, как при первом методе разложения. В фильтрате после удаления никеля, попавшего из тигля, определяют кальций и магний.

Определение алюминия по разности неадекватно ввиду сложности состава циркониевых минералов. Поэтому алюминий лучше определять прямым путем.

Элементы, присутствующие в малых количествах, лучше определять из отдельной навески (1—3 г). Наиболее удобным методом разложения навески является сплавление с бифторидом калия (стр. 766). После удаления фтора выпариванием с серной кислотой раствор обрабатывают аммиаком и пересаждают осадок. Далее из этого осадка выделяют плавиковой кислотой редкоземельные элементы, а из фильтрата — ниобий и тантал таннинным методом (см. раздел «Ниобий и тантал»).

Можно также разложить навеску для определения второстепенных компонентов сплавлением с едкими щелочами и перекисью натрия (стр. 766). Этот метод следует предпочесть, если в минерале или руде надо определять также хром, фосфор, ванадий и т. д. Сплавление со щелочами следует повторить. Тогда в соединенных щелочных вытяжках окажутся все кислотные окислы, а также алюминий. В присутствии ниобия и тантала надо брать калиевую щелочь. Анализ вытяжки и остатка ведется обычными методами.

Необходимо лишь отметить, что остаток основных окислов прочно удерживает небольшое количество кремневой кислоты, которую можно удалить выпариванием досуха солянокислого раствора этого остатка. Редкоземельные элементы и при этом методе выделяют в виде фторидов.

Если требуется определение только редкоземельных элементов, целесообразно остаток от щелочных вытяжек смыть в платиновую чашку, растворить в плавиковой кислоте, выпарить раствор до небольшого объема и выделить фториды. Осадок фторидов переводят в сульфаты, отделяют аммиаком от кальция и осаждают щавелевой кислотой (см. раздел «Редкоземельные элементы»).

Двукратное сплавление с едкими щелочами и перекисью натрия представляется весьма удобным универсальным методом даже для больших навесок. Здесь почти сразу достигается довольно полное разделение основных компонентов; кроме того, нерастворимые остатки от щелочных вытяжек относительно легко отфильтровываются.

При определении редкоземельных элементов, ниобия, тантала и других металлов, не встречающихся ни в обычном железе, ни в пролажных едких щелочах, вполне допустимо применение железных чашек и тиглей, а также технических реактивов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Алимария И. П., Медведева О. А. Зав. лаб., XI, 254 (1945).
- 2 Астанья А. А., Остроумов Э. А. Ж. анал. хим., VI, 27 (1951).
- 3 Гафний Сборник статей. ИЛ, 1955.
- 4 Кузнецов В. И., Буданова Л. Л., Матросова Т. В. Зав. лаб., № 4, 406 (1956).
- 5 Мидлер Г. Л. Цирконий. ИЛ, 1955.
- 6 Полуэктов Н. С. Применение радиоактивных изотопов в исследованиях по аналитической химии циркония и гафния. В кн. «Применение изотопов в технике, биологии и сельском хозяйстве». Изд. АН СССР, 1955, стр. 81.
- 7 Черников Ю. А., Успенская Т. А. Зав. лаб., X, 248 (1941).
- 8 Rice A., Fogg G., James C. J. Am. Chem. Soc., 48, 895 (1926).
- 9 Schumb W., Nolan E. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 371 (1937).
- 10 Simpson S., Schumb W. J. Am. Chem. Soc., 53, 921 (1931).
- 11 Zirkonium Z. anal. Chem., 144, № 5, 363 (1955).

ВАНАДИЙ

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Содержание ванадия в земной коре составляет около 0,02%. Главная масса ванадия находится в рассеянном состоянии. В силикатных породах основного характера ванадий встречается нередко в сотых долях процента, преимущественно в трехвалентной форме, изоморфно замещая алюминий. К силикатам с повышенным содержанием ванадия относятся *роскоэлит*, или ванадиевая слюда $KV_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ и некоторые *эгирины*. Повышенное содержание ванадия отмечается также в титаномagnetитах и в некоторых бурых железняках.

В окисленной зоне рудных месторождений ванадий встречается в форме *ванадитов* различных металлов; из них можно отметить *ванадинит* $3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$, *молтрамит* $(Cu, Pb)_2OHVO_4$, *вольбортит* $(Cu, Ca, Ba)_2OHVO_4$, *карнотит* $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$, *тюльмунит* $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и др.

Характерна связь ванадия с органическими веществами: его находят в золе горючих сланцев, нефтей, некоторых углей *Шунгит* содержит до 1% V. Ванадий встречается также в природных асфальтитах; здесь отмечен сульфид ванадия *патронит* V_7S_{2-5} .

II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В условиях анализа наиболее устойчивыми являются соединения пятивалентного ванадия. Пятиокись ванадия V_2O_5 — твердое нелетучее вещество темнокрасного цвета, плавящееся при 658°, легко растворимое в щелочах, хуже в кислотах, плохо растворимое в аммиаке. Пятиокись ванадия имеет отчетливо кислотный характер, однако в кислых растворах допускается наличие ионов VO_3^+ и VO_2^+ [6].

В зависимости от pH среды образуются соли различных ванадиевых кислот. Соли ортованадиевой (H_2VO_4) и метаванадиевой (HVO_3) кислот бесцветны или слабо окрашены, а соли поливанадиевых кислот окрашены в желтые или оранжевые цвета. Хорошо растворимы только ванадаты калия и натрия; метаванадат аммония плохо растворим в воде.

Аммиак не осаждает ванадия из его соединений, но в присутствии достаточного количества солей алюминия, железа или титана

ванадий соосаждается с гидроокисями этих металлов. Соосаждение ванадия с гидроокисями широко используется в анализе.

Сероводород в кислых растворах не осаждает ванадия. Однако ванадий соосаждается с сульфидами других металлов, если осаждение ведется в отсутствие винной кислоты. При пропускании сероводорода через щелочные растворы ванадатов образуется тиосоли ванадия, окрашивающая раствор в оранжевый или красный цвет; при подкислении тиосоли выпадает пятисернистый ванадий (не количественно).

Ацетат свинца и нитрат закиси ртути образуют кристаллические осадки ванадатов, растворимые в слабых кислотах.

Купферон осаждает ванадий в виде темнокрасного осадка.

Танин в почти нейтральном растворе в присутствии хлорида и ацетата аммония осаждает ванадий в виде сине-черного осадка.

Слабые восстановители — сероводород, сернистый газ и двухвалентное железо — восстанавливают ванадий в кислой среде до солей ванадила; растворы окрашены в голубой цвет.

Металлический цинк и амальгама цинка восстанавливают ванадий до двухвалентного. Восстановление пятивалентного ванадия до четырехвалентного происходит и при выпаривании его солянокислых растворов.

Перекись водорода в кислом растворе образует перекисные соединения ванадия, окрашенные в красно-бурый цвет; при большом избытке перекиси водорода окраска слабеет и переходит в желтую. Окраска перекисного соединения ванадия не обесцвечивается плавиковой кислотой (отличие от титана). В концентрированной серной кислоте перекись водорода восстанавливает пятивалентный ванадий до четырехвалентного.

III. МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ПОРОД И РУД, СОДЕРЖАЩИХ ВАНАДИЙ

Разложение кислотами. Разложение кислотами может применяться при анализе ванадатов и некоторых руд с относительно высоким содержанием ванадия. Лучшим растворителем является азотная кислота. В присутствии органических веществ навеску предварительно обжигают.

В большинстве случаев обработка кислотами не гарантирует полного извлечения ванадия и тогда приходится прибегать к сплавлению.

Разложение сплавлением. Силикатные породы сплавляют с 5—6-кратным количеством соды с добавкой небольшого количества селитры. Сплавление нужно проводить (в платиновом, железном или никелевом тигле) до получения однородной массы и прекращения выделения пузырьков. При выщелачивании сплава водой ванадий переходит в водную вытяжку.

Железные руды или руды цветных металлов сплавляют в железных или никелевых тиглях с едкой щелочью или содой с добавкой селитры или перекиси натрия.

При анализе титаномагнетитов с высоким содержанием ванадия сплавление с едкими щелочами должно быть длительным; нерастворимые остатки следует испытывать на ванадий повторным сплавлением. Сплавление с содой и селитрой в платиновых тиглях в этих случаях является более надежным.

Полученный тем или иным путем сплав выщелачивают водой, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его горячей водой с добавкой соды или щелочи.

Если ванадий будет определяться колориметрическим путем, водную вытяжку отфильтровывают через фильтр, предварительно промытый раствором соды.

В зависимости от метода определения ванадия вытяжку подкисляют азотной или серной кислотой; если при подкислении выделяется кремневая кислота, раствор вываривают, остаток обрабатывают кислотой, разбавляют 40—50 мл горячей воды и отфильтровывают осадок.

При высоком содержании кремневой кислоты, в особенности в очень бедных ванадием породах, можно применять разложение навески плавиковой и азотной кислотами. Разложение плавиковой и серной кислотами нельзя рекомендовать, так как при вываривании до выделения паров серной кислоты возможны потери ванадия.

Для отделения ванадия от мешающих его определению элементов остаток после разложения во многих случаях целесообразно сплавлять со щелочью, с последующим выщелачиванием сплава водой.

IV. ОТДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

1. ОТДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ ОТ МЕТАЛЛОВ СЕРОВОДОРОДНОЙ ГРУППЫ

Отделение ванадия от металлов сероводородной группы следует выполнять сероводородом в присутствии винной кислоты.

2. ОТДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ ОТ ЖЕЛЕЗА, ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

Отделение ванадия от железа, титана и циркония можно осуществить осаждением этих металлов едким натром. При высоком содержании железа для полного извлечения ванадия осадок приходится сплавлять с содой, сплав выщелачивать водой и вытяжку присоединять к основному фильтрату. При разложении сплавлением ванадий отделяется от этих элементов выщелачиванием сплава водой.

3. ОТДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ ОТ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА И МЕДИ

Отделение ванадия от железа, хрома, меди и ряда других элементов может быть достигнуто электролизом на ртутном катоде. Электролиз проводится при кислотности 0,5 *мл* конц. HCl в 100 *мл* раствора в присутствии хлорида гидроксилamina.

4. ОТДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ ОТ ХРОМА, АЛЮМИНИЯ И ФОСФОРА

Отделение ванадия от хрома, алюминия, фосфора и ряда других элементов можно осуществить купферомом. Если в анализируемом растворе присутствует хром, он должен быть предварительно восстановлен до трехвалентного соединения.

5. ОТДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ СОВМЕСТНО С ГИДРООКИСЯМИ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

Малые количества ванадия могут быть выделены осаждением аммиаком совместно с гидроокисями алюминия или железа. Для полного выделения ванадия нужен 10-кратный избыток железа по отношению к ванадию; избытка аммиака надо избегать. Большие количества хромата препятствуют полноте выделения ванадия [4].

6. ОТДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ В ВИДЕ ВАНАДАТА СВИНЦА

Отделение ванадия в виде ванадата свинца в уксуснокислом растворе применяется при анализе ванадиевых руд как групповое отделение. С ванадием осаждаются шестивалентный хром, молибден, вольфрам, фосфор. Для непосредственного определения ванадия осадок ванадата свинца непригоден, так как он не имеет постоянного состава.

Ход анализа. К азотнокислому раствору, содержащему не более 5 *мл* HNO_3 (1 : 1) в 100 *мл*, прибавляют при помешивании 3% раствор $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (из расчета 5 *мл* раствора на каждый сантиметр ванадия, фосфора, молибдена и т. д.) и 10 *мл* 30% раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Раствор нагревают до кипения и оставляют отстаиваться в течение 2—4 час. Осадок отфильтровывают и промывают 2—3% раствором CH_3COOH , затем растворяют в горячей азотной кислоте (1 : 1). К раствору приливают 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), выпаривают до выделения паров, охлаждают, омывают стенки стакана (чашки) несколькими миллилитрами воды и опять выпаривают до появления паров. По охлаждении прибавляют 100—150 *мл* воды, размешивают, оставляют на несколько часов отстояться и отфильтровывают сульфат свинца. В фильтрате разделяют ванадий, молибден и другие металлы (см. раздел «Молибден»); если проба содержит только ванадий, его можно определить в этом растворе объемным путем (стр. 790).

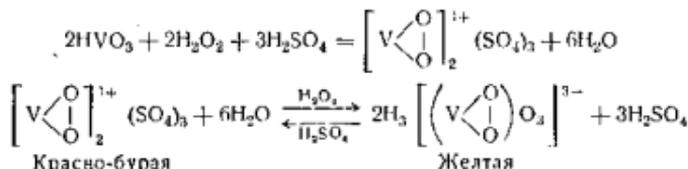
V. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ

В зависимости от содержания ванадия для его определения применяют колориметрические, объемные или весовые методы. В практике анализа минерального сырья чаще всего приходится определять ванадий колориметрическим путем.

1. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ

Перекисный метод

Ванадий образует с перекисью водорода соединение, окрашенное в красно-бурый цвет. Избыток перекиси водорода ослабляет окраску; прибавление кислоты восстанавливает ее. По данным И. Меiera и А. Павлетта [8] красно-бурая окраска принадлежит соли, в которой ванадий играет роль катиона; эта соль подвергается гидролизу с образованием ортопероксиованадиевой кислоты желтого цвета



Прибавление перекиси водорода благоприятствует гидролизу и смещает равновесие вправо; избыток кислоты сдвигает его влево.

Определение можно производить в сернистом или азотнокислом растворе. Кислотность не должна превышать 6 н.

Титан и молибден мешают колориметрическому определению ванадия, так как дают окраску с перекисью водорода. Влияние титана, заметное по более желтому тону окраски, можно устранить добавкой небольшого количества фторидов. Молибден должен быть предварительно отделен. При большом содержании железа добавляють фосфорную кислоту.

Хром с перекисью водорода дает яркосинюю окраску (надхромовая кислота), которая быстро исчезает, причем хром восстанавливается до трехвалентного. Раствор становится почти бесцветным при малом содержании хрома и приобретает зеленоватый оттенок при высоком его содержании. В последнем случае, а также в присутствии никеля, кобальта и других элементов, дающих окрашенные растворы, можно добавлять их к стандартному раствору до одинаковой окраски с испытуемым.

При разложении навески сплавлением приходится учитывать только хром и молибден.

Ход анализа. Раствор, подготовленный к анализу, подкисляют серной или азотной кислотой (8—10 мл на 100 мл раствора) и по каплям добавляют 3% раствор H_2O_2 , пока окраска не перестанет

усиливаться. Если в растворе присутствуют железо и титан, добавляют несколько капель плавиковой кислоты или раствора фторида. Если присутствует только железо, добавляют фосфорную кислоту.

Если окраска ванадия слишком интенсивна, раствор доводят в мерной колбе до определенного объема, берут аликвотную часть и разбавляют ее, добавив кислоту и 2—3 капли H_2O_2 .

Определение можно производить методом колориметрического титрования (при единичных анализах) или методом стандартных серий. Если плавиковая кислота не добавлялась, можно пользоваться колориметром или фотометром; в последнем случае применяют лиловый светофильтр.

Колориметрическое титрование. Испытуемый раствор и раствор для сравнения помещают в одинаковые стаканы и к раствору для сравнения добавляют те же количества кислоты и перекиси водорода, которые были добавлены к испытуемому раствору. Если прибавлялась плавиковая или фосфорная кислота, ее также добавляют в раствор для сравнения. Уравнивают объемы водой и в раствор для сравнения прибавляют из бюретки стандартный раствор ванадия до одинаковой окраски с испытуемым раствором.

Метод стандартных серий. Готовят шкалу для сравнения, помещая в пробирки или цилиндры раствор, содержащий те же количества кислоты и перекиси водорода, что и испытуемый раствор, и прибавляют из бюретки различные количества стандартного раствора ванадия. Перемешивают и сравнивают окраску испытуемого раствора с окраской шкалы стандартных растворов.

Реактивы

1. Перекись водорода — 3% раствор.

2. Стандартный раствор ванадия. 1,286 г NH_4VO_3 растворяют в воде, содержащей 20 мл конц. HNO_3 , и разбавляют водой до 1 л. В 1 мл такого раствора содержится 0,001 г V_2O_5 . Для проверки титра 20 мл раствора выпаривают досуха во взвешенной фарфоровой чашечке или тигле, прокалывают и взвешивают остаток ванадия.

При методе стандартных серий или колориметрическом титровании этот раствор применяют без разбавления; при работе с колориметром раствор разбавляют в 10 и более раз водой.

Фосфоровольфраматный метод (3, 7, 9)

Метод основан на образовании желтой фосфорнованадиево-вольфрамовой кислоты при прибавлении к кислому раствору ванадата фосфорной кислоты и вольфрамата натрия.

Этот метод более чувствителен, чем перекисный: при работе с фотоколориметром легко определяются десятые доли микрограмма ванадия в 1 мл; при визуальном определении количество ванадия должно быть не менее 1μ в 1 мл.

Кроме ионов, имеющих собственную окраску, определению ванадия мешают следующие элементы:

1) калий и аммоний, образующие труднорастворимые фосфорвольфраматы или фосфорнованадиево-вольфрамовые соединения;

2) титан, цирконий, висмут, сурьма и олово, образующие трудно-растворимые фосфаты или основные соли; при разложении навески сплавлением титан и цирконий остаются в нерастворимом остатке;

3) молибден, образующий с реагентом желтую окраску; однако, по данным Сендзла [28], это влияние сказывается лишь при высокой концентрации молибдена (при отношении $Mo : V$ больше 200 : 1);

4) железо не мешает определению ванадия при отношении $Fe : V = 200 : 1$; добавления 15 мл H_3PO_4 (1 : 2) в этих случаях достаточно, чтобы связать железо (это количество фосфорной кислоты на результаты определения не влияет).

Ход анализа. Навеску руды или породы 0,1—0,5 г сплавляют с едкой щелочью или с содой и натривой селитрой и выщелачивают сплав водой (стр. 784). Водную вытяжку отфильтровывают в мерную колбу емкостью 50 мл через промытый содой фильтр, нейтрализуют серной кислотой (1 : 1) по лакмусу, не давая раствору разогреваться, чтобы не выпал осадок кремневой кислоты, и добавляют избыток 1 мл той же кислоты. К раствору прибавляют 5 мл H_3PO_4 (1 : 2), подогревают¹, приливают 1 мл 5% раствора Na_2WO_4 , доводят объем до метки водой и перемешивают. Через 20—25 мин. колориметрируют. Если интенсивность окраски испытуемого раствора превышает интенсивность окраски раствора сравнения, содержащего 5 мл стандартного раствора ванадия, надо взять аликвотную часть, разбавить и добавить реактивы до той же концентрации. Окраски сравнивают в колориметре; при серийной работе сравнивают окраску со шкалой стандартных растворов.

При работе с фотоколориметром пользуются лиловым светофильтром. Калибровочную кривую строят, исходя из раствора, содержащего те же количества натриевых солей и остальных реактивов.

Приготовление окрашенного стандартного раствора

В колбе емкостью 50 мл растворяют 1 г Na_2CO_3 в 30 мл воды, нейтрализуют серной кислотой (1 : 1) и прибавляют избыток кислоты в 1 мл, затем добавляют 5 мл H_3PO_4 (1 : 2) и 1 мл 5% раствора Na_2WO_4 . Из бюретки прибавляют разбавленный в 10 раз стандартный раствор ванадия (стр. 788) до одинаковой окраски с пробой, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Определение ванадия в присутствии больших количеств хрома [4]

Метод основан на осаждении фосфорновольфрамовованадиевого соединения солями аммония, причем хром остается в растворе. Осадок растворяют в едком натре; при подкислении раствора окраска комплексного соединения ванадия восстанавливается. По

¹ По данным М. Н. Гордеевой [4], подогревание раствора перед добавлением вольфрамата способствует быстрому установлению максимума интенсивности окраски.

данным М. Н. Гордесвой [4], хром не мешает даже при его содержании в пробе до 0,5 г.

Ход анализа. Подготовку раствора и добавление реактивов для получения комплексного соединения производят как обычно. Для отделения от хрома окрашенный раствор подогревают, добавляют 10 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или NH_4Cl и оставляют на 2—3 часа на теплой плитке; лучше оставить на ночь. Осадок отфильтровывают, промывают водой, содержащей немного серной кислоты и сульфата аммония, и растворяют в 3—5 мл 5% раствора NaOH . Раствор разбавляют водой, кипятят до удаления запаха аммиака, добавляют серную кислоту до пожелтения раствора и затем подкисляют до первоначальной концентрации. После этого колориметрируют ванадий как обычно.

2. ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ

Объемное определение ванадия широко применяется в металлургических лабораториях. При анализе минерального сырья относительно редко приходится встречаться с большим содержанием ванадия.

Чаще всего применяются методы, основанные на восстановлении пятивалентного ванадия до четырехвалентного. Восстановление пятивалентного ванадия до двухвалентного имеет тот недостаток, что двухвалентный ванадий очень легко окисляется.

Определение ванадия восстановлением сероводородом или сернистым газом

Восстановление пятивалентного ванадия сероводородом дает обычно несколько повышенные результаты; повидимому причиной этого является образование политионатов. Поэтому восстановление сероводородом применяется лишь в присутствии тяжелых металлов и служит для ориентировочного определения ванадия.

В отсутствие металлов сероводородной группы пятивалентный ванадий непосредственно восстанавливают сернистым газом. Перед восстановлением к анализируемому раствору прибавляют раствор перманганата калия до розовой окраски для окисления возможных загрязнений.

Метод требует полного отсутствия железа, так как оно в этих условиях тоже восстанавливается и титруется перманганатом калия. Обычно ванадий определяют в водной вытяжке щелочного сплава или в фильтрате после обработки едким натром. Хром мешает определению ванадия, так как при температуре 60—80° он несколько окисляется перманганатом.

Ход анализа. Тяжелые металлы осаждают сероводородом из сернокислого раствора, содержащего 3—4 мл H_2SO_4 в 100 мл. Для предотвращения соосаждения ванадия к раствору перед осаждением лучше добавить 1—2 г винной кислоты или виннокислой соли. Оса-

док сульфидов отфильтровывают и промывают сероводородной водой; в фильтрате, окрашенном в голубой цвет соединениями четырехвалентного ванадия, удаляют сероводород кипячением в токе углекислого газа и титруют ванадий 0,1 н. раствором KMnO_4 при температуре 70—80°. Это определение является ориентировочным.

Оттитрованный раствор охлаждают, прибавляют к нему несколько миллилитров раствора сульфита натрия или сернистой кислоты, взбалтывают и оставляют на 10 мин. на холоду; затем удаляют избыток сернистого газа кипячением в токе углекислого газа, охлаждают до 70—80° и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 . Титрование при комнатной температуре даст нечеткий конец реакции.

1 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 соответствует 0,0051 г V или 0,0091 г V_2O_5 .

Определение ванадия восстановлением двухвалентным железом

К анализируемому серноокислому раствору, содержащему железо и ванадий, добавляют серную кислоту до концентрации 6 н. и окисляют перманганатом калия до появления слабой розовой окраски. Избыток перманганата разрушают прибавлением 10 мл 4% раствора MnSO_4 и 5—10 капель 1% раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (шавелевая кислота ванадия не восстанавливает). Затем прибавляют 3—5 капель фенилантралиновой кислоты, причем раствор окрашивается в интенсивно-розовый цвет, и в зависимости от содержания ванадия титруют 0,02 н. или 0,1 н. раствором соли Мора до перехода окраски в желто-зеленую. Вместо фенилантралиновой кислоты можно применить дифениламин с фосфорной кислотой и титровать до исчезновения синей окраски или же красную кровяную соль и титровать до появления голубой окраски.

Титр раствора соли Мора следует проверять ежедневно.

Определение ванадия в присутствии хрома

Определение ванадия в присутствии хрома можно выполнить персульфатным и потенциометрическим методами.

Персульфатный метод

В кислом растворе, содержащем хромат и ванадат, закисное железо восстанавливает хром до трехвалентного, а ванадий до четырехвалентного. Перманганат калия окисляет избыток закисного железа и ванадий; таким образом, разность между расходом закисного железа и перманганата калия отвечает содержанию хрома.

При последующем добавлении соли закисного железа к раствору восстанавливается только ванадий. Прибавленный затем к этому раствору персульфат на холоду окисляет только избыток закисного

железа, не затрагивая ни хрома, ни ванадия. После этого ванадий может быть оттитрован перманганатом калия.

Существенным недостатком этого метода является малоотчетливый конец реакции титрования ванадия, особенно при больших количествах хрома. Поэтому для определения малых количеств ванадия в хромовых рудах метод малопригоден.

Ход анализа. Навеску 0,5—3 г сплавляют с содой и перекисью натрия (стр. 785), сплав выщелачивают водой и отфильтровывают нерастворимый остаток. Фильтрат подкисляют серной кислотой (1:2) и кипятят до полного разрушения перекиси. Раствор охлаждают и прибавляют из бюретки избыток раствора соли Мора; при этом окраска раствора переходит из желтой в изумрудно-зеленую. Избыток соли Мора на холоду оттитровывают перманганатом калия.

К холодному раствору вновь прибавляют соль Мора — столько, чтобы ее с избытком хватило на восстановление ванадия и хрома. Раствор перемешивают, берут каплю его на фарфоровую пластинку и испытывают раствором красной кровяной соли; понижение указывает на избыток соли Мора. Этот избыток удаляют прибавлением 1,5% водного раствора персульфата аммония. Затем раствор нагревают до 30—35° (не выше!) и титруют ванадий перманганатом калия; хром при этой температуре не окисляется.

Реактивы

1. Соль Мора — 0,1 н. раствор. В 1 л воды, содержащей 50—60 мл конц. H_2SO_4 , растворяют 40 г соли Мора.

Титр раствора соли Мора устанавливают параллельным опытом — титрованием тем же раствором перманганата калия такого же объема соли Мора, какой пошел на титрование хрома. Разность в объемах при установке титра и при титровании избытка соли Мора отвечает количеству соли Мора, помешавшей на восстановление хромата.

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

3. Персульфат аммония — 1,5% водный раствор.

4. Красная кровяная соль — $K_3[Fe(CN)_6]$.

Потенциометрический метод [10]

Ванадий восстанавливают закисным железом в растворе, содержащем серную и фосфорную кислоты. В эквивалентной точке имеет место резкий скачок потенциала¹ (примерно 150 мв).

В качестве индикаторного электрода применяют платиновую проволоку или лучше платиновую сетку, так как она имеет большую поверхность.

Ход анализа. Навеску руды 1 г, а при содержании ванадия меньше 0,1% — до 3 г растворяют в кислотах или сплавляют со щелочью и окислителем. Сплав выщелачивают водой и вытяжку

¹ При очень высоком содержании хрома метод не вполне удовлетворителен, так как получается нечеткий скачок.

отфильтровывают (стр. 785). Фильтрат нейтрализуют серной кислотой, прибавляют 20 мл H_2SO_4 (1:3) и 10 мл H_3PO_4 (уд. вес 1,70), объем раствора доводят до 100 мл и обрабатывают избытком 2,5% раствора $KMnO_4$. Затем раствор нагревают до кипения и прибавляют сульфат закисного железа в виде сухой соли до исчезновения окраски; нельзя допускать выпадения мути двуокиси марганца. Для полного восстановления хрома необходим небольшой избыток закисного железа.

После этого раствор охлаждают и переносят в сосуд для потенциметрического титрования. Пускают в ход мешалку и прибавляют из пипетки раствор перманганата калия до появления розовой окраски и еще 3 мл избытка. Чтобы обеспечить полное окисление ванадия, оставляют перманганат калия реагировать в течение 1 мин. и затем уничтожают розовую окраску прибавлением 25—30 мл 1,25% раствора $H_2C_2O_4$. После полного исчезновения розовой окраски устанавливается постоянный потенциал, указывающий на конец восстановления перманганата калия. После этого ванадий титруют солью закисного железа до скачка потенциала.

Реактивы

1. Соль закисного железа — титрованный раствор. К 5,6 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ или 7,8 г $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ прибавляют 40 мл конц. H_2SO_4 и доводят водой до 1 л 1 мл раствора отвечает примерно 1 мг V. Титр устанавливают по перманганату калия.
2. Сульфат закисного железа или соль Мора — кристаллические.
3. Перманганат калия — 2,5% водный раствор.
4. Щавелевая кислота — 1,25% водный раствор.

3. ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ

Весовое определение ванадия может быть выполнено осаждением его купферомом или таннином.

Осаждение ванадия купферомом

Осаждение ванадия купферомом чаще всего применяется для отделения его от больших количеств хрома. От большинства элементов, осаждаемых купферомом, ванадий отделяется при сплавлении и извлечении сплава водой; молибден, мышьяк и другие элементы могут быть предварительно отделены сероводородом.

Ход анализа. Водную вытяжку сплава подкисляют серной или соляной кислотой, выпаривают для выделения кремневой кислоты и удаляют последнюю обычным методом. Фильтрат подкисляют серной или соляной кислотой до концентрации 5—6 мл кислоты на 100 мл раствора. Если проба содержит хром, он должен быть восстановлен до трехвалентного; удобнее всего восстанавливать перекисью водорода. Осаждение при содержании ванадия в миллиграммах производится из объема 50—100 мл; если ванадия меньше 1 мг, осаждение его будет неполным. В этом случае следует перед оса-

ждением купферона добавить в качестве соосадителя 10—15 мг FeCl_3 или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

К раствору ванадия при постоянном помешивании на холоду прибавляют по каплям 4—6% водный раствор купферона. Сейчас же выпадает темнокрасный осадок. Наличие избытка реагента узнается по просветлению раствора и образованию белого исчезающего осадка нитрозофенилгидроксиламина. После этого добавляют еще 1 мл раствора купферона; большого избытка последнего следует избегать, так как он частично растворяет ванадий. Сейчас же по отстаивании осадок фильтруют (лучше при отсасывании через фильтр с платиновым конусом) и промывают 1% раствором HCl , содержащим немного купферона. Затем фильтр с осадком высушивают и озоляют в платиновом тигле. Полученную пятиокись ванадия нагревают до расплавления; если осадок только спекается, это указывает на загрязнение. Для очистки полученную пятиокись ванадия сплавляют с небольшим количеством соды, сплав выщелачивают водой и отфильтровывают нерастворимый остаток; фильтрат подкисляют соляной кислотой; если он окрашен хроматом — прибавляют 2—3 капли перекиси водорода и повторяют осаждение купферона. Осадок прокалывают до плавления и взвешивают пятиокись ванадия. При малых количествах ванадия лучше растворить пятиокись в кислоте и определить ванадий колориметрическим путем. Наличие железа (если оно вводилось при осаждении купферона) колориметрическому определению не мешает.

Реактивы

1. Купферон — 4% или 6% водный раствор.
2. Промывная жидкость — 1% раствор HCl , в 100 мл которого содержится 5—6 мл раствора купферона.

Осаждение ванадия таннином

Для очень малых количеств ванадия удобен метод осаждения его таннином. Осадок таннинового соединения ванадия имеет интенсивную синю-черную окраску и очень объемист.

Осаждение производят из почти нейтрального раствора в присутствии хлорида и ацетата аммония; винная кислота не мешает осаждению ванадия.

VI. ПОВЕДЕНИЕ ВАНАДИЯ В ХОДЕ АНАЛИЗА И СХЕМЫ ЕГО АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ В МАТЕРИАЛАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

1. ВЛИЯНИЕ ПРИСУТСТВИЯ ВАНАДИЯ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В обычном ходе полного анализа ванадий соосаждается с гидроксидами железа и алюминия; осаждение ванадия практически можно считать количественным, если содержание железа и алюми-

ния превышает содержание ванадия более чем в 10 раз. При определении алюминия по разности следует вносить поправку на ванадий.

Ванадий искажает результаты определения железа. При действии слабых восстановителей (сероводород, сернистый газ) ванадий восстанавливается до четырехвалентного и титруется вместе с железом; на его содержание может быть введена поправка. Об определении железа восстановлением хлоридом олова и титрованием бихроматом в присутствии ванадия — см. стр. 308.

При осаждении фосфора молибдатным методом пятивалентный ванадий количественно соосаждается с фосфором, если содержание последнего превышает содержание ванадия более чем в 5 раз; если ванадия больше, чем фосфора, осадок фосфоромолибдата может совсем не образоваться. Примесь ванадия заметна по оранжевому оттенку осадка. Ввиду сказанного при осаждении фосфора в присутствии ванадия последний должен быть предварительно восстановлен до четырехвалентного.

Ванадий мешает колориметрическому определению титана перекисным методом и хрома дифенилкарбазидным методом; при этих определениях ванадий должен быть предварительно удален.

2. СХЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ В ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Железные руды. Из некоторых бурых железняков ванадий количественно извлекается азотной кислотой; как правило, он переводится в раствор сплавлением руды с едкой щелочью и перекисью натрия или с содой и селитрой. При определении ванадия фосфоромолибдатным методом следует применять только натриевые плавни. Ванадий переходит в водную вытяжку сплава; если при подкислении выделяется кремневая кислота, раствор выпаривают с азотной кислотой для удаления большей части кремнезема. Не следует выпаривать растворы с серной кислотой, так как при этом возможны пониженные результаты для ванадия. В полученном растворе ванадий определяется перекисным или фосфоромолибдатным методом.

При анализе титаномагнетитов с повышенным содержанием ванадия иногда, после однократного сплавления, последний не количественно извлекается водой. Необходимо более длительное сплавление чем обычно; нерастворимые остатки следует проверить на ванадий повторным сплавлением. По опыту лаборатории ВСЕГЕИ, сплавление с содой и селитрой в платиновых тиглях дает в этих случаях более надежные результаты, чем сплавление со щелочью и перекисью натрия.

При высоком содержании титана лучше применять фосфоромолибдатный метод колориметрического определения ванадия, так как часть титана иногда переходит в водную вытяжку. Окраску титана при перекисном методе можно подавить добавкой плавиковой

кислоты, однако больших количеств последней прибавлять не следует во избежание помутнения раствора.

При объемном определении титана ванадий или отделяется предварительно щелочной плавкой и извлечением сплава водой или может быть оттитрован вместе с титаном; в этом случае на содержание ванадия вносится поправка. Ванадий восстанавливается металлическим цинком до двухвалентного и при последующем титровании раствором трехвалентного железа окисляется до четырехвалентного.

Хромиты. Содержание ванадия в хромитах выражается обычно сотыми, редко десятными долями процента при десятках процентов хрома. Как указывалось на стр. 792, в этих случаях без отделения хрома объемные методы дают лишь приближенные результаты. Наиболее надежным является вариант фосфоровольфраматного колориметрического метода, при котором комплексное соединение осаждают аммонийными солями (стр. 789). Можно также отделить ванадий осаждением купферолом после предварительного восстановления хрома (стр. 793). При очень малом содержании ванадия в качестве коллектора добавляют соли окисного железа (10—15 мг в пересчете на железо). Прокаленный осадок сплавляют с содой, сплав выщелачивают водой и ванадий определяют колориметрическим методом. Еще лучше удалять хром электролизом на ртутном катоде (стр. 335).

Руды тяжелых металлов. Чаше всего в рудах тяжелых металлов ванадий связан со свинцом. Как показал опыт лаборатории ВСЕГЕИ, в присутствии больших количеств свинца ванадий не количественно переходит в водную вытяжку щелочного сплава. Поэтому в таких случаях следует руду разлагать азотной кислотой; нерастворимый остаток сплавляют, сплав выщелачивают водой и в водной вытяжке определяют ванадий колориметрическим путем. Для определения основного количества ванадия в азотнокислой вытяжке возможны два пути анализа: или отделение тяжелых металлов сероводородом после выпаривания с серной кислотой и удаления свинца или выделение ванадия (вместе с мышьяком, молибденом и др.) в виде ванадата свинца; если содержание свинца в пробе недостаточно, добавляют раствор уксусной кислоты (стр. 786).

Силикаты. Пробу обычно разлагают сплавлением с содой и селитрой; при очень высоком содержании кремнезема можно разложить ее плавиковой и азотной кислотами (стр. 785). Ванадий определяют колориметрическим путем, перекисным или фосфоровольфраматным методом.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Аллмарин И. П. Ж прикл. хим., XVII, 83 (1944).
- 2 Бячко А. К., Волкова А. И. Зав. лаб. № 5, 518 (1952).
- 3 Виноградов А. И. ДАН СССР, № 10, 249 (1931).

4. Морачевский Ю. В., Гордеева М. Н. Вестник ЛГУ, № 11, 139 (1955).
 5. Сырокомский В. С. Анализ железных и марганцевых руд, Металлургияиздат, 1950.
 6. Сырокомский В. С., Клименко Ю. В. Ванатаметрия, Металлургияиздат, 1950.
 7. Финкельштейн Д. Н. Зав. лаб., № 10, 1183 (1951).
 8. Meyer J., Pawlitta A. Z anal. Chem., 69, 15 (1926).
 9. Sandell E B Ind Eng Chem, Anal Ed, 28, 336 (1936).
 10. Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium. T. 1, Дюссельдорф, 1939.
-

МОЛИБДЕН

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Наиболее распространенным минералом молибдена является *молибденит*, или *молибденовый блеск* MoS_2 , свинцово-серого цвета, похожий на графит, жирный на ощупь. Встречается с кислыми изверженными породами главным образом с гранитами и гранодиоритами. Широко распространен в гидротермальных кварцевых жилах; для молибденита вообще характерно нахождение с кварцем. Иногда молибдениту сопутствуют слюды, флюорит, вольфрамит, сульфиды меди, железа, цинка. Молибденит разлагается азотной кислотой.

В зонах окисления молибден представлен молибдатами. *Повелит* CaMoO_4 встречается в зонах окисления молибденовых месторождений, иногда и в первичных рудах. Часто содержит изоморфную примесь вольфрама; содержание трехоксида вольфрама доходит до 10%. *Ферримолибдит* $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ является продуктом изменения молибденита. *Вульфенит* PbMoO_4 приурочен к зонам окисления свинцово-цинковых месторождений. Окисленные минералы молибдена растворимы в разбавленных минеральных кислотах и разлагаются содой и аммиаком.

Молибден широко распространен в рассеянном состоянии, часто сопутствует меди, висмуту, а также встречается в горючих сланцах.

II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Молибден образует ряд окислов. Наиболее устойчивым является его высший окисел — трехокись молибдена, или молибденовый ангидрид, высокоплавкий (т. пл. 800°) белый порошок, желтеющий при нагревании. Трехокись молибдена ограниченно растворима в воде и несколько лучше в соляной и азотной кислотах; растворяется в плавиковой и концентрированной серной кислотах, в щелочах и аммиаке. При нагревании выше 400° трехокись молибдена начинает возгоняться.

При осторожном подкислении растворов щелочных молибдатов выделяется студенистая молибденовая кислота. Известны две формы ее — белая и желтая. Обе формы молибденовой кислоты растворимы в щелочах, карбонатах щелочных металлов, аммиаке и в избытке минеральной кислоты.

Молибдаты весьма разнообразны. При избытке щелочи образуются нормальные молибдаты типа M_2MoO_4 . В отсутствие избытка щелочи образуются полимолибдаты с общей формулой $mM_2O \cdot nMoO_3$, где n больше m . Наиболее устойчивы парамолибдаты $3M_2O \cdot 7MoO_3 \cdot nH_2O$; таким парамолибдатом является продажный молибденовокислый аммоний $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$.

Молибдаты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде, остальные, как правило, нерастворимы. В анализе имеет широкое применение молибдат свинца $PbMoO_4$, кристаллический осадок песочного цвета, не растворимый в разбавленной уксусной кислоте. Молибдаты свинца и кальция довольно устойчивы при прокаливании.

Нитрат закиси ртути в нейтральном растворе осаждает молибден (вместе с ванадием, вольфрамом, шестивалентным хромом и др.).

Сероводород осаждает сульфид молибдена MoS_3 коричневого цвета. Осаждение молибдена протекает не полностью из-за частичного его восстановления. Сульфид молибдена растворяется в сульфиде щелочных металлов и в сульфиде аммония, причем образуется красный раствор тиосоли.

Для молибдена характерна склонность к образованию гетерополикислот; многие из них применяются в аналитической практике (например фосфорномолибденовая, кремнемолибденовая).

При действии слабых восстановителей молибден восстанавливается до пятивалентного с образованием голубых коллоидных растворов; более сильные восстановители переводят его в трехвалентный. Эти реакции находят применение при определении молибдена объемным методом.

С роданидами в присутствии восстановителя молибден образует комплексное соединение пятивалентного молибдена, интенсивно окрашенное в оранжево-красный цвет. Избыток восстановителя восстанавливает молибден в сильноокислой среде до трехвалентного соединения, имеющего бледножелтый цвет. Реакция с роданидами лежит в основе колориметрического определения молибдена. Эфир, насыщенный соляной кислотой, извлекает из растворов роданидный молибденовый комплекс вместе с роданидом железа.

Ксантогенат калия в слабокислом растворе образует с молибденом комплексное соединение красно-фиолетового цвета. В тех же условиях получают окрашенные растворы ксантогенатов некоторых других металлов.

Характерной качественной пробой на молибден является реакция с концентрированной серной кислотой. Если такой кислотой смочить порошок молибденовой руды, выпарить кислоту досуха, затем прибавить еще 1—2 капли H_2SO_4 и еще раз выпарить, то получается остаток темноголубого цвета. При малом количестве молибдена окраска появляется, если на остаток после выпаривания подышать.

III. МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ МОЛИБДЕНОВЫХ РУД И МИНЕРАЛОВ

Для перевода молибдена в раствор можно пользоваться как сплавлением с едкими щелочами, так и разложением пробы кислотами. Предварительное прокаливание навески недопустимо, так как при этом может быть потеряна значительная часть молибдена.

1. РАЗЛОЖЕНИЕ СПЛАВЛЕНИЕМ

В качестве плавней применяются перекись натрия, едкие щелочи и их карбонаты. При обработке сплава водой молибден переходит в водную вытяжку. Если сплавление (или спекание) производилось без окислителя, рекомендуется водную вытяжку вместе с нерастворимым остатком кипятить с перекисью водорода, чтобы обеспечить полное окисление молибдена до шестивалентного, так как соединения молибдена низшей валентности плохо растворяются в щелочных растворах. Проведение сплавления описано при изложении колориметрического определения (стр. 806).

2. РАЗЛОЖЕНИЕ КИСЛОТАМИ

Окисленные минералы молибдена растворяются в разбавленных кислотах; молибденит разлагается концентрированной азотной кислотой. Растворение руд, содержащих молибденит, нередко затрудняется тем, что частички молибденита всплывают на поверхность и затем поднимаются по стенкам сосуда. Подробнее об этом сказано при описании хода анализа колориметрическим методом.

IV. ПОВЕДЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ХОДЕ АНАЛИЗА И МЕТОДЫ ЕГО ОТДЕЛЕНИЯ

При прокаливании навески значительная часть молибдена теряется, молибден, связанный с кальцием или свинцом, остается в прокаленном остатке. Молибден, находящийся в рассеянном состоянии в силикатных породах, в обычном ходе силикатного анализа в основной массе остается в растворе и попадает в фильтрат после осаждения магния; часть его увлекается осадком полуторных окислов. В присутствии молибдена в этот осадок может частично попасть и кальций в виде молибдата кальция. В рудах, содержащих цветные металлы, молибден обычно приходится выделять, так как его присутствие мешает определению ряда элементов.

Методы отделения молибдена от сопутствующих элементов зависят от способа разложения пробы и метода конечного определения молибдена.

1. ОТДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА ЕДКИМИ ЩЕЛОЧАМИ

Отделение молибдена едкими щелочами осуществляется извлечением его водой из щелочного сплава или кипячением анализируемого раствора с едким натром. Этим путем молибден легко отделяется, например, от больших количеств железа.

2. ОТДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА АММИАКОМ

Отделение молибдена аммиаком широко практикуется в анализе. В присутствии достаточного количества железа этим методом можно отделить молибден от небольших количеств вольфрама, ванадия, фосфора и мышьяка, переходящих вместе с молибденом в раствор при обработке щелочами.

Ход анализа. Анализируемый кислый раствор выпаривают до кашицеобразного состояния (для удаления большей части кислоты), прибавляют 20—30 мл воды, нейтрализуют аммиаком (не доводя до муты), нагревают почти до кипения и тонкой струей, при сильном перемешивании, вливают в 75—100 мл нагретого также почти до кипения 10% NH_4OH . Дают осадку осесть, фильтруют его и промывают горячей водой, содержащей аммиак. Затем осадок растворяют в соляной кислоте и снова переосаждают таким же образом. При больших осадках необходимо третье переосаждение. Длительного нагревания с аммиаком следует избегать, так как при удалении избытка аммиака молибден может частично осесть в виде молибдата железа.

Если содержание железа в пробе недостаточно, то к анализируемому раствору добавляют перед осаждением аммиаком раствор хлорного железа. Количество железа в растворе должно быть не менее десятикратного по отношению к фосфору, мышьяку и вольфраму. При больших количествах вольфрама отделение последнего может быть неполным.

В присутствии значительных количеств свинца и кальция часть молибдена увлекается в осадок. В таких случаях необходимо до обработки анализируемого раствора аммиаком отделить большую часть свинца и кальция серной кислотой.

3. ОТДЕЛЕНИЕ В ВИДЕ МОЛИБДАТА СВИНЦА

Отделение в виде молибдата свинца является одним из основных методов выделения молибдена и применяется при его весовом определении, а также для отделения молибдена от меди. Ванадий, вольфрам, шестивалентный хром и пятивалентный мышьяк осаждаются вместе с молибденом.

Ход анализа описан при изложении весового метода определения молибдена (стр. 810).

4. ОТДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА СЕРОВОДОРОДОМ

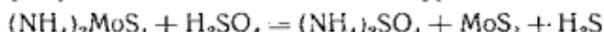
Метод отделения молибдена сероводородом в рядовых анализах применяется редко, так как полное осаждение молибдена, особенно при большом его содержании, достигается довольно сложными путями. При осаждении сероводородом, в особенности в солянокислой среде, молибден нередко частично восстанавливается, образуя голубые коллоидные растворы. Из этих растворов выделить молибден сероводородом удается только после его окисления. Если проба не содержит ванадия, также дающего при пропускании сероводорода растворы голубого цвета, то эта окраска может служить признаком неполного выделения молибдена. Присутствие железа благоприятно действует на выделение молибдена.

Чтобы добиться полного выделения молибдена, рекомендуются приемы осаждения под давлением и осаждения без применения давления.

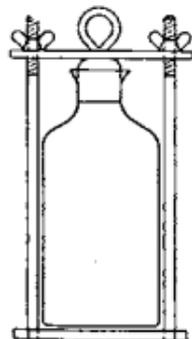
Осаждение под давлением

Раствор, содержащий молибден, может насыщаться сероводородом в аммиачном растворе с последующим подкислением или в слабоокислом (серникокислым) растворе. Если проба содержит вольфрам или ванадий, следует прибавить 1—3 г винной кислоты или виннокислой соли.

Осаждение из аммиачного раствора. Аммиачный раствор помещают в узкогорлую толстостенную склянку объемом 200—300 мл и пропускают через него сероводород в течение 15—20 мин. При этом образуется тиосоли молибдена; при заметном ее содержании раствор окрашивается в красный цвет. Затем раствор осторожно подкисляют серной кислотой (1:1) так, чтобы концентрация ее не превышала 2% по объему. При этом наблюдается бурное выделение сероводорода и осаждение сульфида молибдена в виде бурых хлопьев.



Склянка для осаждения молибдена под давлением



Сероводород пропускают еще 5—10 мин. и доливают раствор в склянку сероводородной водой так, чтобы он занял не более трех четвертей объема (иначе склянку разорвет). Склянку закрывают резиновой пробкой и закрепляют специальным проволочным зажимом (см. рисунок), состоящим из двух металлических пластинок, соединенных отрезками проволоки диаметром 1—2 мм. Нижняя пластинка закреплена неподвижно, а верхняя может передвигаться и закрепляться гайками на верхних концах проволоки, снабженных винтовой нарезкой. По опыту лаборатории ВСЕГЕИ, случаи

разрыва склянок с таким зажимом несравненно реже, чем при обвязывании горлышка с пробкой.

Склянку подвешивают на металлическом или стеклянном стержне в бане с водой так, чтобы склянка не соприкасалась с ее дном, нагревают до кипения и кипятят пять минут. После полного охлаждения склянку вынимают, раствор фильтруют и промывают подкисленной сероводородной водой. Осадок в кислотах растворяется с трудом. Для растворения осадка рекомендуется применять смесь азотной кислоты с бромной водой или с хлоратом калия.

Осаждение из кислого раствора. Через раствор, помещенный в узкогорлую склянку и содержащий 2—3% свободной H_2SO_4 , пропускают сероводород в течение 15—20 мин. Затем склянку закрывают; весь дальнейший анализ ведется так же, как при аммиачном методе.

Осаждение без применения давления

Осаждение молибдена без применения давления лучше начинать пропусканием сероводорода через аммиачный раствор с последующим подкислением раствора серной или соляной кислотой. Из сернокислого раствора молибден осаждают при кислотности среды, равной 0,02—0,1 нормальности. Осаждение молибдена из солянокислого раствора протекает менее полно. Осаждение производят пропусканием сильной струи сероводорода через раствор, нагретый до 80°. По данным В. Р. Шеллера [37] осаждение является количественным, если содержание молибдена не превышает 30 мг в 100 мл раствора.

Для извлечения оставшегося в растворе молибдена фильтрат от основного осадка кипятят для удаления сероводорода, затем окисляют молибден кипячением с персульфатом аммония и повторяют осаждение сероводородом в тех же условиях.

V. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

Для определения молибдена достаточно надежными являются колориметрический, объемный и весовой методы.

При анализе минерального сырья наибольшее распространение имеет колориметрический метод. Этим методом определяется молибден при его содержании от тысячных до десятых долей процента. Метод характеризуется высокой чувствительностью и воспроизводимостью при относительно малой затрате времени.

При содержании молибдена, выражающемся десятками процентов, наиболее надежно объемное определение. Объемные методы, широко используемые при анализе металлов или продуктов обогащения руд, при анализе сырья применяются реже, так как пробы с высоким содержанием молибдена относительно редки.

Весовое определение молибдена в форме молибдата свинца применяется довольно часто для богатых руд, а также для установки титра стандартных растворов. Менее распространено определение молибдена в виде окиси. Этот метод имеет ряд недостатков, о которых сказано на стр. 812.

1. ВЫБОР МЕТОДА РАЗЛОЖЕНИЯ ПРОБЫ

Для колориметрического определения молибдена можно применять как кислотную обработку, так и разложение пробы сплавлением. Сплавление следует безусловно предпочесть для материалов, содержащих органические вещества, а также при высоком содержании железа или никеля. В остальных случаях методы разложения пробы равноценны.

Для весового и объемного методов определения молибдена следует применять разложение пробы кислотами с последующим отделением молибдена аммиаком. Разложение пробы сплавлением, с переводом молибдена в водную вытяжку сплава, не является рациональным, так как с молибденом переходят в вытяжку мешающие определению элементы (вольфрам, ванадий, хром). Железо, отделяемое от молибдена при этом методе, приходится затем добавлять для осаждения указанных выше элементов. Поэтому сплавление можно применять только при отсутствии хрома, вольфрама и ванадия.

При высоком содержании свинца или кальция основную массу этих элементов лучше отделять в начале анализа выпариванием с серной кислотой.

2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДАТА

Метод основан на образовании (в присутствии роданида и восстановителя) комплексного соединения пентавалентного молибдена, окрашенного в оранжево-красный цвет. В качестве восстановителя обычно пользуются хлоридом олова или тиомочевинной [34].

Разложение руды можно осуществить сплавлением (или спеканием) со щелочами или обработкой кислотами. В присутствии органических веществ (например при анализе горючих сланцев) следует использовать сплавление, так как при разложении кислотами получаются окрашенные растворы.

Колориметрирование может производиться в серноокислом или сернистом растворе. Присутствие азотной (но не азотистой) кислоты допускается. Окраска наиболее устойчива и лучше развивается в растворе, содержащем избыток 7—8% H_2SO_4 (по объему). При содержании серной кислоты менее 5% замедляется восстановление роданида железа. При большом избытке серной кислоты (свыше 10% по объему) окраска молибденового комплекса менее устойчива.

Прибавление соли трехвалентного железа в количестве, приблизительно равном количеству молибдена, дает более интенсивную и устойчивую окраску. Большие количества железа определению не мешают, но замедляют процесс восстановления. Разложение проб с высоким содержанием железа лучше осуществлять сплавлением, либо отделять железо аммиаком или едким натром.

Определение может производиться как в водном растворе [4], так и с экстракцией молибденового комплекса органическими растворителями. Определение с применением экстракции особенно ценно при малом содержании молибдена, так как окрашенное соединение может быть извлечено небольшим объемом растворителя. Кроме того, окраска молибденового комплекса в органическом растворителе более устойчива. Устойчивость окраски резко уменьшается с повышением температуры, а при температуре ниже 10° замедляется развитие окраски. Рекомендуется при повышенной температуре помещения (выше 20°) охлаждать растворы (погружением в воду) во время приливания реактивов и перед определением.

В качестве растворителей применяют бутиловый и амилловый спирты, этиловый эфир, амиллацетат и некоторые другие вещества. По опыту лаборатории ВСЕГЕИ, наиболее удобен *n*-бутиловый спирт, который имеет более высокую точку кипения, чем этиловый эфир, и не обладает неприятным запахом амиллового спирта.

Растворитель должен быть свободен от мешающих примесей. Очистка его достигается взбалтыванием в делительной воронке с равным объемом воды. Добавление к растворителю водного раствора роданида и хлорида олова не должно вызывать появления окраски. Отработанный растворитель регенерируется перегонкой.

Если присутствует вольфрам, дающий с роданидами желтое окрашивание, то влияние его устраняется прибавлением винной или лимонной кислоты. Образующееся комплексное соединение вольфрама с винной кислотой не реагирует с роданидами.

Определению молибдена роданидным методом мешают хром и ванадий, образующие в этих условиях окрашенные растворы. Влияние этих элементов проявляется в меньшей степени, когда применяется метод экстракции или хром и ванадий добавляются к эта-
лону.

Разложение руды

Разложение кислотами. Навеску тщательно растертой руды 0,5—1 г смачивают водой, прибавляют 5—10 мл конц. HNO_3 и оставляют на час (можно на ночь). Затем прибавляют тройной объем концентрированной соляной кислоты, нагревают до кипения, кипятят 5—10 мин., слегка охлаждают, добавляют 20 мл H_2SO_4 (1:1) и выпаривают до паров. Раствор охлаждают, прибавляют

немного воды и снова выпаривают до выделения паров для полного удаления азотной кислоты.

Если руда содержит молибденит, то он при разложении часто всплывает на поверхность, образуя темносерую пленку, постепенно поднимающуюся по стенкам. При недостаточно тонком измельчении можно заметить блестящие черные точки, которые растворяются с трудом. Надо внимательно следить за разложением пробы, чтобы полностью перевести молибденит в раствор. Для ускорения разложения пленку молибденита можно смыть со стенок спиртом (1—2 мл). По охлаждению прибавляют к сульфатному остатку 30—40 мл воды и нагревают до кипения, чтобы перевести в раствор серноокислые соли. Если проба содержит медь, добавляют несколько кусочков металлического алюминия (0,2—0,3 г) и кипятят до обесцвечивания раствора. Медь осаждается на алюминии в виде губчатой массы. Если медь предварительно не удалена из анализируемого раствора обработкой алюминием, то возможно образование с роданидами белого осадка одновалентной роданистой меди; этот осадок может быть отфильтрован перед колориметрированием раствора.

Нерастворимый остаток (вместе с алюминием, если отделялась медь) отфильтровывают и фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 100 мл. Осадок промывают горячим 1% раствором H_2SO_4 , затем один-два раза 2% раствором Na_2CO_3 и наконец один раз горячей водой. Полученный раствор должен содержать избыток серной кислоты около 7% по объему. Если при выпаривании удалено слишком много кислоты, к фильтрату добавляют серную кислоту. Раствор в колбе по охлаждению доводят до метки и перемешивают.

Разложение сплавлением или спеканием. Навеску руды 0,5—1 г сплавляют в железном тигле с 6—8-кратным количеством едкого натра. В присутствии сульфидов и больших количеств закисного железа рекомендуется добавить к щелочи 0,5 г перекиси натрия. Можно сплавлять и с одной перекисью натрия (6—8-кратное количество), но при этом больше портятся тигли.

Э. А. Остроумов [4] рекомендует производить спекание с двукратным количеством перекиси натрия в течение 10 мин. на паяльной горелке. Можно также сплавлять пробу с карбонатами щелочных металлов.

При большом содержании органических веществ сплавление со щелочами и в особенности с перекисью натрия протекает очень бурно. В этом случае нагревание начинают очень осторожно, не допуская вспышек на поверхности сплава, так как при этом возможны потери молибдена. После прекращения вспенивания смесь нагревают еще минут пять при температуре темнокрасного каления.

По охлаждению сплав выщелачивают водой. Если сплавление проводилось без перекиси натрия, то вытяжку вместе с остатком кипятят с 2—3 мл 3% H_2O_2 , чтобы обеспечить полное окисление молибдена до шестивалентного, так как соединения молибдена низкой валентности плохо растворяются в щелочах.

Если в водную вытяжку перешла медь (фиолетовый оттенок), то раствор кипятят в течение 5 мин. с несколькими каплями формалина, после чего фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл и промывают нерастворимый остаток горячей водой. По охлаждении раствор разбавляют водой до метки и перемешивают.

Применяемые для сплавления тигли необходимо проверить на содержание молибдена. Количество молибдена, переходящее при сплавлении в раствор, зависит от температуры сплавления и его продолжительности; поэтому холодная проба не дает надежной поправки. Если в тиглях содержится заметное количество молибдена, то ими нельзя пользоваться; при отсутствии других тиглей следует применить разложение пробы кислотами.

Колориметрическое определение молибдена в отсутствие вольфрама

Метод с применением экстракции. В мерный цилиндр с притертой пробкой или цилиндр Эггерца отбирают 10—20 мл раствора, подготовленного к анализу, нейтрализуют серной кислотой (1:1) по лакмусу, взбалтывают, приоткрывая пробку, чтобы выпустить углекислый газ (если проба разложена сплавлением), и добавляют 2—3 мл избытка кислоты. Если проба разложена кислотами, серную кислоту добавлять не надо. Затем последовательно приливают 2,5 мл раствора роданида (реактив 1), 1 мл раствора соли трехвалентного железа (реактив 2) и 3—5 мл раствора хлорида олова (реактив 3).

После прибавления каждого реактива раствор взбалтывают и охлаждают. Соблюдать указанный порядок прибавления реактивов обязательно.

От прибавления роданида раствор приобретает красную окраску роданистого соединения железа; после взбалтывания с хлоридом олова окраска железа постепенно исчезает и выступает оранжево-красная окраска молибденового соединения. Если окраска железа исчезает очень медленно (более минуты), то это указывает на недостаточное количество хлорида олова.

К раствору, в зависимости от интенсивности его окраски, прибавляют 2—10 мл эфира или другого органического растворителя (реактив 6). Раствор взбалтывают и после разделения слоев и обесцвечивания водного слоя сравнивают окраску с серией стандартных растворов или же отделяют эфирный слой и определяют молибден с помощью колориметра или фотометра.

Если окраска слишком интенсивна, берут меньшую aliquотную часть или отбирают пипеткой часть раствора в другую мерную колбу и доводят до метки разбавленной серной кислотой (реактив 7а). При очень малом содержании молибдена берут 50 мл раствора и 1—2 мл эфира или повторяют определение из большей навески.

Содержание молибдена вычисляют по формуле

$$\% \text{ Mo} = \frac{V_2 T V_1 (10)}{V_1 a}$$

где V^3 — объем стандартного раствора, мл;
 T — титр стандартного раствора;
 V_1 — общий объем испытуемого раствора, мл;
 V_2 — объем испытуемого раствора, взятый для определения, мл;
 a — навеска, г.

При работе с колориметром окрашенный слой отделяют в делительной воронке. При значительном содержании молибдена повторяют экстрагирование и если повторная вытяжка окрашена, присоединяют ее к первой. Измеряют объем эфирного раствора и сравнивают со стандартным раствором в колориметре Дюбоска. Высота столбиков стандартного и испытуемого растворов должна различаться не более чем в два раза.

Фотоколориметрическое определение проводится с применением синего светофильтра (максимум пропускания при 450—500 м μ). Калибровочную кривую строят на стандартных растворах, содержащих те же соли, что и проба.

Приготовление шкалы стандартных растворов

В мерные цилиндры с притертыми пробками отмеривают из микробюретки 0,01—0,5 мл стандартного раствора молибдена. Объем в каждом цилиндре доводят до 10 мл 7% раствором H_2SO_4 (реактив 7а) если проба была разложена кислотами, и серной кислотой, содержащей то же количество соли щелочного металла, как и испытуемый раствор (реактив 7б), если проба была разложена сплавлением. После этого прибавляют растворы роданида, соли железа, хлорида олова и растворителя в тех же количествах и в том же порядке, как к испытуемому раствору (при разложении кислотами соль железа к испытуемому раствору можно не прибавлять, но прибавление ее к стандартному раствору обязательно).

Через 10—15 мин. сравнивают окраски. Если окраска пробы приходится между двумя стандартами, готовят стандарт с промежуточным содержанием молибдена. Надо, разумеется, строго следить, чтобы объемы эфирного слоя стандарта и пробы были одинаковы.

Метод без применения экстракции. Весь ход подготовки пробы такой же, как при методе с применением экстракции. После прибавления всех реактивов раствор доводят до определенного объема (50 или 100 мл) и через 15 мин. колориметрируют, пользуясь колориметром или шкалой стандартных растворов, приготовленных в тех же условиях и разбавленных до того же объема. При малом содержании молибдена целесообразно просматривать растворы вертикально, сверху вниз.

Следует иметь в виду, что в водных растворах окраска менее устойчива, чем в органических растворителях. Колориметрирование

следует заканчивать в течение часа с момента получения окраски. Если окраска ослабевает или у поверхности появляется красноватый оттенок, то следует добавить хлористое олово.

Окраска водных растворов чувствительна к повышенной температуре. В условиях жаркого климата следует охлаждать пробы и проводить работу возможно быстрее. Опасность заключается также в том, что обесцвечивание стандартного и анализируемого растворов может происходить с различной скоростью. Это надо учитывать и при фотоколориметрическом определении при построении калибровочной кривой.

Колориметрическое определение молибдена в присутствии вольфрама

Вольфрам дает с роданидами зеленовато-желтые растворы; окрашенное соединение также извлекается органическими растворителями.

Вольфрам связывают виннокислыми солями в бесцветное комплексное соединение, не реагирующее с роданидами.

Ход анализа. К взятой из мерной колбы пробе раствора прибавляют, в зависимости от содержания вольфрама, 2—5 мл виннокислого раствора (реактив 5) из расчета 3 г винной кислоты на 1 г WO_3 . При определении молибдена в вольфрамовых концентрациях приходится прибавлять 10—12 мл виннокислого раствора. Дальнейший ход анализа такой же, как в отсутствие вольфрама.

При определении молибдена в вольфрамовых концентрациях и минералах нельзя допускать выпадения вольфрамовой кислоты в осадок; как показывает опыт, этот осадок может увлечь значительную часть молибдена.

Реактивы

1. *Роданид калия или аммония* — 25% раствор.
2. *Железоаммонийные квасцы или хлорное железо* — 1% раствор.
3. *Дихлористое олово* — 10% раствор 10 г кристаллического $SnCl_2$ растворяют при нагревании в 10 мл конц. H_2SO_4 и разбавляют до 100 мл водой. Лучше готовить раствор небольшими порциями и пользоваться свеженриготовленным. При хранении раствора полезно добавить к нему несколько кусочков металлического олова.
4. *Стандартный раствор молибдена.* 1,85 г молибдата аммония растворяют в дистиллированной воде, переносят раствор в мерную колбу емкостью 1 л и доливают до метки водой. 100 мл этого запасного раствора разбавляют водой до литра. Полученный стандартный раствор содержит 0,0001 г Мо в 1 мл. Титр его устанавливают весовым методом, осаждением в виде молибдата свинца.
5. *Винная или лимонная кислоты, виннокислый натрий или сегнетова соль* — 25% раствор (для определения молибдена в присутствии вольфрама).
6. *Эфир, n-бутиловый или изопентиловый спирт* или другой растворитель.
7. *Серная кислота для разбавления стандартных растворов.*
 - а) при кислотном разложении: к 85 мл воды прибавляют 15 мл H_2SO_4 (1:1);
 - б) при разложении сплавлением: к 100 мл 5% раствора NaOH прибавляют 20 мл H_2SO_4 (1:1).

3. ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

Определение в виде молибдата свинца

Метод основан на образовании в уксуснокислом растворе кристаллического осадка молибдата свинца. Эта соль не меняет состава при прокаливании, не восстанавливается углем фильтра и имеет низкий переводный множитель на молибден. Вместе с молибденом в этих условиях осаждаются вольфрам, ванадий и мышьяк. Эти элементы могут быть предварительно удалены из раствора обработкой аммиаком с избытком соли трехвалентного железа. Надо иметь в виду, что при высоком содержании вольфрама осаждение его может быть не количественным.

Повышенные результаты для молибдена могут получиться вследствие соосаждения свинца. Поэтому следует избегать большого избытка осадителя и приливать раствор ацетата свинца к анализируемому раствору по каплям. По этой же причине надо по возможности избегать наличия в анализируемом растворе сульфат-ионов и вести осаждение в присутствии избытка ацетата аммония. Осаждение и промывание осадка должно проходить в достаточно кислом растворе, чтобы помешать выпадению основных солей свинца и получить лучше фильтрующийся осадок. Прокаливание осадка следует вести при не слишком высокой температуре и не долго, так как иначе возможны потери.

Ход анализа. Навеску 0,25—5 г помещают в стакан емкостью 200—300 мл, приливают 15 мл HNO_3 (уд. вес 1,40) и по окончании бурной реакции нагревают до прекращения выделения окислов азота, следя за тем, чтобы не осталось неразложившихся частиц молибденита (стр. 806). Затем приливают 5—10 мл конц. HCl и выпаривают почти досуха. Если руда содержит большое количество свинца или кальция, прибавляют 3—10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до выделения густых паров; по охлаждении разбавляют водой до 40—50 мл, нагревают до растворения основных солей и дают охладиться. Осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, подкисленной серной кислотой, и сохраняют. Фильтрат выпаривают до удаления серной кислоты, смачивают 2—5 мл HCl или HNO_3 и разбавляют 30—40 мл воды.

Если руда не содержит больших количеств свинца или кальция, обработки серной кислотой не требуется и остаток после выпаривания с соляной кислотой разбавляют водой, не отделяя нерастворимых частиц.

К разложенной тем или иным путем пробе прибавляют аммиак до заметного запаха и еще 10 мл избытка его, нагревают до кипения (долго кипятить не следует) и сливают раствор через неплотный фильтр. Осадок промывают теплым 2% раствором NH_4NO_3 , к которому прибавлен аммиак.

Осадок с фильтра смывают в тот же стакан, растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1) и переосаждают аммиаком. Лучше

всего отделение проходит, если раствор нейтрализовать аммиаком, не доводя до муты, нагреть до кипения и медленно, при помешивании, влить в 50—70 мл NH_4OH (1:1), тоже нагретого почти до кипения.

Если содержание железа в пробе достаточно велико, то при этой операции молибден отделяется не только от железа и алюминия, но также от фосфора, мышьяка, ванадия и вольфрама. Если руда содержит мало железа, то перед обработкой аммиаком добавляю раствор соли трехвалентного железа. Количество трехвалентного железа должно быть не менее десятикратного по отношению к элементам, подлежащим удалению. Окраска осадка должна быть красно-бурой, обычной для гидроокиси железа. Осадок отфильтровывают, промывают, как в первый раз, и сохраняют.

При значительном содержании молибдена обе аммиачные вытяжки соединяют и разбавляют водой до 300—400 мл; при малом содержании молибдена — упаривают, чтобы объем был не больше 100 мл. Раствор подкисляют соляной кислотой (1:1) до слабокислой реакции, добавляют 8—10 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 5 мл CH_3COOH , нагревают до кипения и медленно, по каплям прибавляют из бюретки раствор ацетата свинца (реактив 1). Конец осаждения определяют капельной пробой с раствором танина (реактив 3); при известном навеске этой пробы можно не производить, так как при избытке осадителя раствор просветляется. Приливают еще 2—3 мл $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ и 5—10 мл CH_3COOH , слабо кипятят 15—20 мин., пока осадок не станет зернистым, и дают постоять на теплой плитке. Если содержание молибдена невелико, то раствор с осадком лучше оставить на несколько часов или на ночь. Затем осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают горячим подкисленным раствором ацетата аммония (реактив 2) — сначала 2—3 раза декантацией, затем на фильтре до удаления ионов свинца (проба с хроматом калия).

Осадок с фильтром озоляют во взвешенном фарфоровом тигле и прокалывают при темнокрасном калении до постоянного веса. Слишком долгого и сильного прокалывания следует избегать.

Вес осадка, умноженный на 0,2613, дает содержание молибдена.

При точной работе все осадки, полученные в ходе анализа, проверяют на молибден. Для этого их озоляют, сплавляют со щелочью в железном тигле и определяют молибден колориметрическим путем.

Примечания. 1. Осаждение должно производиться из достаточно кислого раствора, при осаждении из слабокислых растворов осадки получаются очень мелкозернистые и фильтруются с трудом.

2. Длительного кипячения раствора с осадком молибдата свинца следует избегать так как при кипении удаляется много уксусной кислоты и могут осесть основные соли свинца. В этом случае результаты для молибдена будут повышены.

3. Промывание надо вести подкисленным раствором ацетата аммония, так как в щелочных растворах молибдат свинца растворяется.

4. При высоком содержании вольфрама последний может полностью не осесть с железом. В этом случае осадок молибдата свинца следует пропустить на содержание вольфрама. Осадок растворяют в азотной кислоте (1:1), выпаривают раствор с серной кислотой (1:1) до выделения паров и по охлаждению разбавляют водой. Сульфат свинца отфильтровывают и к фильтрату добавляют едкий натр или едкие кали, после чего определяют вольфрам колориметрическим методом (стр. 819).

Реактивы

1. Раствор ацетата свинца. 40 г $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ и 10 мл 80% CH_3COOH растворяют в воде и раствор разбавляют до 1 л.
2. Промывная жидкость — 2% раствор $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, содержащий 1—2 мл CH_3COOH в 100 мл.
3. Таннин — 1% водный раствор.

Определение в виде трехокси молибдена

Вместо осаждения молибдена ацетатом свинца к аммиачной вытяжке добавляют винную кислоту или виннокислую соль, если проба содержит вольфрам или ванадий, и осаждают молибден сероводородом (стр. 802).

Осадок сульфида отфильтровывают через взвешенный тигель Гуча (а при отсутствии его — через бумажный беззольный фильтр) и промывают сероводородной водой, подкисленной серной или соляной кислотой. Осадок высушивают и переводят сульфид молибдена в окись. При фильтрации через бумажный фильтр осадок возможно полное снимают и фильтр сжигают отдельно во взвешенном фарфоровом тигле при возможно более низкой температуре и затем в тигель вносят снятый с фильтра осадок сульфида молибдена. Тигель с осадком ставят на проволочную подставку или в прорез куска асбеста, который помещают в другой, больший тигель так, чтобы между основаниями тиглей было свободное пространство. Тигель с осадком накрывают часовым стеклом и наружный тигель осторожно нагревают. Сульфид молибдена окисляется по реакции



Как только исчезнет запах сернистого газа, часовое стекло снимают и нагревают наружный тигель еще некоторое время. По охлаждении взвешивают осадок трехокси молибдена и проверяют его на чистоту. Для этого его обрабатывают теплым 10% NH_4OH ; нерастворившийся остаток отделяют, высушивают, прокалывают и взвешивают. Из веса трехокси молибдена вычитают вес остатка, не растворимого в 10% растворе NH_4OH . В присутствии меди следует выделять молибден ацетатом свинца.

Описанный метод определения молибдена имеет в настоящее время ограниченное применение. Многие авторы указывают, что этим методом следует определять количества молибдена, не превышающие 10 мг, а такие количества быстрее и надежнее определяются колориметрическим путем.

4. ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

Амальгамированный цинк восстанавливает высшие соединения молибдена до трехвалентного. Восстановленный раствор молибдена собирают в раствор соли трехвалентного железа, окисляющего трехвалентный молибден до промежуточного соединения. Смесь соединений молибдена низкой валентности и восстановленного железа окисляют перманганатом. Общий расход перманганата эквивалентен количеству трехвалентного молибдена, перешедшему в шестивалентный.

Метод применим в отсутствие элементов, восстанавливаемых цинком (железо, титан, вольфрам и ванадий и др.). Подготовка пробы проводится так же, как и для весового определения.

Объемный метод определения молибдена применяется при серийных анализах богатых руд и концентратов.

Ход анализа. Если анализируемая проба содержит медь, ее предварительно удаляют восстановлением цинком. Вместе с медью осаждаются сурьма и мышьяк. Для полного осаждения мышьяка рекомендуется перед обработкой раствора цинком прибавить сульфат меди.

Анализируемый раствор (возная вытяжка после сплавления или аммиачный фильтрат) подкисляют серной кислотой, добавляют ее избыток в 5 мл и приливают 3 мл 4% раствора CuSO_4 . К полученному раствору, объем которого доводят до 150 мл, постепенно прибавляют 5 г Zn, раздробленного до 30 меш. При слишком бурном протекании реакции колбу охлаждают. По окончании выделения водорода смесь подогревают около 15 мин., добавляют немного серной кислоты, фильтруют и промывают холодной водой. В отсутствие меди эта операция пропускается.

Подготовленный раствор смешивают с 20 мл H_2SO_4 (1:1), нагревают до 60—70° и пропускают через редуктор Джонса с амальгамированным цинком. Оттянутый конец редуктора погружают (почти до дна) в колбу-приемник, в которую предварительно налито 30—35 мл раствора соли трехвалентного железа, содержащего фосфорную кислоту, и воздух из которой вытеснен углекислым газом.

Через редуктор, после того как из него вытечет анализируемый раствор, пропускают 100 мл теплой 5% H_2SO_4 и столько же чистой воды. Затем колбу-приемник отключают и восстановленную жидкость титруют 0,1 н. или 0,2 н. раствором KMnO_4 .

При значительном содержании молибдена жидкость в приемнике окрашивается в красный цвет. При титровании перманганатом раствор постепенно обесцвечивается и в эквивалентной точке от избытка перманганата появляется розовая окраска.

Необходимо провести холостой опыт и внести соответствующую поправку.

Реактивы

1. Цинк гранулированный в 30 меш (для отделения меди).
2. Редуктор, заряженный амальгамированным цинком (стр. 751).
3. Сульфат меди — 4% раствор
4. Раствор соли трехвалентного железа. В 500 мл воды растворяют 100 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, добавляют 50 мл H_2SO_4 (1:1), 150 мл H_3PO_4 и разбавляют водой до 1 л.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЕННОГО МОЛИБДЕНА

Раздельное определение сульфидного и окисленного молибдена требуется часто для промышленной оценки месторождения.

Определение основано на разнице в растворимости молибденита и окисленных минералов молибдена.

Ход анализа. Навеску 0,5—1 г в течение 30 мин. обрабатывают при кипячении 50 мл HCl (1:10), отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его горячей водой. Фильтрат выпаривают с 10 мл H_2SO_4 (1:1) до выделения паров и по охлаждению разбавляют водой. Если выпадает значительный осадок сульфата свинца или кальция, его отфильтровывают; если осадок невелик — можно не фильтровать. Раствор доводят в мерной колбе до 100 мл и в аликвотной части определяют молибден колориметрическим путем.

Если в раствор перешла медь (голубой раствор), ее отделяют осаждением едкой щелочью.

Если из окисленных минералов присутствует только молибдит, можно применять извлечение окисленного молибдена аммиаком или содой; при значительных количествах кальция возможно неполное извлечение молибдена.

VI. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ МОЛИБДЕНОВЫХ РУД

Молибденовые руды обычно сопровождаются силикатами и кварцем, могут содержать сульфиды цветных металлов, а также касситерит и вольфрамовые минералы. Вульфенит связан со свинцово-цинковыми месторождениями и нередко сопровождается минералами ванадия.

Анализ целесообразно начинать с отделения свинца, так как он будет мешать при дальнейших разделениях.

Руды разлагают азотной кислотой (следует учитывать предосторожности при растворении молибденита, стр. 806); раствор выпаривают с серной кислотой до выделения паров. Остаток обрабатывают уксусом аммония для извлечения свинца. При больших нерастворимых остатках и высоком содержании кальция остаток после извлечения уксусом лучше обработать горячей разбавленной соляной кислотой и в соединенных вытяжках осадить свинец сероводородом. Если руда содержит висмут, он частично может остаться со свинцом. Определение свинца, а также кальция и других примесей производится методами, описанными в соответствующих разделах.

Нерастворимый остаток, состоящий из пустой породы, может содержать касситерит и вольфрамовую кислоту, если вольфрам находится в виде шеелита или изоморфной примеси в молибденовых минералах. В присутствии вольфрамитов значительная часть нерастворимого остатка останется неразложившейся. Выделившуюся желтую вольфрамовую кислоту растворяют в аммиаке и определяют вольфрам колориметрическим или весовым путем.

Остаток при отсутствии вольфрама или олова анализируется методами силикатного анализа; в присутствии вольфрама и олова анализ производится как указано на стр. 838.

Раствор после первой обработки кислотами можно анализировать следующими методами.

1. Если из металлов сероводородной группы присутствует только медь, — целесообразно сразу после разложения пробы азотной кислотой или царской водкой отделить молибден в виде молибдата свинца (стр. 801). Дальнейший анализ фильтрата ведется методами, применяемыми для анализа руд цветных металлов.

В процессе выделения молибдена в виде молибдата свинца одновременно осаждается ванадий. Этот метод неприменим при высоком содержании кальция.

2. В рудах более сложного состава сначала отделяют серной кислотой свинец и большую часть кальция (при их отсутствии обработка серной кислотой опускается). Далее, молибден извлекают двукратной обработкой аммиаком с добавлением соли железа, если

содержание железа в руде недостаточно. В осадке с гидроокисью железа остаются мышьяк, сурьма, ванадий, вольфрам, фосфор; в фильтрате — медь и молибден вместе с магнием и частью кальция, не отделенного полностью в виде сульфата. Медь и молибден осаждают сероводородом под давлением и разделяют обработкой ацетатом свинца. Если определение кальция и магния не требуется, — осаждение сероводородом не производят.

3. Молибден вместе с другими сульфидами осаждают сероводородом (в присутствии ванадия и вольфрама добавляют винную кислоту). Далее молибден отделяют в виде молибдата свинца; в полученном фильтрате выпариванием с серной кислотой выделяют взвешенный свинец.

Остальные металлы разделяют методами, которые были приведены при описании анализа руд цветных металлов.

В фильтрате осаждают железо сульфидом аммония, далее разрушают винную кислоту, если она прибавлялась, и ведут анализ обычными методами. Если присутствует ванадий, — целесообразно осадить его совместно с железом при помощи купферона сразу после отделения сульфидов.

Этот метод довольно длителен и применяется при анализе руд сложного состава и недостатке материала.

4. При высоком содержании кальция лучше не отделять свинец серной кислотой, а перевести раствор в солянокислый и начать с осаждения сероводородом; в фильтрате следует аммиаком или сульфидом аммония выделить железо и другие металлы этой группы, после чего определить кальций и магний обычными методами.

Осадок сульфидов растворяют в азотной кислоте и далее разделяют и анализируют как указано в пункте 3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вознесенский Т. А. Зав. лаб., IX, 25 (1940).
2. Голубцова Р. В. Ж. анал. хим., III, 118 (1948).
3. Гульдман Е. И. Зав. лаб., XII, 981 (1946).
4. Остроумов Э. А., Масленникова Г. С., Алексеева О. А. Колориметрический метод определения молибдена в рудах без экстракции. Картоoteca Госстатса, № 44—45 2, 1945.
5. Платунов Б. А. Вестник ЛГУ, № 12, 101 (1947).
6. Платунов Б. А., Гусева М. И. Ученые записки ЛГУ, 155, 66 (1952).
7. Платунов Б. А., Дейч А. Е. Вестник ЛГУ, № 6, 45 (1950).
8. Платунов Б. А., Кириллова Н. М. Ученые записки ЛГУ, 54, 169 (1940).
9. Попов М. А. Зав. лаб., № 1, 34 (1948).
10. Тананаев Н. А., Лоцманова М. И. Ж. анал. хим., I, 206 (1946).
11. Ферьянчик Ф. А. Зав. лаб., № 6, 668 (1947).
12. Ферьянчик Ф. А. Зав. лаб., III, 301 (1931).
13. Христофоров Б. С. Вестник ЛГУ, № 6, 25 (1947).
14. Черников Ю. А., Горюшина В. Г. Зав. лаб., XII, 517 (1946).
15. Черников Ю. А., Добкина В. М. Зав. лаб., XII, 922 (1946).
16. Schoeffer W. R., Jahn C. Analyst, 52, 504 (1927); Schoeffer W. R., Powell A. R., Jahn C., Analyst, 60, 506 (1936).