

А К А Д Е М И Я НАУК С С С Р

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ.
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

Выпуск 64

МЕТОДЫ
ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
МИНЕРАЛОВ

I

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

1 9 6 1

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

Выпуск 64

МЕТОДЫ
ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
МИНЕРАЛОВ

I

10514
15077



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1961



А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ИЗДАТЕЛЬСТВО ГЕОДЕЗИИ И ГЕОГРАФИИ
МОНЕТЫ И МЕТАЛЛЫ

Выпуск №

Ответственный редактор
доктор геол.-мин. наук
И. Д. БОРНЕМАН

ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
МИНЕРАЛОВ

I

110



ИЗДАТЕЛЬСТВО ГЕОДЕЗИИ И ГЕОГРАФИИ
МОСКВА



ПРЕДИСЛОВИЕ

В сборнике «Методы химического анализа минералов» (I) помещены семь статей разных авторов, работающих в ЦХЛ ИГЕМ АН СССР. Все статьи в основном посвящены описанию методов рационального ведения химического анализа минералов.

В статье Ю. С. Нестеровой «Методы химического анализа некоторых сульфидных минералов» приводятся детальные описания хода химического анализа компонентов блеклых руд, галенитов и сфалеритов. Некоторые из приведенных методов проверены автором, уточнены, улучшены и представляют ценность и практический интерес при анализе столь сложных по составу минералов.

В статье В. М. Сендеровой «Методы химического анализа молибденово-вольфрамовых минералов» описаны разработанные автором оптимальные условия для быстрого и точного анализа молибденовых минералов в присутствии вольфрама. Многолетний опыт автора дал ему возможность выработать наилучшие условия для ведения указанных анализов. Работа представляет большой интерес для аналитической практики.

Работа В. И. Богдановой, Г. Н. Муравицкой, Е. Б. Халезовой посвящена определению редкоземельных элементов в цирконах. Установлено, что при низких содержаниях р. з. э. в цирконах классическим химическим методом их не удастся определить. Применен рациональный метод определения суммы р. з. э. ацетондишавелевой кислотой. Для ориентировочной оценки количества р. з. э. в цирконах хорошие результаты дает рентгенохимический метод, имеющий точность определения иттрия $\pm 10\%$ и чувствительность $0,02\%$.

Интересна работа Т. А. Буровой, где автор приводит способ перевода в раствор сильно гидролизующихся элементов Ti, Nb, Ta, что имеет большое значение при анализе пирохлора и других сложных минералов; при этом достигается ускорение анализа и расходуется мало материала. По описанной в работе Т. А. Буровой схеме можно производить почти полный анализ пирохлора, используя одну навеску.

В статье В. В. Даниловой описывается простой и быстрый качественный метод, предложенный автором для определения бора в породах и минералах. Он был апробирован при исследовании боратных месторождений в полевых условиях и получил положительную оценку.

Описанный В. А. Молевой химический анализ шпинелей представляет значительный интерес благодаря хорошо продуманной схеме анализа, что облегчает труд аналитика, экономит время и увеличивает точность.

З. В. Васильева в статье «Применение ионообменных смол для анализа апатитов» показывает, что применение указанных смол для отделения фосфора позволяет сократить время анализа в 3 раза по сравнению с существующими методами и повысить точность; при этом анализ может быть произведен с использованием маленькой навески (0,1—0,2 г).

В сборнике впервые освещаются удачно построенные схемы анализа и отработанные приемы, внедрение которых позволит сократить время химических анализов сложных руд и минералов.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В сборнике «Методы химического анализа» опубликованы статьи, посвященные различным аспектам химического анализа. В частности, в статье З. В. Васильева описаны методы анализа апатитов с использованием ионообменных смол. Эти методы позволяют значительно сократить время анализа и повысить его точность. Кроме того, в сборнике представлены различные схемы анализа и отработанные приемы, которые могут быть применены для анализа сложных руд и минералов. Это позволит существенно сократить время проведения химических анализов.

В сборнике «Методы химического анализа» опубликованы статьи, посвященные различным аспектам химического анализа. В частности, в статье З. В. Васильева описаны методы анализа апатитов с использованием ионообменных смол. Эти методы позволяют значительно сократить время анализа и повысить его точность. Кроме того, в сборнике представлены различные схемы анализа и отработанные приемы, которые могут быть применены для анализа сложных руд и минералов. Это позволит существенно сократить время проведения химических анализов.

В сборнике «Методы химического анализа» опубликованы статьи, посвященные различным аспектам химического анализа. В частности, в статье З. В. Васильева описаны методы анализа апатитов с использованием ионообменных смол. Эти методы позволяют значительно сократить время анализа и повысить его точность. Кроме того, в сборнике представлены различные схемы анализа и отработанные приемы, которые могут быть применены для анализа сложных руд и минералов. Это позволит существенно сократить время проведения химических анализов.

В сборнике «Методы химического анализа» опубликованы статьи, посвященные различным аспектам химического анализа. В частности, в статье З. В. Васильева описаны методы анализа апатитов с использованием ионообменных смол. Эти методы позволяют значительно сократить время анализа и повысить его точность. Кроме того, в сборнике представлены различные схемы анализа и отработанные приемы, которые могут быть применены для анализа сложных руд и минералов. Это позволит существенно сократить время проведения химических анализов.

*Ю. С. НЕСТЕРОВА***МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
НЕКОТОРЫХ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ****1. МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ БЛЕКЛЫХ РУД***Общие замечания*

При разложении материала и разделении составляющих блеклую руду элементов аналитику постоянно приходится учитывать специфические свойства отдельных элементов и их количественное соотношение в исследуемой пробе.

Перед выполнением химического анализа необходимо снять спектрограмму исследуемой пробы.

Обычно требуется определить Cu , Zn , Fe , Ag , Co , Ni , Pb , Bi , Sb , As , S , Se , Te , SiO_2 и иногда Hg , Au , Ge и Ga .

Необходимо напомнить некоторые химические свойства отдельных компонентов, которые аналитик в ходе работы должен иметь в виду [1, 2].

Простые (не комплексные) соединения трех- и пятивалентной сурьмы легко гидролизуются, образуя выпадающие из раствора основные соли. Во избежание этого при соответствующих условиях прибавляют винную кислоту для образования комплексных виннокислых соединений сурьмы. Сульфиды сурьмы растворимы в концентрированной соляной кислоте, в концентрированных щелочах и щелочных сульфидах.

Хлориды трехвалентной сурьмы значительно улетучиваются даже ниже 110° . Присутствие винной кислоты не снижает улетучивание, а добавление серной кислоты еще более его увеличивает. Хлориды пятивалентной сурьмы не улетучиваются при $100\text{--}110^\circ$, но при выпаривании солянокислых растворов, даже на водяной бане, SbCl_5 постепенно разлагается с выделением SbCl_3 , что обуславливает потерю сурьмы.

Сульфиды мышьяка не растворяются даже в 12 N растворе HCl , что дает возможность отделять их от сульфидов других элементов, за исключением труднорастворимых сульфидов меди, ртути, молибдена и германия. Следует избегать продолжительного нагревания солянокислых растворов мышьяковых соединений даже в присутствии окислителя. Блеклые руды, содержащие мышьяк, лучше всего разлагать смесью азотной и серной кислот. При большом содержании мышьяка

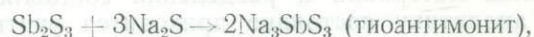
(теннантит) не рекомендуется сплавление навески с содой и серой, так как даже при увеличенном количестве плавня и очень медленном нагревании наблюдается некоторая потеря мышьяка.

Ртуть улетучивается полностью при любых условиях сплавления.

Хлориды мышьяка, сурьмы и олова имеют различные точки кипения ($\text{AsCl}_3 - 130^\circ$, $\text{SbCl}_3 - 223^\circ$ и $\text{SnCl}_4 - 114^\circ$), поэтому теоретически возможна фракционная перегонка этих хлоридов. В практическом анализе, как при всякой фракционной перегонке, полное отделение мышьяка от сурьмы не достигается: SbCl_3 начинает перегоняться ниже 107° , когда еще не закончена перегонка AsCl_3 . Кроме того, точка кипения раствора повышается в присутствии серной кислоты, концентрация которой увеличивается по мере уменьшения объема раствора в перегонной колбе. Метод перегонки наиболее пригоден для отделения мышьяка от элементов четвертой аналитической группы и для отделения SbCl_3 от SnCl_4 при $155-165^\circ$, в присутствии серной и фосфорной кислот, в токе CO_2 .

Основные соли висмута, образующиеся в результате гидролиза, трудно растворимы или совсем не растворимы в воде, но легко растворяются в минеральных кислотах, особенно в азотной кислоте.

Сульфиды трех- и пятивалентных сурьмы и мышьяка легко растворяются в щелочных и аммонийных сульфидах и полисульфидах с образованием тиоантимонитов и тиоантимонатов (соответственно тиоарсенитов и тиоарсенатов), драстворимых в воде.



Разложение антимонитов и антимонатов кислотами происходит по уравнениям.



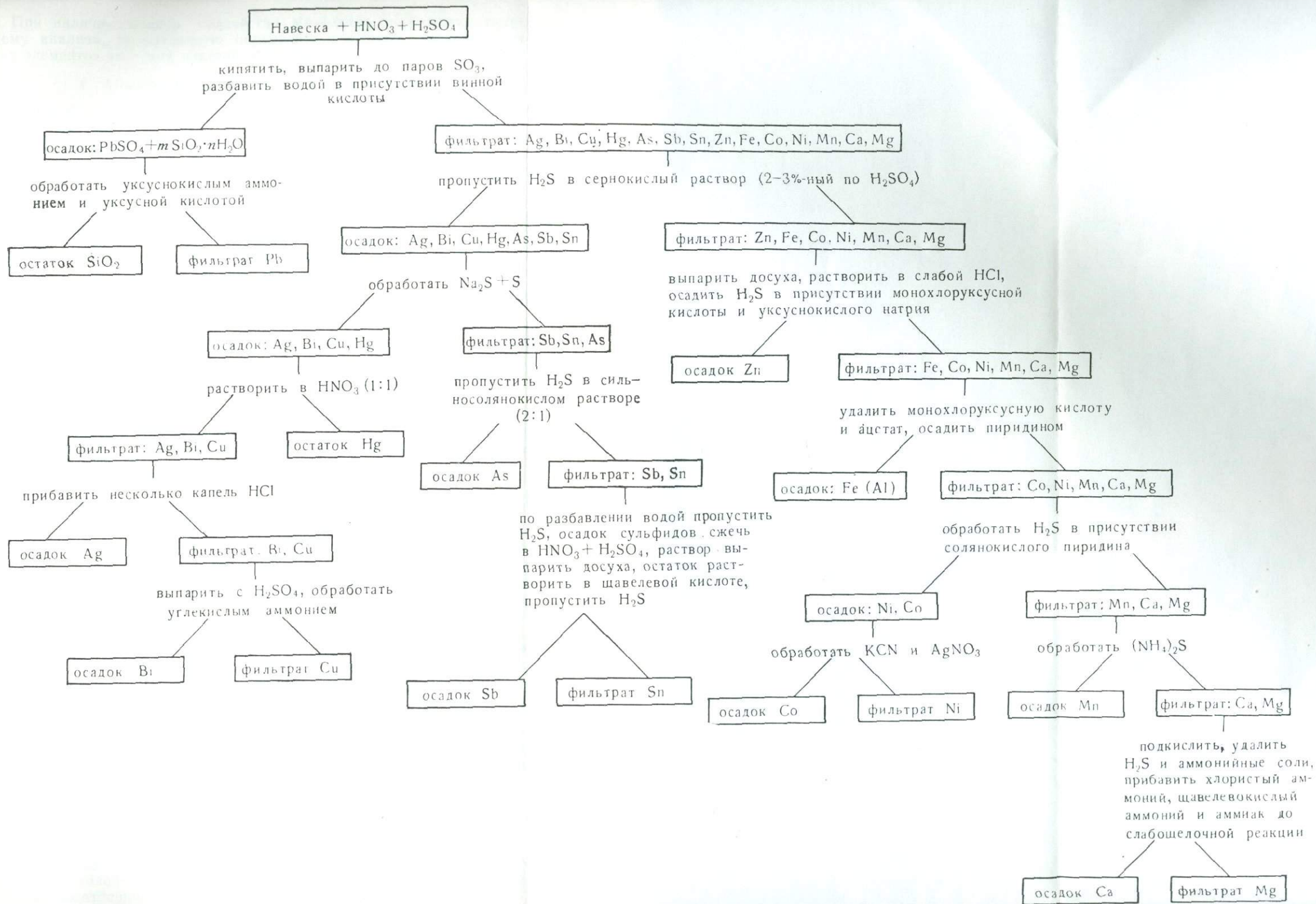
Сульфид меди заметно растворяется в сернистом аммонии и почти не растворяется в сернистом натрии. Сульфид висмута значительно растворяется в сернистом натрии, почти не растворим в полисульфиде натрия и не растворяется в сернистом аммонии.

Сульфид ртути растворяется в сернистом натрии с образованием сульфосоли состава $\text{Hg}(\text{NaS})_2$, которая легко гидролизуеться в разбавленных растворах с количественным выделением сернистой ртути по уравнению:



Сульфиды некоторых металлов, особенно никеля и кобальта, склонны образовывать коллоидные системы, на что аналитику тоже следует обращать внимание.

Указанные свойства рассматриваемых элементов создают трудности в выполнении анализа и могут явиться источником аналитических ошибок.



При наличии малого количества материала необходимо выбрать схему анализа, позволяющую определить возможно большее количество элементов из одной навески вещества (см. схему — приложение 1).

А. Анализ блеклых руд из одной навески

Для вскрытия блеклой руды обычно применяют разложение с азотной и серной кислотами или сплавление со смесью соды и серы.

В зарубежной аналитической практике разложение таких минералов, как антимонит, блеклые руды и другие, обычно производится методом хлорирования. В центральной лаборатории Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР метод хлорирования не применяется, так как он не представляет особых преимуществ в части отделения элементов друг от друга и неудобен из-за употребления хлора. Детальное описание аппаратуры и проведения процесса хлорирования приведено у Фрезениус [3].

Разложение с азотной и серной кислотами и отделение свинца и кремнекислоты

0,3—0,4 г тонкоизмельченного и смоченного водой минерала помещают в широкогорлую коническую колбу емкостью 300 мл, заливают 15 мл HNO_3 (уд. в. 1,4), нагревают и слабо кипятят до удаления окислов азота в течение 7—10 мин.; по охлаждении приливают 20 мл H_2SO_4 (уд. в. 1,84). В горло колбы вставляют воронку с коротким концом, обертывают колбу асбестом и нагревают на плитке с открытой спиралью до полного исчезновения темных частиц.

В процессе разложения навески иногда прибавляют 2—3 раза по 0,4—0,5 г Na_2SO_4 для повышения температуры кипения смеси и ускорения разложения. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и K_2SO_4 для этой цели лучше не применять, так как сульфат свинца немного растворим в аммонийных солях, а присутствие калия в растворе может вызвать в дальнейшем, при последующем прибавлении винной кислоты, выпадение труднорастворимого кислого виннокислого калия.

По окончании разложения колбу охлаждают, споласкивают воронку и стенки колбы водой и вновь нагревают открытую колбу до густых паров SO_3 . Эту операцию повторяют 2 раза. Охлажденный раствор разбавляют небольшим количеством воды, прибавляют 2—2,5 г винной кислоты и снова приливают столько воды, чтобы получить 10%-ный сернокислый раствор. После 10-минутного кипячения раствор оставляют стоять до следующего дня.

Чистоотобранные минералы группы блеклых руд обычно содержат незначительные примеси галенита и кварца. В таком случае нет опасности соосаждения BiOHSO_4 совместно с осадком сульфата свинца и кремнекислоты в 10%-ном сернокислом растворе.

При разложении навески с азотной кислотой возможно образование сурьмяной и метасурьмяной кислот, но эти соединения сурьмы легко растворимы в серной кислоте, содержащей небольшие количества сульфата натрия; последующее выпадение сурьмы (вследствие гидролиза), предотвращается прибавлением в раствор винной кислоты.

При большом содержании в образце мышьяка возможно выпадение из холодного раствора кристаллической As_2O_3 ; в таком случае раствор перед фильтрованием осадка $\text{PbSO}_4 + \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, снова нагревают до начала кипения и фильтруют горячим.

Сульфат свинца фильтруют через плотный фильтр (синяя лента), промывают холодной 1%-ной H_2SO_4 и один раз холодной водой. В осадке определяют свинец и кремнекислоту, как указано на стр. 17.

Отделение Cu, Bi, Ag, Hg, Sb, As, (Sn) от Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Ca и Mg

В сернокислый раствор, после отделения свинца и кремнекислоты, прибавляют 0,5—1 г Na_2SO_3 для восстановления мышьяка до трехвалентного состояния, так как осаждение As_2S_3 происходит скорее и легче, чем As_2S_5 .

Раствор выпаривают до 100 мл и, не охлаждая, пропускают через него в течение 20 мин. быстрый ток сероводорода, разбавляют горячей водой до 500 мл и снова пропускают сероводород, с умеренной скоростью до охлаждения раствора (около 1 часа). Осадку сульфидов дают отстояться в течение ночи, перед фильтрованием снова пропускают 10 мин. сероводород, оставляют стоять 30 мин., фильтруют через плотный фильтр, промывают 1%-ной H_2SO_4 , насыщенной сероводородом.

В фильтрате, проверенном на полноту осаждения металлов сероводородной группы, особенно мышьяка, в дальнейшем определяют Zn, Fe, Co, Ni, Ca, Mg (см. стр. 53).

Отделение Cu, Bi, Ag, Hg от Sb, As, (Sn)

Осадок сульфидов четвертой и пятой аналитических групп переносят обратно в сосуд, где производилось осаждение сероводородом, и обрабатывают 50 мл 20%-ного раствора Na_2S при нагревании на водяной бане в течение 30 мин.; затем разбавляют в 2 раза водой и оставляют на слабокипящей бане еще на 1 час.

После стояния отфильтровывают оставшийся нерастворенным осадок сульфидов четвертой группы через плотный фильтр, промывают 2—3 раза теплым 1%-ным раствором Na_2S , переносят фильтр с осадком обратно в стакан и повторяют обработку 20%-ным раствором Na_2S , как указано выше.

Двух-, трехкратная обработка осадка сульфидов четвертой и пятой аналитических групп раствором сернистого натрия необходима для полного разделения сурьмы и меди. Если блеклая руда содержит до 20—25% сурьмы, то при однократной обработке осадка сульфидов раствором сернистой щелочи часть сурьмы может остаться нерастворенной и затруднит определение элементов четвертой группы.

Полученный фильтрат, содержащий сульфосоли сурьмы и мышьяка, должен быть желтого цвета с красноватым оттенком; в случае темного или зеленоватого оттенка к раствору прибавляют 2—3 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и нагревают до начала кипения; прекратив нагревание, пропускают сероводород около 10 мин. Таким способом из раствора сульфосолей выделяют небольшие количества Co, Ni, Cu и Bi, перешедшие в раствор в коллоидальной форме.

Для коагуляции осадка раствор выдерживают на кипящей водяной бане в течение 1 часа, фильтруют, промывают 1%-ным раствором Na_2S и остаточный осадок сульфидов присоединяют к главному осадку сульфидов четвертой группы. Осадки вместе с фильтром переносят обратно в стакан, где производилась обработка раствором Na_2S , и обрабатывают 20—30 мл HNO_3 (1 : 1).

Разделение сурьмы и мышьяка

Раствор сульфосолей сурьмы и мышьяка подкисляют по лакмусу H_2SO_4 (1 : 1), дают 5—6 капель избытка кислоты, нагревают на плитке, прикрытой толстым листом асбеста, до полной коагуляции сульфидов мышьяка и сурьмы и осветления жидкости над осадком.

По охлаждению через раствор пропускают в течение 10 мин. сероводород и фильтруют сульфиды сурьмы и мышьяка; промывают холодной 0,5%-ной H_2SO_4 , насыщенной сероводородом. Смешанные сульфиды сурьмы и мышьяка сжигают в смеси азотной и серной кислот, прибавляя азотную кислоту до полного обесцвечивания раствора; нагревают до выделения паров SO_3 , споласкивают стенки охлажденного стакана водой и снова нагревают до выделения паров SO_3 . Обработку водой и выпаривание повторяют 3 раза, при этом большая часть серной кислоты удаляется.

К охлажденному раствору прибавляют 20 мл 1%-ной H_2SO_4 и 0,5 г Na_2SO_3 , нагревают до растворения солей, слабо кипятят 5 мин., охлаждают, прибавляют 40 мл HCl (уд. в. 1,19), погружают стакан в лед и пропускают сильный ток сероводорода в течение 40—50 мин. Затем сульфиду мышьяка дают отстояться во льду, фильтруют с отсасыванием через стеклянный фильтр-тигель № 4, промывают HCl (2:1), насыщенной сероводородом, расходуя на промывание не более 40 мл HCl (уд. в. 1,19); фильтрат переводят в стакан или колбу емкостью 1 л, разбавляют горячей водой до 800 мл, пропускают ток сероводорода до охлаждения раствора (45—50 мин.). Осадку сульфида сурьмы дают отстояться в течение ночи, фильтруют, промывают 1%-ной HCl , насыщенной сероводородом. Сульфид сурьмы вместе с фильтром сжигают в смеси азотной и серной кислот, удаляя затем полностью азотную кислоту троекратным выпариванием до обильных паров SO_3 , с промежуточным споласкиванием стенок колбы 10—15 мл воды. Сурьму определяют по методу, описанному на стр. 10.

Сульфид мышьяка, находящийся в стеклянном фильтр-тигле, растворяют в 25 мл 10%-ного аммиака, с добавлением 3 мл пергидроля; фильтр-тигель промывают горячей водой и раствор кипятят до разрушения избытка H_2O_2 .

Определение мышьяка

Мышьяк определяют или отгонкой в форме $AsCl_3$ с последующим титрованием трехвалентного мышьяка броматом, или осаждением мышьяка в форме мышьяковокислого магний-аммония, с последующим нодометрическим титрованием.

а) Отгонка треххлористого мышьяка по Ледебурю

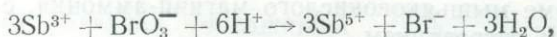
Аммиачный раствор переводят в колбу для перегонки, осторожно нейтрализуют HCl (1:1) по метилоранжу, прибавляют 1 г KBr , 3 г сернокислого гидразина, хорошо перемешивают, приливают из воронки 100 мл HCl (уд. в. 1,19), отгоняют треххлористый мышьяк при умеренном кипячении (ниже 107°). Когда объем жидкости в перегонной колбе уменьшится до 75—50 мл, нагревание прекращают и, после охлаждения, приливают снова 50 мл HCl (уд. в. 1,19); продолжают перегонку до нового сокращения объема жидкости в колбе до 75—50 мл. После охлаждения прибора коническую колбу, служившую приемником и содержащую $AsCl_3$, нагревают на плитке до $70-80^\circ$, прибавляют четыре капли 0,1%-ного раствора метилоранжа и медленно титруют 0,1 N раствором бромата калия, титр которого установлен по As_2O_3 . Энергично взбалтывают содержимое колбы после добавления каждой капли бромата. 1 мл 0,1 N раствора $KBrO_3$ соответствует 0,003747 г As .

б) Выделение мышьяка в форме магний-аммоний арсената, с последующим определением его иодометрическим титрованием

Мышьяк должен быть в пятивалентной форме. Раствор, содержащий 0,1—0,4 г As_2O_5 в 50—60 мл, слабо подкисляют азотной кислотой и на каждые 0,1 г As_2O_5 прибавляют 10 мл магниезальной смеси по Шмидту (55 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O + 105$ г NH_4Cl в 1 л воды + несколько капель HCl) и 3—4 капли фенолфталеина. Приливают по каплям аммиак до помутнения раствора, муть растворяют в 1—2 каплях 4 N раствора HNO_3 и прибавляют аммиак при непрерывном перемешивании со скоростью 10—12 капель в 1 мин. до появления розовой окраски от фенолфталеина. Продолжают перемешивание еще 2—3 мин., приливают $\frac{1}{3}$ объема концентрированного аммиака и, перемешав, оставляют стоять 24 часа. После этого фильтруют, декантируя через маленький плотный фильтр, не промывая, подставляют под воронку стакан с глазной массой осадка и часть осадка, попавшего на фильтр, растворяют в 4 N растворе HNO_3 . Фильтр промывают теплой HNO_3 (4 : 1). После растворения всего осадка в стакане к прозрачному раствору прибавляют несколько капель магниезальной смеси и две капли фенолфталеина и осаждают вновь, как описано выше, магний-аммоний арсенат, прибавляют $\frac{1}{3}$ объема аммиака, оставляют стоять 24 часа. Осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным аммиаком, растворяют в HCl (1 : 2), раствор собирают в колбу с шлифованной пробкой, вытесняют из колбы воздух пропусканием CO_2 , прибавляют 2—3 г KJ , закрытой колбе дают постоять в темноте 15 мин., титруют выделившийся иод 0,1 N раствором тиосульфата. Титрование ведут сначала без прибавления крахмала, только к концу прибавляют 5 мл 0,5%-ного крахмального раствора. Соляной кислоты должно быть не менее $\frac{1}{3}$ объема. 1 мл 0,1 N раствора $Na_2S_2O_3$ соответствует 0,003747 г As .

Определение сурьмы

Наиболее точный метод определения сурьмы — броматометрическое титрование:



В конце титрования избышек бромат-ионов окисляет бром-ионы в свободный бром, который тотчас же разрушает окраску метилоранжа. Не мешают титрованию Pb , Sn^{4+} , Ag , Zn , Cr , небольшие количества Cu и до 10% H_2SO_4 ; мешают большие количества аммонийных и кальциевых солей.

Ход определения. К 100 мл сернокислого раствора, содержащего Sb , прибавляют 7—10 мл насыщенного раствора SO_2 или 1,5 г Na_2SO_3 , оставляют стоять на холоду 5 мин., затем кипятят раствор для удаления SO_2 , при пропускании тока CO_2 , в течение 15 мин. К охлажденному раствору приливают 100 мл HCl (1 : 1), снова подогревают до 70—80°, прибавляют четыре капли 0,1%-ного водного раствора метилоранжа и очень медленно, при энергичном взбалтывании, титруют 0,1 N раствором $KBrO_3$. Титр бромата устанавливают по металлической сурьме, растворенной в концентрированной H_2SO_4 . 1 мл 0,1 N раствора $KBrO_3$ соответствует 0,00609 г Sb .

Часто в качестве восстановителя сурьмы до трехвалентного состояния применяют углерод из клетчатки фильтра. Для этого в коническую колбу, содержащую раствор сурьмы в концентрированных азотной и серной кислотах (полученный сжиганием сульфида сурьмы в смеси азотной и серной кислот), после полного удаления азотной кислоты, вносят $\frac{1}{4}$ часть беззольного фильтра (синяя лента) диаметром 9 см, обертывают колбу асбестом, вставляют в горло колбы воронку с коротким концом и нагревают на плитке с открытой спиралью до полного сжигания фильтра и получения бесцветного раствора. Раствор охлаждают, осторожно разбавляют небольшими порциями воды до тех пор, пока дальнейшее прибавление 0,5—1 мл воды не вызовет больше разогревания раствора; затем прибавляют 100 мл HCl (1:1) и, нагрев до 70—80°, титруют броматом, как описано выше. Определение малых количеств сурьмы и мышьяка колориметрическим методом описано на стр. 38 и 40.

Отделение ртути от меди, серебра и висмута

Осадок смешанных сульфидов четвертой группы растворяют в HNO₃ (1:1). Сульфид ртути при этом не растворяется. Нерастворившуюся часть отфильтровывают, промывают горячей водой, подкисленной азотной кислотой. В фильтрате определяют Cu, Ag, Bi. Фильтр с осадком сульфида ртути обрабатывают сначала царской водкой, затем серной кислотой, выполняя процедуру «мокрого сожжения» до получения бесцветного прозрачного сернокислого раствора, приблизительно 5%-ного по H₂SO₄.

Определение ртути объемным методом [4]

Для проверки отсутствия NO₂ и одновалентной ртути, к 5%-ному сернокислому раствору прибавляют KMnO₄ до розовой окраски, не исчезающей в течение 5 мин. Окраску разрушают 3%-ной H₂O₂, добавляя одну каплю на каждые 100 мл раствора, прибавляют 2 мл насыщенного раствора железных квасцов (предварительно 40%-ный раствор железозаммиачных квасцов обесцвечивают чистой бесцветной азотной кислотой) и титруют 0,1 или 0,01 N раствором NH₄CNS до не исчезающей при сильном взбалтывании розоватой окраски.

0,1 N раствор NH₄CNS готовят растворением 9 г соли в 1 л воды. Титр устанавливают по чистой сухой ртути следующим образом. Навеску чистой сухой ртути растворяют в HNO₃ (1:1) при нагревании, разбавляют 5%-ной HNO₃ (по объему), прибавляют несколько капель 0,1 N раствора KMnO₄, затем несколько маленьких кристалликов соли Мора для обесцвечивания раствора; раствор переводят в мерную колбу емкостью 200 мл, доводят водой до метки. Для титрования берут три аликвотных части по 20 мл, прибавляют по 0,5 мл 40%-ного раствора железозаммиачных квасцов и титруют до розовато-желтоватой (палевой) окраски.

Определение малых количеств ртути см. на стр. 35.

Отделение серебра от меди и висмута и определение серебра в виде AgCl

Азотнокислый раствор выпаривают до 2—5 мл, разбавляют водой до 100 мл, прибавляют несколько капель HCl, закрывают колбу черной бумагой и дают осадку AgCl скоагулироваться на кипящей водяной бане; охлажденный раствор фильтруют через фильтр-тигель № 4,

промывают холодной водой, подкисленной HNO_3 , под конец один раз холодной водой, сушат фильтр-тигель с осадком в термостате при 135° , взвешивают AgCl и пересчитывают на серебро. Коэффициент пересчета AgCl на серебро — 0,7526.

**Отделение висмута от меди
и определение висмута в виде Bi_2O_3
(висмут присутствует в количествах от 0,5 до 5%)**

Фильтрат, после отделения хлористого серебра, выпаривают досуха, смачивают 3 мл HNO_3 и снова выпаривают досуха; операцию повторяют 3 раза. Затем прибавляют 5 мл HNO_3 , нагревают 1 мин., прибавляют 50 мл воды, нагревают до кипения, слабо кипятят 5 мин. Прекратив нагревание, нейтрализуют раствор аммиаком; прибавляют небольшой избыток аммиака до образования синего аммиачного комплекса меди, вносят в раствор 1,5 г сухого углекислого аммония и адсорбента (мацерированной бумаги), хорошо перемешивают, оставляют стоять в теплом месте до коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают 0,5%-ным аммиаком и переосаждают для полноты отделения висмута от меди. Для этого осадок основного углекислого висмута обрабатывают вместе с фильтром HNO_3 (1:1), отфильтровывают бумажную массу, промывают фильтр горячей водой, подкисленной азотной кислотой, и повторяют осаждение основного углекислого висмута. Вторично полученный осадок (состав этого соединения точно не установлен) после отфильтровывания и промывания 0,5%-ным аммиаком растворяют в HNO_3 (1:1), не смывая с фильтра, отфильтровывают бумажную массу, собирают фильтрат во взвешенную платиновую чашку, выпаривают раствор досуха на кипящей водяной бане, высушивают и осторожно прокаливают в муфеле при температуре не выше 700° . Взвешивают желтую окись висмута (Bi_2O_3), пересчитывают на висмут. Коэффициент пересчета Bi_2O_3 на Bi — 0,8970.

Все фильтры, употребленные в этой процедуре определения висмута, соединяют вместе, озоляют и определяют в золе висмут колориметрически по способу, описанному на стр. 39.

Определение висмута в виде фосфата BiPO_4

Это — наиболее точный из известных методов определения висмута. Осаждение фосфата висмута производят в слабоазотнокислой среде. Не мешают осаждению Mg , Ca , Zn , Cu , Cd , Hg , Ag , Co , Ni , Fe , Pb , Mn , Al , Cr . Мешают — хлориды.

Ход определения. 50—70 мл азотнокислого раствора висмута, не содержащего хлоридов, нейтрализуют аммиаком до появления слабой мути, которую растворяют в концентрированной HNO_3 , и прибавляют 2 мл избытка ее. В нагретый до кипения раствор вливают медленно, при перемешивании, 20 мл 10%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (осадителя требуется большой избыток). Тотчас же образуется тяжелый белый кристаллический осадок BiPO_4 . После осаждения прибавляют 300 мл горячей воды, выдерживают 1 час на кипящей водяной бане. Дав осадку отстояться, прозрачный горячий раствор сливают декантацией через плотный фильтр, осадок промывают 2 раза декантацией горячим 3%-ным раствором NH_4NO_3 , слабо подкисленным азотной кислотой, переносят на фильтр и промывают. Осадок сушат, отделяют от фильтра;

последний озоляют во взвешенном платиновом тигле, присоединяют к золе весь осадок, прокалывают в муфеле при 700° , взвешивают BiPO_4 и пересчитывают на висмут. Коэффициент пересчета — 0,6875.

Определение меди (кадмий отсутствует)

Углекислые фильтраты после отделения висмута подкисляют серной кислотой, выпаривают досуха, сухой остаток растворяют в 1%-ной H_2SO_4 ; в полученном растворе определяют медь электролитическим или иодометрическим методом.

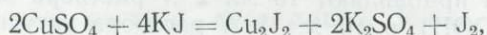
Электролиз меди. К 100 мл 1%-ного серноокислого раствора, содержащего медь, прибавляют 1,5 мл концентрированной HNO_3 ; раствор помещают в стакан Гриффина емкостью 200 мл.

Платиновые электроды Фишера (сетчатый катод и спиральный анод) закрепляют так, чтобы они находились в центре стакана и были погружены в электролит на всю высоту сетки. Установку делают на такой высоте, чтобы легко можно было отставить стакан, не размыкая цепи.

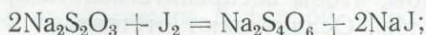
Медь выделяют на взвешенный платиновый сетчатый электрод Фишера, начиная электролиз при малой силе тока в 0,5 а, чтобы выделяющаяся медь плотнее прилегалла к электроду; через 30 мин. увеличивают постепенно силу тока до 1,5—2 а.

Электролиз ведут 1,5 часа, затем проверяют полноту выделения меди, разбавляя раствор 50 мл воды и наблюдая, не выделяется ли медь на проволоке сетчатого электрода. Проверку продолжают в течение 30 мин.; затем опускают стакан Гриффина вниз, не прекращая тока, быстро споласкивают электроды холодной водой, выключают ток, погружают сетчатый электрод в стакан с холодной водой, затем со спиртом и сушат в термостате при 95° в течение 5 мин., взвешивают электрод с выделившейся на нем металлической медью. Цвет меди должен быть розовато-желтый; темный цвет выделившегося металла показывает, что происходит окисление меди или выделение посторонних металлов: мышьяка, висмута.

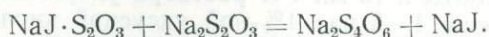
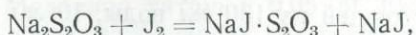
Иодометрическое определение меди. Двухвалентная медь выделяет свободный иод из иодистого калия, согласно уравнению:



причем необходим избыток КJ. Выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия:



реакция протекает в две стадии:



Ход определения. В фильтрате после отделения висмута разрушают аммонийные соли. Для этого раствор подкисляют HNO_3 , выпаривают почти досуха, прибавляют 15—20 мл HCl (уд. в. 1,19) и нагревают в стакане под часовым стеклом до прекращения выделения бурых окислов азота; затем снимают стекло и выпаривают раствор досуха. Операцию повторяют до полного удаления аммонийных солей.

Если в фильтрате после отделения висмута преобладал хлорид аммония, то его удаляют обработкой с HNO_3 (уд. в. 1,4).

После разрушения аммонийных солей сухой остаток смачивают водой, добавляют 2—3 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают досуха. Сухой остаток снова смачивают водой, прибавляют 1—2 капли H_2SO_4 (уд. в. 1,84), разбавляют 30—40 мл воды, нагревают до полного растворения солей. Раствор охлаждают, прибавляют аммиак до появления синей окраски, возникающей в результате образования медноаммиачного комплекса, избегая вносить большой избыток аммиака. Затем подкисляют уксусной кислотой по лакмусу, приливают 3—4 мл уксусной кислоты, переносят раствор в коническую колбу с пришлифованной стеклянной пробкой, разбавляют до 150—200 мл водой, прибавляют 3—4 г KJ , растворенного в небольшом количестве воды, хорошо перемешивают и тотчас же титруют 0,1 *N* раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Когда исчезнет коричневая окраска от иода и раствор будет иметь слегка желтоватый оттенок, прибавляют 5 мл 0,5%-ного раствора крахмала и титруют до исчезновения голубой окраски. 1 мл 0,1 *N* раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ соответствует 0,006357 г Cu . Титр $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ устанавливают по электролитической меди, растворяя точную навеску меди в HNO_3 и выпаривая с концентрированной H_2SO_4 почти досуха.

Отделение Zn от Fe , Co , Ni , Mn , Ca и Mg и определение цинка в виде антранилата

В фильтрате от сульфидных осадков элементов четвертой и пятой аналитических групп, выделенных в достаточно кислой среде, находятся Fe , Co , Ni , Zn , Mn , Ca , Mg . Цинк отделяют от Fe , Co , Ni и других по методу Э. А. Остроумова [5].

Фильтрат от металлов сероводородной группы выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 3—5 мл HCl (уд. в. 1,18), слегка подогревают для лучшего растворения солей, разбавляют 50 мл горячей воды и нагревают до получения прозрачного раствора. Охлажденный раствор нейтрализуют сначала сухой содой, затем 2 *N* ее раствором до появления мути или с метилоранжем до изменения цвета индикатора. Муть растворяют в нескольких каплях HCl (1 : 1) и добавляют 1—2 капли избытка ее; затем прибавляют 10 мл 2 *N* раствора монохлоруксусной кислоты (CH_2ClCOOH) и 10 мл 1 *N* раствора уксуснокислого натрия и, в случае присутствия кобальта, 5 мл 4%-ного акролеина на каждые 50 мг ZnO . Объем доводят до 150 мл водой и раствор нагревают до 80°. Затем пропускают сероводород в течение 50 мин., временами взбалтывая содержимое колбы, чтобы воспрепятствовать прилипанию сульфида цинка к стенкам колбы. Осадку дают отстояться в течение часа, после чего фильтруют белый осадок сульфида цинка через плотный фильтр (синяя лента), промывают сначала промывной жидкостью, насыщенной сероводородом и состоящей из 130 мл воды, 10 мл 2 *N* раствора монохлоруксусной кислоты и 10 мл 1 *N* раствора уксуснокислого натрия. Затем промывают еще 4—5 раз 4%-ной уксусной кислотой, насыщенной сероводородом.

Если сульфид цинка окрашен в темный цвет от присутствия сульфидов железа, кобальта и никеля, то его растворяют в HCl (1 : 1), раствор нейтрализуют содой, прибавляют необходимое количество буферной смеси и повторяют осаждение сульфида цинка.

Иногда сульфид цинка может быть темным от присутствия сульфида свинца. В таких случаях осадок сульфидов вместе с фильтром сжига-

ют в смеси азотной и серной кислот, отделяют обычным методом сульфат свинца, фильтрат выпаривают досуха и повторяют осаждение сульфида цинка по описанному выше методу. Осадок сульфида цинка вместе с фильтром озоляют в большом фарфоровом тигле в слабонагретом муфеле, смачивают водой, приливают 2 мл бромсоляной кислоты, выпаривают досуха на кипящей водяной бане. Обработку бромсоляной кислотой повторяют еще раз, затем выпаривают досуха с 2 мл концентрированной HCl и избыток последней удаляют выпариванием дважды с 2 мл воды. Остаток в тигле растворяют в воде, подкисленной одной каплей HCl (1 : 1), раствор переносят в стакан емкостью 50 мл и, если имеется муть от кремнекислоты, фильтруют в стакан емкостью 200 мл и промывают водой.

Слабосолянокислый раствор (объем 40—50 мл) нейтрализуют содой до появления мути или по лакмусу, подкисляют 2—3 каплями 3%-ной уксусной кислоты и на холоду, при энергичном перемешивании, по каплям приливают из капельной воронки 20—30 мл антранилата натрия; на каждые 0,1 г Zn вносят 20—30 мл этого реактива, перемешивают еще 5 мин. до получения шелковистого осадка антранилата цинка. Оставляют стоять на холоду 20 мин., фильтруют с отсасыванием, применяя стеклянный фильтр-тигель № 3, промывают разбавленным раствором антранилата натрия (25 мл раствора антранилата на 500 мл воды) и затем 3—4 раза абсолютным спиртом. Осадок сушат при 110° в течение 35 мин. и взвешивают. Коэффициент пересчета антранилата цинка на Zn — 0,1937, на ZnO — 0,2411.

2 N раствор монохлоруксусной кислоты готовят, растворяя 190 г кристаллической CH_2ClCOOH в 1 л воды.

Для приготовления 1 N раствора уксуснокислого натрия 136 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л воды.

Приготовление антранилата натрия производят следующим образом: 3 г антраниловой кислоты растворяют в 22 мл 1 N раствора едкого натра (1 г NaOH растворяют в 25 мл воды). Раствор должен быть слабощелочным по лакмусу, в противном случае прибавляют еще антраниловой кислоты; раствор разбавляют до 100 мл водой и фильтруют.

Определение цинка титрованием раствором трилона Б с эриохром черным-T в качестве индикатора [6]

Слабосолянокислый раствор, содержащий цинк, полученный, как описано выше (стр. 14), доводят водой до 100 мл, нейтрализуют аммиаком по универсальной индикаторной бумаге до pH 6—6,5 (желто-зеленая окраска) и прибавляют 5 мл буферного раствора (см. ниже); если вначале при нейтрализации выпадает осадок гидроксида цинка, то при последующем прибавлении буферной смеси он растворяется. К раствору прибавляют на кончике шпателя столько твердого индикатора — эриохром черного-T, чтобы раствор окрасился в отчетливый виннокрасный цвет. Медленно титруют 0,05 M раствором трилона Б до переохда окраски из виннокрасной в чисто синюю (без фиолетового оттенка).

1 мл 0,05 M раствора трилона Б соответствует 0,003269 г Zn.

Приготовление 0,05 N раствора трилона Б: 40 г реактива растворяют в 2 л воды и раствор фильтруют.

Приготовление буферной смеси: 54 г NH_4Cl растворяют в 200 мл воды, прибавляют 350 мл 25%-ного аммиака и доводят объем раствора до 1 л водой.

Титр раствора трилона Б устанавливают по х. ч. цинку: 3—4 г х. ч. гранулированного цинка помещают в колбу емкостью 100 мл, вставляют в горло колбы воронку с коротким концом, прибавляют 30 мл HCl (1 : 1) и растворяют при слабом нагревании

в течение 2—3 час. После растворения содержимое колбы переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки водой.

Для установки титра приготовленного раствора трилона Б отбирают три аликвотных части (по 100 мл) раствора хлористого цинка и титруют трилоном Б по описанному выше способу, установив предварительно рН раствора в интервале 6—6,5.

Отделение железа от никеля и кобальта и определение железа [5, 7]

Фильтрат после отделения сульфида цинка сильно подкисляют концентрированной HCl и выпаривают на $\frac{1}{3}$ объема; при этом большая часть акролеина удаляется, остальная его часть полимеризуется и выделяется в виде хлопьев, которые легко отфильтровываются. Фильтрат выпаривают в фарфоровой чашке на кипящей водяной бане досуха. Сухой остаток дважды обрабатывают бромсольной кислотой или царской водкой, выпаривая каждый раз досуха на водяной бане. Для удаления брома (хлора) сухой остаток выпаривают дважды с водой. Затем его растворяют в 1%-ной HCl, переносят в стакан, если нужно фильтруют кремнекислоту, и осаждают железо 20%-ным раствором пиридина по методу Э. А. Остроумова. Для контроля прокаленную и взвешенную Fe_2O_3 сплавляют с $K_2S_2O_7$ и после восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} в кадмиевом редукторе (или сероводородом) определяют железо титрованием с $KMnO_4$ или с $K_2Cr_2O_7$.

Определение кобальта и никеля

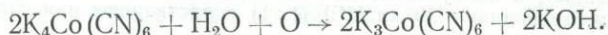
К пиридиновому фильтрату после отделения железа прибавляют раствор солянокислого пиридина (0,5 мл концентрированной HCl нейтрализуют 100%-ным пиридином по метилоранжу) и пропускают ток сероводорода. Отфильтровывают сульфиды кобальта и никеля и промывают сероводородной водой, содержащей несколько капель пиридина и солянокислого пиридина. Сульфиды кобальта и никеля растворяют в концентрированной HNO_3 , отфильтровывают бумажную массу и определяют в полученном растворе кобальт и никель по методу К. А. Ненадкевича и В. С. Салтыковой [21].

В случае больших количеств кобальта и никеля рекомендуется золу фильтра испытать на кобальт и никель колориметрическим методом, описанным на стр. 65.

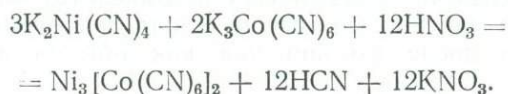
Метод определения кобальта и никеля, разработанный К. А. Ненадкевичем и В. С. Салтыковой [21], основан на следующем: при действии цианистого калия на соли кобальта и никеля в нейтральной среде образующиеся цианиды кобальта и никеля растворяются в избытке цианистого калия, давая синеродистые комплексы:



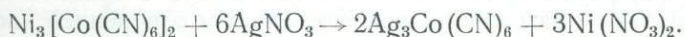
Синеродистый никель на воздухе устойчив, а синеродистый кобальт окисляется, переходя в соль трехвалентного кобальта:



Никелевый комплекс в кислой среде взаимодействует с кобальтовым комплексом, давая кобальтосинеродистый никель:



Соли тяжелых металлов Ag^+ , Hg^+ в нейтральных и слабокислых растворах вытесняют никель из его кобальтосинеродистого комплекса и образуют не растворимые в воде и слабых кислотах серебряные или ртутные соли кобальтосинеродистой кислоты постоянного состава, удобные для весового определения кобальта:



Метод быстр и прост по выполнению; единственный недостаток его — необходимость употребления сильного яда (KCN).

Ход определения. Азотнокислый раствор, содержащий кобальт и никель, выпаривают досуха в фарфоровой чашке на водяной бане и растворяют в воде. К раствору, закрыв чашку часовым стеклом, в хорошо вытяжном шкафу прибавляют маленькими кусочками твердый KCN при постоянном помешивании (работают в резиновых перчатках) до растворения образующегося вначале осадка. Очень важно не пропустить момент образования осадка, иначе можно ввести слишком большой избыток цианистого калия. Раствор выпаривают (под тягой) досуха. Сухой остаток растворяют в воде, при этом Co^{2+} переходит в Co^{3+} . К водному раствору синеродистых солей приливают 10 мл HNO_3 (уд. в. 1,4), выпаривают почти досуха, при этом удаляется HCN. Никелевый комплекс вступает во взаимодействие с кобальтовым комплексом, давая никелевую соль кобальтосинеродистой кислоты зеленовато-голубого цвета. Обработку с 10 мл HNO_3 повторяют еще раз, чтобы удалить HCN, которая была связана с никелевым комплексом. Сухой остаток в чашке растворяют в горячей воде, к раствору приливают постепенно, при помешивании, 20 мл 5%-ного $AgNO_3$. При этом цвет осадка переходит из голубого в кремовый, что показывает на образование нерастворимого кобальтосинеродистого серебра. Чашку закрывают часовым стеклом и нагревают на водяной бане в течение 1 часа; отстоявшийся осадок фильтруют через взвешенный фильтр-тигель № 3, промывают горячей водой, сушат при 130° до постоянного веса, осадок при этом слегка темнеет. $Ag_3Co(CN)_6$ пересчитывают на кобальт. Коэффициент пересчета — 0,1146. Употреблять азотнокислую закись ртути вместо $AgNO_3$ не рекомендуется, так как получаются заниженные результаты.

Из фильтрата, после отделения кобальта, удаляют серебро в виде хлорида, и определяют никель известным методом Чугаева с диметилглюксимом.

Малые количества никеля и кобальта определяют колориметрическими методами, описанными на стр. 65.

Определение свинца и кремневой кислоты

Осадок $PbSO_4 + SiO_2 \cdot nH_2O$ (см. стр. 7) обрабатывают вместе с фильтром в стакане при нагревании до слабого кипения раствором, содержащим 50 мл воды, 15 г уксуснокислого аммония и 2 мл ледяной



уксусной кислоты. Отфильтровывают бумажную массу вместе с кремнекислотой, промывают горячим 1%-ным раствором уксуснокислого аммония с несколькими каплями уксусной кислоты. Фильтр с содержащим помещают в платиновый тигель, сушат, постепенно озоляют, прокаливают SiO_2 и после взвешивания, как обычно, проверяют на чистоту.

К фильтрату прибавляют 5 г хлористого аммония, нагревают до кипения, к кипящему раствору медленно, при помешивании, приливают 10 мл 3%-ного раствора молибдата аммония, кипятят до осветления раствора и уплотнения осадка, дают отстояться в течение 5—10 мин. Затем фильтруют через плотный фильтр, промывают горячим 2%-ным раствором уксуснокислого аммония и помещают мокрый фильтр с осадком в фарфоровый тигель так, чтобы конус с осадком находился вверху; сушат, озоляют при низкой температуре в передней части слабо-нагретого муфеля, прокаливают 30 мин. при темно-красном калении и взвешивают PbMoO_4 , пересчитывают на свинец. Коэффициент пересчета PbMoO_4 на Pb — 0,5644.

Анализ тетраэдрита (мышьяк отсутствует)

В отсутствие мышьяка для разложения навески целесообразно применять сплавление со смесью соды и серы.

При взаимодействии расплавленной соды и серы образуется щелочной полисульфид



который в момент образования легко разлагает соединения сурьмы (мышьяка) с образованием тиоантимоната (тиоарсената), растворимого в воде. Обычно употребляют смесь из 1 части соды и 1 части серы в 8-кратном количестве по отношению к навеске.

В присутствии мышьяка употребляют смесь из 5 частей соды и 3 частей серы и берут 10—12-кратное количество смеси по отношению к навеске. Но минералы, богатые мышьяком, не рекомендуется разлагать этим способом, так как при этом улетучивается часть мышьяка.

При таком способе разложения ртуть улетучивается полностью.

Ход анализа. В фарфоровый тигель загружают смесь соды и серы, в углубление всыпают тонкоизмельченную навеску минерала (0,3 г), перемешанную тщательно с 8-кратным количеством той же смеси, покрывают сверху слоем смеси. Таким образом избегают непосредственного контакта навески со стенками фарфорового тигля, что особенно важно в присутствии свинца. Закрывают тигель фарфоровой крышкой и приступают к нагреванию, медленно повышая температуру и следя за тем, чтобы не возгоралась и не загоралась сера. Через 15 мин. дают полное пламя и нагревают еще 10 мин., после чего пламя постепенно уменьшают и прекращают нагревание. Плав выщелачивают водой и отфильтровывают черный осадок сульфидов железа и металлов четвертой группы через плотный фильтр; промывают теплым раствором щелочного полисульфида.

Промывную жидкость готовят так: 5 г смеси (1 часть соды + 1 часть серы) сплавляют в фарфоровом тигле, плав выщелачивают водой и разбавляют до 500 мл. Фильтрат, содержащий сульфосоли сурьмы (мышьяка), должен быть чисто желтого

цвета. Зеленоватый или темноватый оттенок показывает на образование коллоидного раствора сульфидов железа или металлов четвертой группы. В этом случае в раствор прибавляют 1 г соды или поташа и снова нагревают на водяной бане в течение 1 часа, отфильтровывают скоагулировавшийся черный осадок и присоединяют его к главной массе сульфидов.

После описанного выше разложения в раствор переходят Sb, (As, Sn), в остатке содержатся Fe, Cu, Pb, Bi, Co, Ni.

При анализе чистого тетраэдрита (мышьяк отсутствует) полученный раствор содержит только сульфосоли сурьмы. Раствор подкисляют серной кислотой, вводят 7—10 мл избытка H_2SO_4 (уд. в. 1,84), выпаривают на плитке, покрытой толстым асбестовым картоном, до паров SO_3 , удаляют большую часть кислоты; остаток по охлаждению разбавляют 50 мл 1%-ной H_2SO_4 , восстанавливают насыщенным раствором SO_2 и определяют сурьму броматным методом, как описано на стр. 10.

В случае анализа нечистого тетраэдрита приходится отделять мышьяк от сурьмы. Для этого раствор сульфосолей подкисляют по лакмусу H_2SO_4 (1:1), добавляют 3—4 капли избытка ее, нагревают на закрытой асбестом плитке ниже 100° , до полной коагуляции осадка, пропускают сероводород в течение 10 мин. Фильтруют выпавшие сульфиды сурьмы и мышьяка (на этой стадии анализа по цвету осадка можно, до некоторой степени, оценить его относительный состав), промывают 1%-ной H_2SO_4 , насыщенной сероводородом. Осадок вместе с фильтром сжигают в смеси азотной и серной кислот, выпаривают до паров SO_3 , удаляя большую часть кислоты; разбавляют раствор по охлаждению 20 мл воды, прибавляют двойной объем соляной кислоты и пропускают при охлаждении сероводород, как указано на стр. 8, для отделения As_2S_3 .

Фильтрат после отделения осадка разбавляют до 800 мл горячей водой, пропускают сероводород до охлаждения раствора. При осаждении Sb сероводородом в солянокислой среде кислотность раствора должна быть не выше 12% по объему. Далее с сульфидами сурьмы и мышьяка поступают, как указано на стр. 9.

Сульфиды Ag, Cu, Fe, Pb, Co, Ni, Bi растворяют в HNO_3 (1:1), разбавляют водой, чтобы получить 2%-ный раствор по азотной кислоте, прибавляют 3—4 капли HCl (1:1) или, если присутствует много серебра, то до полноты осаждения $AgCl$, далее поступают, как указано на стр. 11. Фильтрат после определения серебра выпаривают с азотной кислотой досуха, растворяют сухой остаток в 2%-ной HNO_3 , пропускают сероводород в течение 15 мин., разбавляют равным объемом воды, пропускают сероводород еще 30—40 мин. После отстаивания осадка фильтруют сульфиды Cu, Bi, Pb и промывают водой, насыщенной сероводородом и подкисленной азотной кислотой (3—5 капель на 500 мл). Осадок вместе с фильтром сжигают в смеси азотной и серной кислот, приготавливают 10%-ный сернокислый раствор, выделяют $PbSO_4$, определяют свинец (стр. 17). После отделения $PbSO_4$ выделяют основной карбонат висмута (стр. 12) и определяют Bi весовым (стр. 12) или колориметрическим (стр. 39) методами. После отделения висмута определяют медь иодометрически (стр. 13).

При содержании в тетраэдрите значительных количеств свинца и висмута (выше 0,2—0,3% того или другого) отделение висмута от свинца и меди выполняют с применением азотнокислого пиридина по методу Э. А. Остроумова (стр. 32).

Азотнокислый раствор после выделения сульфидов серебра, меди, свинца и висмута выпаривают досуха с H_2SO_4 ; сухой остаток раство-

ряют в HCl, далее поступают, как при определении цинка (стр. 14); после отделения цинка Fe, Co и Ni определяют, как указано на стр. 55).

Анализ теннантита (сурьма отсутствует)

0,3 г минерала обрабатывают в стакане емкостью 100 мл HNO₃ (уд. в. 1,4), слабо кипятят, прикрыв часовым стеклом, в течение 7—10 мин. По охлаждении приливают 10 мл H₂SO₄ (1:1), выпаривают до обильных паров SO₃; полностью удаляют азотную кислоту, дважды споласкивая стенки стакана водой и упаривая каждый раз до густых паров SO₃. Остаток растворяют в 50 мл воды, кипятят 10 мин; не фильтруя переносят в колбу для перегонки, отгоняют AsCl₃ (стр. 9) и определяют мышьяк броматным методом.

Остаток от перегонки переносят количественно в стакан и в нем определяют Cu, Bi, Zn, Fe, Co, Ni. Для отделения меди и висмута от цинка, железа, кобальта и никеля поступают следующим образом. Сульфидный раствор после отгонки мышьяка из перегонной колбы переносят в стакан, выпаривают досуха, прокалывают на плитке с открытой спиралью для разрушения сернокислого гидразина (который плавится, разлагаясь при 254°). Следует постараться полностью разрушить гидразин, иначе при последующей обработке остатка азотной кислотой может произойти вспышка и взрыв.

Прокаленный на плитке сухой остаток обрабатывают смесью азотной и серной кислот, двукратным выпариванием до паров SO₃ удаляют большую часть серной кислоты, получают приблизительно 1%-ный сернокислый раствор и пропускают сероводород. Отфильтрованный осадок сульфидов меди и висмута растворяют в HNO₃ (1:1), выделяют и определяют висмут (стр. 12), медь определяют иодометрически, как указано на стр. 13.

Сернокислый фильтрат, после отделения сульфидов меди и висмута, выпаривают досуха для удаления сероводорода и свободной серной кислоты и употребляют для определения Zn, Fe, Co и Ni (см. стр. 53).

В отдельной навеске 0,3 г определяют Pb, Ag, SiO₂. Навеску разлагают, как обычно, азотной и серной кислотами, выделяют и определяют Pb и SiO₂ (стр. 7 и 17), сернокислый фильтрат выпаривают досуха, остаток растворяют в 2%-ной HNO₃ и выделяют AgCl (стр. 11).

Определение серы в сульфидных минералах

В фарфоровый тигель, дно и стенки которого покрыты слоем смеси окиси цинка и соды, всыпают навеску в 0,1 г, тщательно смешанную с 1 г смеси (1 ч. Na₂CO₃+4 ч. ZnO). Сверху засыпают слой той же смеси. Тигель помещают в холодный муфель, постепенно в течение 2 час. повышают температуру до 800° и нагревают при этой температуре 1,5—2 часа. Затем постепенно охлаждают муфель и вынимают тигель.

Спек выщелачивают водой, отфильтровывают нерастворившуюся часть, промывают 1%-ным горячим раствором соды. Фильтр с осадком озоляют в том же фарфоровом тигле, в слабонагретом муфеле, прибавляют к остатку 1 г соды, тщательно перемешивают и повторяют спекание в муфеле.

Второй спек выщелачивают горячей водой, фильтруют в стакан с фильтратом от первого спека, промывают 1%-ным раствором соды.

Фильтрат подкисляют соляной кислотой, вводя избыток ее в 0,1—1 мл на 100 мл раствора, кипятят до полного выделения CO_2 , прикрыв стакан часовым стеклом, и осаждают из кипящего раствора BaSO_4 прибавлением по каплям при перемешивании 10 мл горячего 10%-ного раствора BaCl_2 . Жидкость с осадком выпаривают на половину объема на умеренно нагретой плитке. Раствор оставляют до следующего дня, затем осадок BaSO_4 фильтруют через плотный фильтр, промывают холодной водой. Влажный фильтр с осадком сушат и оселяют во взвешенном фарфоровом тигле, прокаливают в муфеле при темно-красном калении 30 мин. и взвешивают BaSO_4 . Пересчитывают на серу. Коэффициент пересчета BaSO_4 на серу — 0,1373.

Определение селена и теллура в сульфидных минералах

Это определение производят из отдельной навески, так как селен и теллур в ходе анализа из одной навески теряются.

При весовом определении селена и теллура навеску 0,3—0,5 г нагревают с азотной кислотой до растворения, затем к раствору прибавляют 7—10 мл H_2SO_4 и выпаривают до паров SO_3 дважды, споласкивая стенки стакана водой. По охлаждении разбавляют водой до 70—100 мл, вносят 2—3 г виннокислого натра, 30—50 мл концентрированной HCl и нагревают до растворения солей. Для полной денитрации вводят 5 мл 40%-ного раствора формалина и нагревают некоторое время при 60—80°.

В нагретый почти до кипения раствор приливают постепенно при помешивании 3—5 мл 20%-ного раствора солянокислого гидразина и 5 мл 50%-ного свежеприготовленного раствора хлористого олова. Выдерживают 2—3 часа на водяной бане (70—80°) и 5—6 час. при комнатной температуре. При этом красная метастабильная модификация селена (плохо фильтрующаяся и частично растворяющаяся) переходит в серо-черную стабильную модификацию. Оптимальная кислотность при осаждении селена и теллура — 5 N раствор HCl . Осадок $\text{Se} + \text{Te}$ отфильтровывают через взвешенный фильтр-тигель № 4. Фильтрат проверяют на полноту осаждения теллура прибавлением еще 2 мл солянокислого гидразина и 2 мл 50%-ного раствора SnCl_2 . Если после 12-часового стояния на водяной бане выпадает осадок, его фильтруют через тот же фильтр-тигель. Осадок промывают горячей водой, затем спиртом и сушат при 105°. Взвешивают сумму $\text{Se} + \text{Te}$.

Если требуется *разделение селена и теллура*, фильтр-тигель с осадком опускают в небольшой стакан, осадок внутри тигля смачивают несколькими каплями азотной кислоты, прибавляют 2 мл серной кислоты и 15—20 мл воды. Происходит разогревание жидкости и растворение осадка. Можно растворить осадок в одной азотной кислоте, а затем удалить ее выпариванием с серной кислотой.

Сернокислый раствор разбавляют водой, сливают из тигля в стакан, стакан споласкивают горячей водой; разбавляя водой или добавляя кислоту, устанавливают кислотность раствора 10% (по объему) по H_2SO_4 . Раствор нагревают до кипения, добавляют горячий 10%-ный раствор сернокислого гидразина и кипятят 10 мин.; при этом выпадает темно-красный осадок селена, который постепенно темнеет; теллур количественно остается в растворе.

Элементарный селен отфильтровывают через фильтр-тигель № 4, промывают горячей водой, затем спиртом, сушат при 105° в течение

10 мин. и взвешивают. Теллур определяют по разности. Если желатель-но, можно выделить теллур из фильтрата после отделения селена. Для этого в фильтрат приливают 10 мл HCl (уд. в. 1,19), прибавляют 3—5 мл солянокислого гидразина, кипятят 30 мин., пропуская ток SO₂; при этом количественно выпадает черный хлопьевидный осадок элементарного теллура; осадку дают отстояться, фильтруют через фильтртигель № 4, промывают горячей водой, затем спиртом, сушат при 105° и взвешивают теллур,

Обычно селен и теллур содержатся в блеклых рудах в незначительных количествах и не оказывают влияния на определение других элементов. После обработки навески азотной и серной кислотами и разбавления водой селен будет находиться в растворе в форме H₂SeO₃ и теллур — в форме H₂TeO₃. При пропускании сероводорода в кислом растворе выпадают Se+Te+S. При дальнейшей обработке смешанного сульфидного осадка раствором сернистого натра селен и теллур останутся в нерастворимом остатке вместе с сульфидами четвертой группы и перейдут в раствор при обработке осадка азотной кислотой; на последующее выделение Bi в форме основного карбоната и на электролиз меди присутствующие селен и теллур не окажут влияния.

При анализе блеклых руд в большинстве случаев для определения селена и теллура приходится применять колориметрический метод, ввиду незначительного содержания этих элементов.

Разложение навески в этом случае такое же, как и при весовом определении.

0,5 г минерала обрабатывают 10 мл HNO₃ (уд. в. 1,4), затем 10 мл H₂SO₄ (уд. в. 1,84); удаляют, как обычно, HNO₃ выпариванием до паров SO₃. Раствор охлаждают, разбавляют водой до 100 мл, прибавляют 3—5 г винной кислоты и 10 мл HCl (уд. в. 1,19). К кипящему раствору приливают постепенно при перемешивании 3—5 мл 20%-ного раствора солянокислого гидразина и 5 мл 50%-ного свежеприготовленного раствора SnCl₂. Если присутствует один селен и в очень малом количестве, появляется красноватая муть; раствор оставляют стоять до следующего дня. Если присутствует теллур в значительном количестве, то довольно быстро выделяется темный осадок, который можно фильтровать через 2—3 часа. Фильтруют через плотный бумажный фильтр. Если осадок остается во взвешенном состоянии, перед фильтрованием в раствор прибавляют мацерированную бумагу. Осадок Se+Te переносят на фильтр количественно, промывают HCl (1:19). В том случае, если на дне стакана заметен кристаллический осадок солей одновалентной меди, промывание ведут сначала 2—3 раза горячей HCl (1:3), а затем HCl (1:19). После промывания фильтр с осадком помещают в стакан емкостью 50 мл (или 100 мл), заливают 10 мл HCl (уд. в. 1,19), прибавляют 2—3 капли HNO₃ (уд. в. 1,42), прикрывают часовым стеклом и нагревают 3—4 мин. на слабодкипающей водяной бане. Фильтр разбивают стеклянной палочкой. Раствор разбавляют 15 мл воды, отфильтровывают бумажную массу, промывают несколько раз горячей водой. Фильтрат собирают в стакан емкостью 100 мл.

Для выделения селена к фильтрату (50—60 мл) приливают 5 мл аммиака, нагревают до кипения, прибавляют 5—8 мл 10%-ного раствора KJ. Раствор нагревают 2—3 часа на водяной бане до коагуляции осадка селена, оставляют стоять на холоду в течение ночи. Селен отфильтровывают через плотный фильтр, промывают HCl (1:19) до удаления J⁻, проверяя реакцией с крахмалом. Осадок селена возвращают в тот же стакан.

Выделение теллура из полученного фильтрата производится после прибавления HCl (уд. в. 1,19), до 20% по объему. Раствор нагревают

до кипения и осаждают теллур прибавлением 2—3 мл 50%-ного раствора SnCl_2 ; выдерживают на водяной бане до коагуляции осадка. Если теллур содержится в значительном количестве, осадок коагулирует через 2—3 часа. При очень малом содержании теллура раствор оставляют стоять до следующего дня. Осадок фильтруют через малый плотный фильтр, промывают HCl (1:19), возвращают фильтр с осадком в тот же стакан.

Колориметрирование селена и теллура проводят следующим образом: обработку осадков кислотами производят в день колориметрирования. Осадки обрабатывают в стаканах 10 мл HCl (уд. в. 1,19), прибавляют 2—3 капли HNO_3 (уд. в. 1,42), нагревают несколько минут на водяной бане. По растворении осадков в стаканы прибавляют по 20 мл воды, растворы отфильтровывают от бумажной массы в мерные колбы емкости 100 мл, фильтры промывают водой. Для колориметрирования берут, соответственно содержанию и интенсивности окрашивания, ту или другую аликвотную часть раствора. Стандартные растворы готовят так, чтобы они содержали 10 мл HCl (уд. в. 1,19) на 100 мл. Аликвотные части и стандартные растворы разбавляют водой до 60—70 мл, нейтрализуют аммиаком по лакмусу, затем вносят 7—8 капель HCl (уд. в. 1,18), охлаждают до комнатной температуры, прибавляют в каждую аликвотную часть и стандарт по 6—7 мл раствора виннокислого натрия и 2 мл 0,1%-ного раствора желатины. Затем вносят по 4—5 капель 50%-ного свежеприготовленного раствора хлористого олова в концентрированной соляной кислоте; приготовленным раствором дают постоять 5 мин., медленно нейтрализуют аммиаком до щелочной реакции по лакмусу, дают стоять еще 5 мин., прибавляют 2—3 мл ледяной уксусной кислоты (до запаха), разбавляют водой до 100 мл и колориметрируют в фотоколориметре (составив предварительно калибровочную кривую по серии стандартов) или сравнивая визуально в колориметрических цилиндрах (или пробирках), что не менее точно даже при едва заметных окрасках.

Стандартные растворы готовят из металлических селена и теллура. Шкала стандартов содержит в 100 мл объема: 0,1; 0,3; 0,5; 0,8 мг Se или Te.

Об определении олова в блеклых рудах

При анализе минералов группы блеклых руд олово определять приходится чрезвычайно редко. Его определяют обычно из отдельной навески полярографическим методом — при содержании 0,01—0,1% (стр. 46) и объемным методом при более значительном содержании (стр. 59). В общем ходе анализа блеклой руды из одной навески при обработке образца азотной кислотой, последующем выпаривании до паров SO_3 и разбавлении водой, олово в форме метаоловянной кислоты находится в осадке вместе с PbSO_4 и SiO_2 . При растворении PbSO_4 в уксуснокислом аммонии отфильтрованный осадок ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) переносят в фарфоровый тигель для озоления, после чего озоленный осадок переводят в платиновый тигель и сплавляют со смесью буры и соды (1+1); плав растворяют в воде, подкисленной соляной кислотой; раствор переносят в фарфоровую чашку, выпаривают на водяной бане досуха, сухой остаток смачивают HCl (уд. в. 1,19) и обрабатывают 20 мл метилового спирта, насыщенного хлористым водородом. Чашку полуприкрывают часовым стеклом и выпаривают содержимое на слабо-нагретой водяной бане для удаления бора в форме борнометилового эфира. Обработку 20 мл метилового спирта повторяют 3—4 раза,

выпаривая каждый раз досуха; после этого сухой остаток еще раз выпаривают с 5—7 мл HCl (уд. в. 1,19), высушивают и фильтруют, как обычно. Кремнекислоту прокаливают, взвешивают и проверяют на чистоту. Фильтрат после выделения $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ отбрасывают, так как он содержит остаточное олово, часть которого была удалена при описанной выше обработке.

Б. Анализ блеклых руд из отдельных навесок

При каждом химическом анализе встречается необходимость проверить из отдельной навески правильность определения того или иного компонента, поэтому следует указать способы разложения навесок для определения некоторых элементов (As, Sb, Fe, Zn, Ag, Hg, Bi, Co, Ni, Cu).

Определение мышьяка и сурьмы из одной навески

Определение мышьяка (присутствует сурьма): 0,2 г минерала обрабатывают 10 мл H_2SO_4 (уд. в. 1,84), нагревают до выделения паров SO_3 , прибавляют 2—3 раза по 0,5 г сухого $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и ведут разложение до исчезновения темных частиц. Затем охлаждают, приливают 20 мл воды и 40 мл HCl (уд. в. 1,19), пропускают в течение 40 мин. сильный ток сероводорода, охлаждая раствор во льду. Осадку дают отстояться в течение 30 мин., фильтруют с отсасыванием через фильтр-тигель № 4, тщательно промывают 50 мл охлажденной HCl (2 : 1), насыщенной сероводородом. Осадок сульфида мышьяка растворяют 25 мл концентрированного аммиака, содержащего 2 мл перегидроля. Раствор нейтрализуют серной кислотой, давая 5—7 мл избытка H_2SO_4 (уд. в. 1,81); выпаривают до паров SO_3 , удаляют большую часть кислоты. По охлаждении разбавляют 50 мл воды, нагревают до начала кипения; охлажденный раствор переносят количественно в аппарат Ледебура и производят отгонку AsCl_3 (стр. 9). Мышьяк определяют броматным методом.

Определение сурьмы. Фильтрат после отделения As_2S_3 разбавляют горячей водой до 800 мл, пропускают в течение 35—40 мин. сероводород, как обычно; после отстаивания осадок фильтруют, промывают 1%-ным раствором серной кислоты, насыщенной сероводородом. Осадок обрабатывают 20 мл 20%-ного раствора Na_2S при нагревании на водяной бане, фильтруют, промывают 1%-ным раствором Na_2S ; фильтрат, содержащий сульфосоли сурьмы, подкисляют серной кислотой, вносят избыток H_2SO_4 (уд. в. 1,84) 5—7 мл, выпаривают до паров SO_3 . По охлаждении разбавляют 5%-ным раствором H_2SO_4 до 20—30 мл и доводят до 50 мл водой. Сурьму восстанавливают до трехвалентного состояния насыщенным раствором SO_2 (стр. 10). Заканчивают определение сурьмы броматным методом.

Отдельное определение мышьяка (сурьма отсутствует)

0,15—0,2 г минерала обрабатывают при слабом кипячении 10—15 мл HNO_3 (уд. в. 1,42), по охлаждении прибавляют 8—10 мл H_2SO_4 (уд. в. 1,84), выпаривают до паров SO_3 и последовательно обрабатывают 2—3 раза 5—10 мл воды, нагревая каждый раз до появления паров SO_3 , чтобы полностью удалить HNO_3 . По охлаждении разбавляют 50 мл воды,

кипятят 10 мин. для разрушения нитрозилсерной кислоты, переводят раствор в аппарат Ледебур, отгоняют AsCl_3 (стр. 9) и определяют мышьяк броматным методом.

Отдельное определение сурьмы (мышьяк отсутствует)

0,15—0,2 г минерала сплавляют в фарфоровом тигле с 8-кратным количеством соды и серы (стр. 18). Плав выщелачивают водой и после фильтрования и промывания нерастворимого остатка раствор сульфосоли сурьмы (сульфоантимонита) подкисляют серной кислотой, прибавляя избыток ее 8—10 мл. Выпаривают до паров SO_3 , по охлаждении разбавляют 25—30 мл воды, прибавляют 10 мл насыщенного раствора SO_2 , дают постоять на холоду 5 мин., удаляют избыток SO_2 кипячением раствора под током CO_2 . К сернокислому раствору прибавляют 100 мл HCl (1 : 1), нагревают до 70—80°, прибавляют четыре капли 0,1%-ного раствора метилоранжа и титруют раствором бромата.

Отдельное определение железа

0,2 г минерала разлагают 10 мл H_2SO_4 с добавкой сухого сульфата аммония. После охлаждения разбавляют 10 мл воды, прибавляют 60 мл HCl (уд. в. 1,19) и 2,5 г Na_2SO_3 , растворенной в небольшом количестве воды, и медленно выпаривают до 30—35 мл при слабом нагревании. Затем выпаривают до паров SO_3 , дают парам выделяться в течение 5—10 мин., разбавляют до 200 мл водой, пропускают 35—40 мин. сероводород, фильтруют, промывают 1%-ной H_2SO_4 , насыщенной сероводородом. Из фильтрата удаляют H_2S выпариванием раствора на половину объема под током CO_2 , охлаждают, титруют железом раствором KMnO_4 . Для контроля к раствору после титрования прибавляют алюминиевые стружки, нагревают до начала выделения водорода, оставляют на ночь, прикрыв колбу часовым стеклом. На следующий день быстро фильтруют через плотный комок стеклянной ваты, под током CO_2 , промывают холодной 1%-ной H_2SO_4 и титруют железом раствором KMnO_4 .

Отдельное определение цинка

Весь ход анализа ведут, как при определении железа, до стадии получения фильтрата от сульфидных осадков; фильтрат выпаривают досуха, сухой остаток растворяют в разбавленной соляной кислоте, нейтрализуют содой, прибавляют монохлоруксусную кислоту и уксуснокислый натрий и осаждают сульфид цинка (стр. 14).

Отдельное определение серебра

0,1—0,5 г минерала (в зависимости от содержания серебра и наличия материала) обрабатывают азотной кислотой, затем серной кислотой, доводят до паров SO_3 ; по охлаждении разбавляют 40—60 мл воды, кипятят. После охлаждения раствор фильтруют, промывают холодной 1%-ной H_2SO_4 ; фильтрат выпаривают досуха, сухой остаток растворяют в 5—7 мл HNO_3 (1 : 1), разбавляют водой до 100 мл, осаждают AgCl , прибавляя к раствору несколько капель HCl (1 : 1) или, при значительном содержании серебра, до полноты осаждения. Осадок AgCl коагулируют на водяной бане, фильтруют через плотный бумаж-

ный фильтр, промывают 1%-ной HNO_3 , растворяют осадок AgCl в аммиаке (1:1). Если нужно фильтруют, фильтрат подкисляют азотной кислотой, вносят избыток HNO_3 , 1—2 мл на каждые 100 мл раствора, дают осадку скоагулироваться. Фильтруют через фильтр-тигель № 4, промывают 1%-ной HNO_3 и 2—3 раза холодной водой, сушат при 130° и взвешивают AgCl .

Отдельное определение ртути

Ртуть выделяют по методу А. А. Саукова и Н. Х. Айдиньян [8]. 0,1—0,5 г минерала (в зависимости от содержания ртути) помещают в стеклянную трубку Пенфильда, с двумя шариками, прибавляют 0,5 г железных опилок, нагревают и сильно прокаливают; ртуть возгоняется в виде капелек на холодной части трубки. Шарик с навеской отплавляют и ртуть растворяют в азотной кислоте, далее определяют колориметрическим или объемным методом. Детали разложения навески и определения ртути указаны на стр. 35.

Отдельное определение висмута

0,2—0,5 г минерала обрабатывают 30 мл HCl (уд. в. 1,19), выпаривают до 10 мл, прибавляют 5 мл HNO_3 , выпаривают досуха и еще 3 раза выпаривают досуха с 5—7 мл HNO_3 (уд. в. 1,4). Затем сухой остаток смачивают 5 мл HNO_3 , слегка подогревают, прибавляют 45 мл воды, нагревают до полного растворения солей и далее осаждают висмут раствором азотнокислого пиридина по методу Э. А. Остроумова.

Отдельное определение кобальта и никеля

Анализ ведут, как при определении железа, до стадии получения фильтрата от сульфидных осадков, затем к фильтрату прибавляют 5 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, нагревают до начала кипения. Сняв с плитки, прибавляют медленно при помешивании раствор бесцветного сернистого аммония до прекращения выделения осадка и 2—3 мл избытка; осадку дают отстояться на водяной бане, фильтруют через плотный фильтр, промывают смесью 1%-ного $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ + 5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Осадок сульфидов Fe, Co и Ni растворяют в HNO_3 (уд. в. 1,4), нитраты выпариванием с HCl (уд. в. 1,19) переводят в хлориды, осаждают железо раствором пиридина, затем кобальт и никель выделяют сероводородом в присутствии солянокислого пиридина и заканчивают определение кобальта и никеля по методу К. А. Ненадкевича и В. С. Салтыковой (стр. 16).

Отдельное определение меди

0,2 г минерала разлагают 12 мл царской водки, затем выпаривают с серной кислотой до паров SO_3 , разбавляют водой до получения 4—5%-ного раствора по отношению к серной кислоте; осаждают тиосульфатом Cu_2S , прокаливают осадок в фарфоровом тигле. Полученную CuO сплавляют с малым количеством $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, плав растворяют в воде, подкисленной одной каплей H_2SO_4 (1:1), нейтрализуют аммиаком, подкисляют уксусной кислотой и определяют медь иодометрическим методом (стр. 13).

II. МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ГАЛЕНИТОВ

Свинец встречается в земной коре в значительных концентрациях, особенно в виде сульфида — свинцового блеска (PbS), поэтому обычно не бывает затруднения в получении достаточного количества материала для химического анализа галенитов. Но отборка чистого минерала представляет трудности, так как галенит часто образует тонкую, трудно разделяемую смесь с жильными минералами (баритом, кварцем, гипсом, карбонатами) и минералами боковых пород (например, гранатом). Кристаллические разности галенита дают тесные срастания со сфалеритом, халькопиритом, блеклыми рудами, окисленными свинцовыми минералами, аргентитом и др. Таким образом, анализируемая проба галенита (PbS) часто может состоять из большого числа компонентов Zn , Cd , Fe , Cu , Mn , Mo , Bi , Sb , As , Co , Ni , Sn , Pb , S , Se , Te , Ag , Tl , Ba , Ca , Mg , SiO_2 .

Ход анализа галенита из одной навески при совместном присутствии свинца, бария и кальция [9]

0,5—1,0 г минерала разлагают 30—60 мл HCl (уд. в. 1,19), прибавляют 3 г $NaCl$ и выпаривают до 10 мл [9]. К раствору прибавляют 5 мл HNO_3 (уд. в. 1,4), выпаривают до влажных солей, приливают 7—10 мл HCl и выпаривают почти досуха. Смачивают почти сухой остаток 5—6 мл HCl (уд. в. 1,19), слабо нагревают 1 мин. и прибавляют несколько капель H_2SO_4 (1:1). Разбавляют горячей водой до 120 мл, кипятят до растворения хлористого свинца, фильтруют горячий раствор через плотный фильтр, промывают горячей 2%-ной HCl . Осадок содержит $BaSO_4$, $AgCl$ и $SiO_2 \cdot nH_2O$; в фильтрате находятся $PbCl_2$ и все остальные компоненты, кроме Sb , As и Sn , которые частично или полностью теряются.

Разделение и определение Ba , Ag и SiO_2

Фильтр с осадком помещают обратно в стакан, в котором происходило выделение $BaSO_4$, $AgCl$ и $SiO_2 \cdot nH_2O$, обрабатывают при слабом нагревании аммиаком (1:2), фильтруют и промывают 2%-ным аммиаком. Аммиачный фильтрат подкисляют азотной кислотой (до 2% по HNO_3), прибавляют 1—2 капли HCl , хорошо перемешивают и, закрыв стакан черной бумагой, выдерживают раствор с осадком $AgCl$ на водяной бане до полной коагуляции осадка. Хлористое серебро отфильтровывают через взвешенный фильтр-тигель № 4, промывают 1%-ной HNO_3 , затем один раз холодной водой. Сушат при 135° до постоянного веса, взвешивают $AgCl$. Коэффициент пересчета $AgCl$ на Ag — 0,7526. Фильтр с осадком $BaSO_4$ и $SiO_2 \cdot nH_2O$ озоляют в платиновом тигле, сплавляют с содой, плав растворяют в 10%-ном растворе Na_2CO_3 , кипятят 5 мин. Фильтруют через фильтр средней плотности, промывают 5%-ным раствором соды. Осадок озоляют в том же тигле, снова сплавляют с содой, производят выщелачивание плава, фильтрование и промывание по описанному выше способу, но заканчивают промывание 1%-ным раствором соды. Осадок на фильтре растворяют в горячей HCl (1:1), споласкивают той же кислотой тигель, хорошо промывают фильтр горячей HCl (1:3). Полученный солянокислый раствор выпаривают до 3—4 мл, разбавляют водой до 200 мл, осаждают $BaSO_4$ несколькими каплями H_2SO_4 (1:1). Раствор с осадком упаривают на

половину объема, оставляют на 12 час., фильтруют сульфат бария, промывают холодной водой, озоляют в платиновом тигле, прокаливают 30 мин. при 600° , взвешивают $BaSO_4$. Осадок можно проверить на содержание SiO_2 , выпарив с 2—3 каплями HF и 1—2 каплями H_2SO_4 , прокалив и снова взвесив. Коэффициент пересчета $BaSO_4$ на BaO — 0,6570.

Соединенные щелочные вытяжки подкисляют соляной кислотой, прибавляют избыток (5—7 мл) HCl (уд. в. 1,19) выделяют обычным способом $SiO_2 \cdot nH_2O$, дважды выпаривая солянокислый раствор досуха. Кремнекислоту проверяют, как обычно, на чистоту, солянокислый фильтрат после выделения кремнекислоты отбрасывают.

Выделение из раствора Pb , Cu , Cd , Bi , Mo (Sb), (As), (Sn)

Через солянокислый фильтрат после отделения $BaSO_4$, $AgCl$, SiO_2 (стр. 27) пропускают на холоду сероводород в течение 15 мин., разбавляют раствор горячей водой до 400 мл и снова пропускают сероводород до полного охлаждения раствора. Осадку дают отстояться в течение ночи, снова пропускают H_2S в течение 10 мин.; после 30-минутного отстаивания фильтруют через плотный фильтр, промывают 0,5%-ной HCl , насыщенной сероводородом. Если предполагают из этой же навески определять и Zn , то смешанный сульфидный осадок лучше переосадить, так как он может содержать некоторое количество ZnS . При вторичном сульфидном осаждении из кислого раствора достигается полное отделение остальных элементов сероводородной группы от цинка. Для переосаждения сульфидный осадок смывают в тот же стакан небольшим количеством горячей воды, прибавляют равный объем HCl (уд. в. 1,19), 1—2 мл пергидроля и слабо нагревают до растворения осадка. Горячий раствор фильтруют через тот же фильтр, промывают фильтр 2 раза горячей HCl (1 : 3) и полностью отмывают горячей водой.

В фильтрат прибавляют 1—2 г Na_2SO_3 , нагревают, пропускают 15 мин. H_2S и, разбавив вдвое горячей водой, продолжают пропускать сероводород до полного осаждения сульфидов четвертой и пятой групп (50 мин.—1 час). Осадок содержит сульфиды Cu , Pb , Cd , Bi , Mo , (Sb), (As), (Sn). В фильтрате остаются Zn , Fe , Mn , Co , Ni , Ca , Mg . Разделение четвертой и пятой аналитических групп производят обычно 20%-ным раствором Na_2S+S ; при этом возможен частичный переход в раствор висмута вместе с элементами пятой группы (см. стр. 8); поэтому определение Bi , если позволяет количество материала, лучше производить из отдельной навески.

Разделение четвертой и пятой аналитических групп

Осадок сульфидов возвращают в стакан, в котором осаждали сероводородом, приливают 25—30 мл 20%-ного раствора Na_2S+S и нагревают 30 мин. на водяной бане; разбавляют равным объемом горячей воды и выдерживают еще 1 час на водяной бане. Фильтруют через плотный фильтр, промывают 2%-ным раствором Na_2S+S . В фильтрате — сульфосоли (As), (Sb), (Sn) и Mo ; в осадке — Cu , Pb , Cd и Bi .

Определение As, Sb, Sn и Mo

В галените обычно содержится 0,01—0,1% As, Sb и Sn. Так как эти элементы в описанном ходе анализа теряются, определять их следует из отдельных навесок. Мышьяк определяют колориметрическим методом с гипофосфитом натрия (стр. 40), сурьму — колориметрическим методом с аскорбиновой кислотой (стр. 38) и олово — полярографическим методом (стр. 46). Щелочной раствор сульфосолей можно употреблять для определения Mo. Раствор подкисляют серной кислотой, добавляют избыток 7—10 мл H_2SO_4 (уд. в. 1,84) и выпаривают раствор почти досуха. Если нужно, для обесцвечивания прибавляют HNO_3 , которую затем удаляют полностью обычным способом. Остаток от выпаривания обрабатывают 5—7%-ной H_2SO_4 и в нем определяют Mo (стр. 44).

Разделение и определение Pb, Cu, Cd и Bi

Сульфидный осадок элементов четвертой группы растворяют в HNO_3 (1:1), раствор разбавляют водой, отфильтровывают фильтробумажную массу, промывают водой, подкисленной азотной кислотой. Фильтрат выпаривают досуха, сухой остаток обрабатывают H_2SO_4 (1:1) и выпаривают до паров SO_3 . Остаток от выпаривания разбавляют 50 мл воды, кипятят и оставляют стоять до охлаждения. Фильтруют $PbSO_4$, промывают 1%-ной холодной H_2SO_4 и один раз холодной водой. Следует заметить, что висмут при содержании его в галените 0,01—0,03% может быть полностью соосажден с сульфатом свинца, поэтому фильтрат употребляют только для определения меди.

Кадмий в галените обычно определяют (стр. 46) из отдельной навески из-за малого его содержания (следы, до 0,01%).

Свинец в галените определяют весовым методом в виде молибдата или хромата. Оба метода считаются одинаковыми по точности. Преимущество молибдатного метода заключается в том, что он не требует применения стеклянных фильтров-тиглей, качество которых отражается на результатах определения.

Определение свинца в форме $PbMoO_4$

Осадок $PbSO_4$ возвращают в стакан, в котором производилось осаждение, исправляют фильтр на внутренней стенке стакана, осадок смывают водой, прибавляют 15 г уксуснокислого аммония, 2 мл 80%-ной уксусной кислоты, перемешивают, нагревают до растворения осадка, опускают в раствор фильтр, кипятят 2—3 мин. Отфильтровывают фильтробумажную массу, промывают горячим 1%-ным раствором уксуснокислого аммония, подкисленным 2—3 каплями уксусной кислоты. Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 500 мл, калиброванную при помощи пипетки на 50 мл. Аликвотную часть в 50 мл отбирают в стакан емкостью 200 мл, прибавляют 10 г NH_4Cl , нагревают до кипения. Прибавляют 2 мл 80%-ной уксусной кислоты, в кипящий раствор постепенно при помешивании вливают 10 мл 3%-ного раствора молибдата аммония, кипятят до осветления жидкости и укрупнения осадка, дают хорошо отстояться при очень слабом нагревании. Фильтруют (оставлять до другого дня не рекомендуется, так как возможно соосаждение молибденовой кислоты и получение повышенных результатов на свинец) через плотный фильтр, промывают 1%-ным уксусно-

кислым аммонием, фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель так, чтобы осадок находился сверху, постепенно озоляют и прокаливают в муфеле при 800° . Взвешивают $PbMoO_4$. Коэффициент пересчета $PbMoO_4$ на Pb — 0,5644.

Метод дает одинаково хорошие результаты при любых количествах свинца.

Определение свинца в форме $PbCrO_4$

Аликвотную часть раствора (50 мл) нагревают до кипения в стакане емкостью 200 мл, прибавляют 2 мл 80%-ной уксусной кислоты, вливают в кипящий раствор постепенно при помешивании 10 мл насыщенного раствора $K_2Cr_2O_7$. Кипятят раствор не менее 10 мин. до перехода желтой модификации $PbCrO_4$ в оранжево-желтую, которая легко отфильтровывается и при промывании не проходит сквозь фильтр. В литературе [10] имеются указания, что при некоторых условиях осаждения может получиться осадок состава $K_2Pb(CrO_4)_2$, что, возможно, и обуславливает получение иногда завышенных результатов на свинец при применении этого метода. Осадок фильтруют через взвешенный фильтр-тигель № 3, промывают горячей водой, сушат при 100° и взвешивают. Коэффициент пересчета $PbCrO_4$ на свинец — 0,6411.

Определение меди

Сернистый фильтрат после отделения $PbSO_4$ нагревают до кипения, прибавляют 1,5 г $Na_2S_2O_3$, растворенного в небольшом количестве воды, кипятят до коагуляции Cu_2S и осветления жидкости. Полноту осаждения меди проверяют прибавлением нескольких капель 20%-ного раствора $Na_2S_2O_3$. Горячий раствор фильтруют, промывают горячей 1%-ной H_2SO_4 . Фильтр с осадком озоляют в фарфоровом тигле и прокаленную CuO сплавляют с маленьким кусочком $K_2S_2O_7$. Плав растворяют в воде, подкисленной одной каплей H_2SO_4 (1:1) и в этом растворе определяют медь колориметрически (стр. 42) или иодометрически (стр. 13). Из кислого раствора кадмий не осаждается тиосульфатом натрия и таким образом происходит отделение меди от кадмия.

Отделение и определение цинка

Солянокислый фильтрат, после выделения сероводородом в кислой среде элементов четвертой и пятой аналитических групп, содержит Zn , Fe , Mn , Co , Ni , Ca , Mg . Цинк выделяют по методу Э. А. Остроумова [5]: раствор нейтрализуют сначала сухой содой, затем 2 *N* раствором Na_2CO_3 ; прибавляют 10 мл 2 *N* раствора монохлоруксусной кислоты и 10 мл 1 *N* раствора уксуснокислого натрия. Если присутствует кобальт, вносят еще 5 мл 4%-ного акролеина; цинк осаждают сероводородом (стр. 14) и определяют его в виде антранилата. Фильтрат после отделения сульфида цинка обрабатывают царской водкой (стр. 16) и употребляют на определение Fe , Co , Ni , Mn , Ca и Mg .

Определение Fe , Co , Ni , Mn , Ca и Mg

Гидроокиси осаждают из солянокислого раствора в присутствии NH_4Cl 20%-ным раствором пиридина; $Fe(OH)_3$ прокаливают, сплавляют с $K_2S_2O_7$ и определяют железо, титруя $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$, после

восстановления его сероводородом или в редукторе Джонса, заряженном металлическим кадмием (или висмутом).

К фильтрату, содержащему пиридин, прибавляют солянокислый пиридин, приготовленный нейтрализацией 0,5 мл HCl (уд. в. 1,19) 100%-ным пиридином по метилоранжу; в нагретый до 50—60° раствор пропускают в течение 30 мин. ток сероводорода с умеренной скоростью и оставляют осадок отстояться до следующего дня. Сульфиды никеля и кобальта фильтруют через плотный фильтр, промывают 1%-ным $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и поступают с осадком, как указано на стр. 16.

К фильтрату от сульфидов никеля и кобальта прибавляют избыток бесцветного сернистого аммония, нагревают до начала кипения и оставляют отстояться в течение ночи. Фильтруют осадок сульфида марганца и промывают 1%-ным $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; если осадок значительный, его растворяют в HCl (1:3), пропускают в солянокислый раствор сероводород, нейтрализуют аммиаком до выпадения осадка и вновь пропускают сероводород в течение 5—7 мин. После этого раствор нагревают до кипения, дают осадку полностью отстояться, фильтруют через плотный фильтр, промывают 1%-ным $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, растворяют в HCl (1:3). Раствор нейтрализуют аммиаком, прибавляют фосфат аммония и определяют Mn в виде $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (стр. 55).

Перед колориметрическим (при незначительном содержании) или объемным (при большом содержании) определением сульфид марганца вместе с фильтром сжигают в смеси азотной и серной кислот, выпаривают до паров SO_3 . При большом содержании Mn бесцветный остаток от выпаривания разбавляют водой, нагревают до кипения и вливают постепенно в колбу с кипящей окислительной смесью, содержащей в каждых 100 мл раствора 5 мл H_2SO_4 (уд. в. 1,84), 5 мл концентрированной H_3PO_4 , 20 мл 1%-ного раствора AgNO_3 , 2—3 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 70 мл воды. Объем окислительной жидкости зависит от количества Mn, подлежащего окислению; иногда он доходит до 1 л.

Вылив весь испытуемый раствор в окислительную смесь и энергично перемешав, колбу помещают на кипящую водяную баню на 1—1,5 часа для полного разрушения избытка персульфата аммония и полноты развития окраски. После охлаждения до комнатной температуры в колбу вливают точно отмеренный объем раствора соли Мора. Избыточное количество ее обратно оттитровывают установленным раствором KMnO_4 . Предварительно устанавливают соотношение между солью Мора и раствором перманганата.

Содержание марганца вычисляют по уравнению:

$$\text{Mn}\% = \frac{\left[\left(\frac{a \times c}{b} \right) - d \right] \times 0,0142 \times l \times 100}{n},$$

где a — количество KMnO_4 , израсходованного на установку соотношения между солью Мора и KMnO_4 , мл;

b — количество соли Мора, взятое на установку соотношения с KMnO_4 , мл;

c — количество соли Мора, взятое в избытке на обесцвечивание испытуемого раствора, мл;

d — количество KMnO_4 , израсходованное на обратное титрование избытка соли Мора, мл;

l — поправка на нормальность KMnO_4 ;

n — навеска, г.

Количества марганца до 0,5% определяют колориметрическим методом. В фильтрате после MnS определяют CaO и MgO обычным способом, не разрушая пиридина.

Ход анализа галенита, не содержащего барий и кальций или содержащего эти элементы до 0,1%, из одной навески

0,5—1 г минерала смачивают водой, обрабатывают 30 мл HCl (уд. в. 1,19), кипятят до растворения, выпаривают досуха (для удаления H₂S по возможности без окисления), прибавляют 5—7 мл HNO₃ (уд. в. 1,4) и снова выпаривают досуха. Такую обработку повторяют еще 2 раза. К сухому остатку прибавляют 5 мл HNO₃, нагревают 1—2 мин., приливают 45 мл воды и нагревают до растворения солей. При этом кремнекислота и хлористое серебро выпадают из раствора. Осадок отфильтровывают, промывают холодной водой, подкисленной азотной кислотой и переносят в тот же стакан; заливают 30 мл воды, содержащей 7—8 мл 25—26%-ного аммиака, нагревают до начала кипения. Отфильтровывают фильтробумажную массу и кремнекислоту, промывают 1%-ным аммиаком.

Определение серебра в виде AgCl

Аммиачный раствор подкисляют HNO₃, внося 1—2 мл избытка ее на 100 мл раствора. Прибавляют 1—2 капли HCl (1:1), нагревают на водяной бане до коагуляции осадка, оставляют до следующего дня. Затем фильтруют через фильтр-тигель № 4, промывают холодной водой, подкисленной несколькими каплями азотной кислоты, и один раз холодной водой, сушат при 130—135° и взвешивают AgCl. Если содержание серебра не превышает 0,1—0,2%, то без ущерба для точности результатов можно переосажденное из аммиачного раствора хлористое серебро снова отфильтровать через маленький плотный бумажный фильтр, промыть, как указано выше, озолить во взвешенном фарфоровом тигле, остаток в тигле растворить в 2—3 каплях HNO₃ (уд. в. 1,4), прибавить 1—2 капли HCl ((уд. в. 1,19) и выпарить досуха. Сухой остаток в тигле нагреть на пламени газовой горелки, держа тигель в щипцах, до начала плавления осадка, охладить фарфоровый тигель в эксикаторе и взвесить AgCl, пересчитать на серебро. Коэффициент пересчета AgCl на Ag — 0,7526.

Определение SiO₂

Фильтробумажную массу вместе с кремнекислотой, отфильтрованную из аммиачного раствора, озолить в фарфоровом тигле, переносят в платиновый тигель, прокалывают, взвешивают SiO₂ и проверяют на чистоту обработкой HF и H₂SO₄. Остаток от проверки сплавляют с содой, плав растворяют в HNO₃ (1:4) и присоединяют к главному азотнокислому раствору.

Выделение из раствора Bi, Fe, (Sb), (As)

Азотнокислый раствор нейтрализуют аммиаком до первого появления мути, которую растворяют в нескольких каплях азотной кислоты с избытком в 2—3 капли. На каждые 100 мл раствора прибавляют 3 г NH₄NO₃; раствор нагревают до кипения и приливают 20 мл раствора «реактива», приготовленного, согласно методу Э. А. Остроумова, следующим образом: 30 мл HNO₃ (1:1) нейтрализуют по каплям 34 мл 100%-ного пиридина и дополняют до 100 мл водой.

Раствор кипятят до коагуляции осадка, который отфильтровывают через фильтр средней плотности, промывают 5 раз горячим 3%-ным раствором NH_4NO_3 , содержащим небольшое количество реактива. Фильтр с осадком сжигают в том же стакане с 15 мл HNO_3 и 8 мл H_2SO_4 , прибавляя HNO_3 , если это необходимо, для полного обесцвечивания раствора. Нагревают до выделения паров SO_3 , охлаждают и разбавляют водой до 250 мл. Если в галените содержится железо в достаточном количестве, а также присутствуют остаточные малые количества мышьяка и сурьмы, то эти элементы будут содержаться в пиридиновом осадке совместно с висмутом и после «мокрого» сжигания осадка перейдут в серноокислый раствор. Поэтому в полученный по описанному выше методу раствор пропускают в течение 1 часа сероводород, оставляют стоять в течение ночи, фильтруют через плотный фильтр, промывают 0,5%-ной H_2SO_4 , насыщенной сероводородом. Фильтрат содержит железо.

Отделение висмута от элементов «группы мышьяка»

Осадок сульфидов после отфильтровывания и промывания вместе с фильтром переносят обратно в стакан, приливают 30—40 мл бесцветного сернистого аммония (приготовление $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ указано на стр. 56), оставляют раствор с осадком на теплой бане на 2 часа, затем дают отстояться в течение ночи. Фильтруют сульфид висмута, промывают теплым 1%-ным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 5—6 раз. Следят за тем, чтобы фильтрат был прозрачный и светло-желтого цвета; в противном случае к нему прибавляют 1 г соды и нагревают на водяной бане до коагуляции темного осадка, который отфильтровав, присоединяют к главному осадку сульфида висмута.

Сульфид висмута может содержать следы свинца и меди. Сульфидный осадок растворяют в HNO_3 (1:1) при нагревании, отфильтровывают фильтробумажную массу, промывают горячей водой, подкисленной азотной кислотой. Бумажную массу озоляют в фарфоровом тигле, растворяют в HNO_3 (1:1), и раствор присоединяют к основному азотнокислому раствору.

Определение висмута

Азотнокислый раствор нейтрализуют аммиаком, дают его в небольшом избытке (1—2 мл), прибавляют 2—3 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, нагревают почти до кипения и оставляют стоять в теплом месте до коагуляции осадка (запах аммиака должен все время оставаться).

При большом содержании меди в минерале и для удаления свинца, захваченного при азотнокислопиридиновом осаждении висмута, осадок основного карбоната Bi вместе с фильтром сжигают в смеси азотной и серной кислот, выпаривают до паров SO_3 , отфильтровывают PbSO_4 , промывают 1%-ной H_2SO_4 . Фильтрат выпаривают досуха, растворяют в HNO_3 (1:1), повторяют осаждение аммиаком и углекислым аммонием. Осадок растворяют в HNO_3 (1:1), фильтрат собирают во взвешенный фарфоровый тигель или во взвешенную платиновую чашку, выпаривают, прокаливают, сначала при темно-красном калении, затем при 800° и взвешивают Bi_2O_3 . Если висмут присутствует в количествах 0,01—0,03%, то перед осаждением его в виде основного карбоната к азотнокислому раствору прибавляют 1—2 капли насыщенного раствора алюминиевых квасцов в качестве соосадителя. Осадок от аммиачнокарбонатного осаждения сжигают в смеси азотной и серной кислот, выпаривают досуха, растворяют в HNO_3 (1:4) и колориметрируют (стр. 39).

Определение свинца

Фильтрат от осаждения висмута азотнокислым пиридином выпаривают с H_2SO_4 (уд. в. 1,84) 3 раза, чередуя с разбавлением раствора 5—10 мл воды. Охлажденный раствор разбавляют 50 мл воды, кипятят 10 мин., дают отстояться, фильтруют через плотный фильтр и промывают 1%-ной H_2SO_4 . К этому осадку присоединяют и тот сульфат свинца, который мог получиться при сернокислой обработке основного карбоната висмута (см. стр. 33), и поступают далее, как описано на стр. 29.

Определение меди

Фильтрат от сульфата свинца соединяют с аммиачнокарбонатным фильтратом от висмута, доводят до паров SO_3 , осаждают медь тиосульфатом натрия и поступают далее, как описано на стр. 13.

Определение железа

Фильтрат от тиосульфатного осаждения соединяют с фильтратом от сульфидного осадка висмута (а также мышьяка и сурьмы); объединенные фильтраты выпаривают досуха и определяют Zn, Fe, Co, Ni, Mn, как указано на стр. 53, или один из этих элементов, в зависимости от задания.

Если необходимо определить только железо, объединенные фильтраты концентрируют выпариванием, устанавливают кислотность 2,5%-ной H_2SO_4 (по объему), восстанавливают сероводородом, удаляют H_2S выпариванием раствора на половину объема под током CO_2 и титруют установленным раствором $KMnO_4$.

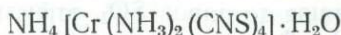
Следует заметить, что при работе с отдельными навесками в анализе галенита могут быть разные случаи разложения материала в зависимости от предстоящего определения.

Например: 1) сплавление навески со смесью соды и серы дает возможность определить сурьму и свинец; 2) разложение навески с HNO_3 и H_2SO_4 применяется в случае определения As; 3) для определения олова навеску сплавляют с Na_2O_2 ; 4) разложение с HCl (уд. в. 1,19), выпаривание на половину объема, прибавление HNO_3 (уд. в. 1,4) и выпаривание до влажных солей пригодно для всех других случаев, только дальнейшая обработка ведется в зависимости от определяемого элемента.

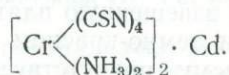
Анализ галенита из отдельных навесок

Определение кадмия с солью Рейнеке [11]

Соль Рейнеке имеет состав, отвечающий формуле



Химический состав рейнеката кадмия соответствует формуле:



Эта соль готовится действием бихромата калия или аммония на расплавленный роданистый аммоний. Водный розово-красный раствор соли Рейнеке разлагается (синее), выделяя свободную синильную кислоту; при комнатной температуре разложение происходит через

2 недели, выше 65° процесс протекает очень быстро. Спиртовой раствор соли Рейнеке разлагается также очень быстро, при температуре кипения спирта. Соль Рейнеке употребляется для осаждения первичных и вторичных аминов, некоторых аминокислот, тяжелых металлов: кадмия, ртути, меди и висмута.

Ход анализа, уточненный в деталях Н. В. Лазаревым: 1—2 г вещества разлагают 10—15 мл HNO_3 (уд. в. 1,4), нагревая до прекращения выделения окислов азота; охлаждают, прибавляют 8—10 мл H_2SO_4 (уд. в. 1,84), доводят до паров SO_3 , дважды споласкивают стенки сосуда 5—10 мл воды, нагревая каждый раз до паров SO_3 . Разбавляют до 100 мл водой, нагревают до растворения солей, охлаждают до 50—60°, прибавляют 2—3 г восстановленного железа в порошке для выделения из испытуемого раствора меди в виде металла. Дают раствору постоять приблизительно 30 мин., изредка перемешивая; фильтруют через плотный фильтр, промывают холодной водой. Фильтрат должен иметь объем не более 150—170 мл и быть не более 1 N по H_2SO_4 . Перед осаждением все растворы (испытуемый, 5%-ный раствор тиомочевины, 2%-ный раствор соли Рейнеке) охлаждают во льду.

К испытуемому 1 N по H_2SO_4 раствору прибавляют столько миллилитров 5%-ного раствора тиомочевины, чтобы раствор получился 1%-ный по тиомочевине. Затем прибавляют 20 мл 2%-ного раствора соли Рейнеке, содержащего 1% тиомочевины, хорошо перемешивают, оставляют стоять во льду 4 часа, а затем в холодном месте на ночь. Рейнекат кадмия отфильтровывают через фильтр-тигель № 3, промывают небольшими порциями 4 раза охлажденным 1%-ным раствором тиомочевины и 4 раза охлажденным абсолютным спиртом; сушат при 120° до постоянного веса и взвешивают. Эмпирический коэффициент пересчета рейнеката кадмия на Cd—0,1247.

Если вместе с кадмием соосадились висмут, осадок рейнеката вместо телесно-розового цвета приобретает оранжевый оттенок. Осадок растворим в горячей воде. В присутствии висмута пересаживание производят следующим образом: осадок растворяют на фильтре горячей водой, охлаждают и подкисляют раствор (кислотность не выше 1 N), осаждают кадмий, прибавляя 10—15 мл 2%-ного раствора соли Рейнеке и столько 5%-ного раствора тиомочевины, чтобы ее содержание в конечном объеме было не выше 1%. Осадку дают стоять ночь, фильтруют, промывают 4 раза 1%-ным раствором тиомочевины, 4 раза охлажденным абсолютным спиртом и сушат при 120°. Если предварительно известно о присутствии в образце висмута, то фильтрование осадка после первого осаждения производят через бумажный плотный фильтр, промывают 2—3 раза холодным 1%-ным раствором тиомочевины и растворяют на фильтре горячей водой.

Определение ртути по методу А. А. Саукова и Н. Х. Айдиньян [8] (при содержании ртути от 0,005% до целых процентов)

Ход анализа: взвешивают сухую двухшариковую трубку Пенфильда, длиной 20 см, имеющую носик на краю открытого конца; насыпают в нее через воронку с длинным стволом 0,1—0,5 г исследуемого вещества, и вновь взвешивают трубку (навеска определяется по разности веса). Для связывания сульфидной серы вносят в трубку 0,5—3 г прокаленных железных опилок, все перемешивают, вращая трубку в наклонном положении. Навеска не должна выходить за пределы нижнего шарика. Слегка нагревают на маленьком пламени до удаления воды, увеличивают

постепенно нагрев и заканчивают нагреванием на паяльной горелке. Все разложение занимает 15 мин. Шарик с навеской по расплавлению стекла отрывают и конец трубки запаивают. Ртуть отлагается на стенках трубки в виде серого налета, состоящего из микроскопических капель, иногда образует зеркало, при больших количествах собирается в ясно видимые капельки. Ртуть растворяют в HNO_3 (1 : 1). Внутренние стенки трубки споласкивают 3—4 раза порциями по 5 мл нагретой HNO_3 (1 : 1), сливая раствор в коническую колбу или в колориметрическую пробирку, в зависимости от количества ртути.

Объемное определение ртути с роданидом аммония (при содержании ртути выше 0,1%) [4]

Объем испытуемого азотнокислого раствора в конической колбе доводят водой до 100—150 мл, прибавляют несколько капель 0,1 N раствора KMnO_4 для окисления возможно присутствующей азотистой кислоты; прибавляют несколько маленьких кристалликов соли Мора до исчезновения розовой окраски, вносят 0,5—1 мл 40%-ного раствора железных квасцов, обесцвеченных концентрированной HNO_3 , и титруют стандартным раствором роданистого аммония, установленным по металлической ртути (стр. 11).

Нефелометрическое определение ртути с солью Рейнке (при содержании ртути ниже 0,1%) [12]

Азотнокислый раствор из трубки переносят в колориметрическую пробирку, прибавляют 1%-ный водный раствор соли Рейнке, быстро перемешивают и интенсивность белого помутнения сравнивают со шкалой стандартов. От 0,003 до 0,05% Hg можно определить этим методом достаточно точно.

Определение серебра в виде AgJ [13] (в сульфидных минералах, содержащих 0,005—0,1% Ag)

Метод заключается в осаждении серебра из слабоазотнокислого раствора в виде иодистого серебра, растворимость которого меньше, чем растворимость хлористого серебра (растворимость в холодной воде $\text{AgCl} - 89 \cdot 10^{-5}$ г/л и $\text{AgJ} - 3 \cdot 10^{-6}$ г/л). Осадок иодистого серебра вместе с фильтром сжигают в смеси азотной и серной кислоты; слабосернокислый раствор серебра оттитровывают раствором иодистого калия, установленным по стандартному раствору AgNO_3 . Метод позволяет определять 0,005—0,01% Ag из навески в 0,1 г. Метод был проверен на образцах галенитов, не содержащих (по данным спектрального и химического анализа) серебра: к навескам таких галенитов прибавлялись различные количества стандартного раствора AgNO_3 и по методу Н. В. Максимова находили количества серебра, точно соответствующие введенным. Кроме галенитов, блеклых руд, сфалеритов, бурнонитов, метод применяли успешно при определении серебра в различных рудах и породах.

Ход анализа. 0,1—0,3 г вещества разлагают азотной кислотой или царской водкой в стакане емкостью 100 мл. В последнем случае соляную кислоту удаляют полностью, выпаривая 3 раза с 5 мл HNO_3 . Азотнокислый раствор разбавляют до 15—20 мл водой, избыток кислоты нейтрализуют аммиаком до той степени, когда выпадающие гидраты только

медленно растворяются при размешивании раствора. К холодному раствору прибавляют при перемешивании 5—10 мл 0,2%-ного раствора иодистого калия. Осадок отфильтровывают через стеклянную воронку № 4 с пористым дном (диаметр дна — 25 мм). На дне помещают плотный бумажный фильтр несколько большего диаметра, чем диаметр пористого дна воронки; тогда края фильтра заходят на стенки воронки и его легко можно вынуть вместе с осадком, не затрагивая последнего. Перед фильтрованием осадок иодистого серебра в стакане смешивают с мацерированной бумагой, фильтруют с отсасыванием, промывают 7 раз водой, подкисленной азотной кислотой (2—3 капли в 100 мл) и содержащей 5—7 капель 0,2%-ного раствора иодистого калия. Фильтр из воронки аккуратно вынимают и помещают обратно в стакан, в котором производилось осаждение. Внутренние стенки воронки вытирают кусочком фильтровальной бумаги, которую бросают в тот же стакан. Фильтробумажную массу с осадком иодистого серебра заливают в стакан 10—12 мл HNO_3 и 5—7 мл H_2SO_4 , сжигают, доводят до паров SO_3 . Азотную кислоту удаляют полностью, выпаривая 2—3 раза с 5 мл воды, которой споласкивают стенки стакана. По охлаждении прибавляют 5 мл воды, 3 капли пергидроля, кипятят 2—3 мин., чтобы окислить SO_2 , которая может образоваться при дымлении H_2SO_4 . Охлаждают, прибавляют одну каплю 1%-ного раствора паранитрофенола, нейтрализуют аммиаком до появления зеленовато-желтого окрашивания раствора; окраску уничтожают прибавлением по каплям из капельницы 5%-ной H_2SO_4 и дают 2—3 капли избытка кислоты; вносят 3 капли пергидроля, одну каплю 3%-ного раствора молибдата аммония (катализатор), 1—2 мл перегнанного толуола и титруют из микробюретки 0,00025 N раствором иодистого калия до окрашивания толуолового кольца в розовый цвет от свободного иода. Титр 0,00025 N раствора КJ устанавливают по 0,00025 N раствору AgNO_3 . 0,00025 N раствор азотнокислого серебра готовят из установленного 0,1 N раствора AgNO_3 путем разбавления. При титровании испытуемого раствора и установке титра 0,00025 N раствора КJ вводят поправку на количество КJ, необходимое для получения розовой окраски толуола в условиях опыта.

Для получения этой поправки берут 5 мл дистиллированной воды, 2 капли 5%-ной H_2SO_4 , 3 капли пергидроля, одну каплю 3%-ного молибдата аммония, 1—2 мл толуола и титруют установленным раствором иодистого калия. Обычно для получения четкой розовой окраски расходуется 0,15—0,20 мл 0,00025 N раствора КJ.

Для установки титра 0,00025 N раствора КJ отмеривают в коническую колбу емкостью 25 мл 2—3 мл 0,00025 N раствора AgNO_3 , прибавляют 3—4 мл дистиллированной воды, 3 капли 5%-ной H_2SO_4 , одну каплю 3%-ного молибдата аммония, 1—2 мл толуола и титруют раствором иодистого калия до окрашивания толуола в розовый цвет. 1 мл 0,00025 N раствора КJ соответствует 0,00002697 г Ag.

Количество Ag в процентах вычисляют по формуле:

$$\text{Ag}\% = \frac{a \times 0,10788 \times b \times (c - d) \times 100}{e \times (f - d) \times n}$$

- где a — поправка на нормальность исходного установленного раствора AgNO_3 ; (в 1 мл 1 N раствора AgNO_3 содержится 0,10788 г Ag);
 b — количество 0,00025 N раствора AgNO_3 , взятое для установки соотношения его с 0,00025 N раствором КJ, мл;
 c — количество 0,00025 N раствора КJ, пошедшее на титрование исследуемого раствора, мл;

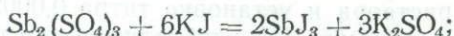
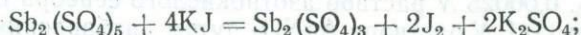
- d — количество 0,00025 N раствора KJ , расходуемое на получение розовой окраски толуола, в присутствии соответствующих количеств одних реактивов, $мл$;
 e — число, показывающее во сколько раз разведен исходный установленный раствор $AgNO_3$ при разбавлении его до 0,00025 N ;
 f — количество 0,00025 N раствора KJ , израсходованное для установки соотношения его с 0,00025 N раствором $AgNO_3$, $мл$;
 n — навеска исследуемого минерала, $г$.

Колориметрический метод определения сурьмы

До недавнего времени самым распространенным методом колориметрического определения сурьмы был пиридиноидный метод с применением сернистой кислоты в качестве восстановителя и желатин в качестве защитного коллоида.

В анализе галенита сурьму выделяли в виде металла на медную фольгу из нагретого солянокислого раствора; губчатую металлическую сурьму растворяли в нагретом растворе перекиси натрия; из полученного щелочного раствора удаляли медь и висмут пропусканием сероводорода; фильтрат выпаривали с серной кислотой до паров SO_3 и производили колориметрирование сурьмы. В пиридиноидном методе, с одной стороны, требуется избыток SO_2 для восстановления свободного J_2 , с другой стороны — избыток SO_2 дает желтоокрашенное соединение иодсульфиновой кислоты ($HJ \cdot SO_2$). Поэтому воспроизводимость результатов по этому методу часто бывает неудовлетворительной.

В работе Е. Н. Никитиной [14] указаны условия получения и стабилизации иодистосурьмяного комплекса. Лучшим восстановителем для свободного J_2 и стабилизатором иодистосурьмяного комплекса является аскорбиновая кислота. Реакция образования окрашенного иодистосурьмяного комплекса выражается следующими уравнениями:



образующаяся в обменном разложении SbJ_3 растворяется в избытке иодистого калия:



$KSbJ_4$ — это зеленовато-желтое комплексное соединение, устойчивое в сильноокислой среде и при избытке иодистого калия. Определению сурьмы в данных условиях мешают висмут и ртуть, а также медь и железо, выделяющие свободный иод из иодистого калия.

Метод колориметрического определения сурьмы во всякого рода полиметаллических рудах является несложным и довольно быстрым.

Ход определения. 0,1 — 0,5 г образца разлагают спеканием в фарфоровом тигле с закрытой крышкой с 8-кратным количеством смеси соды и серы (1:1), (стр. 18). Спекание ведут на маленьком пламени горелки Теклю. После окончания бурной реакции дают более сильное пламя, удаляют избыток серы, но не дают ей выгорать полностью; под конец нагревают на полном пламени горелки в течение 5—7 мин. Все спекание занимает 15 мин. Плав выщелачивают горячей водой, фильтруют через плотный фильтр, промывают горячим раствором спека той же смеси ($Na_2CO_3 + S$) — 5 г на 500 мл воды. Фильтрат подкисляют серной кислотой, прибавляют 10 мл избытка H_2SO_4 (уд. в. 1,84), выпаривают

до паров SO_3 . Вся S при этом растворяется, и раствор должен быть прозрачным и бесцветным. При окрашенном растворе вносят несколько капель HNO_3 (уд. в. 1,4), выпаривают до паров SO_3 , затем выпаривают еще 2 раза с водой, которой споласкивают стенки стакана, нагревая каждый раз до паров SO_3 . Необходимо полностью удалить азотную кислоту, иначе присутствие нитрозилгруппы будет препятствовать образованию окрашенного иодистосурьмяного комплекса. Раствор выпаривают почти досуха, оставляя около 0,5 мл H_2SO_4 ; остаток растворяют в 16%-ной H_2SO_4 (по объему), переводят жидкостью в колориметрический цилиндр емкостью 100 или 50 мл. Прибавляют к раствору 10 мл 12%-ного иодистого калия, содержащего 1% аскорбиновой кислоты, перемешивают, доливают до метки 16%-ной H_2SO_4 . При споласкивании пользуются только 16%-ной H_2SO_4 , а не водой, иначе уменьшается интенсивность окраски вследствие разрушения комплекса; 12%-ный раствор иодистого калия, содержащий 1% аскорбиновой кислоты, должен быть свежеприготовленным; аскорбиновая кислота должна быть без признаков разложения и пожелтения.

Стандартный раствор сурьмы готовят из металлической сурьмы, растворяя ее в горячей концентрированной серной кислоте. 1 мл стандартного раствора содержит 0,1 мг Sb. Растворы для сравнения готовят, как обычно, в тех же условиях, что и испытуемые растворы. Визуально Sb можно определить в количествах 20—250 мкг в 100 мл; в интервале 20—150 мкг с точностью ± 20 —25 мкг и в интервале 150—250 мкг с точностью ± 50 мкг. Фотоколориметрически этим методом определяют от 0,001 до 3% Sb.

Колориметрическое определение висмута с тиомочевинной [15]

Тиомочевина $\text{S} = \text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ дает с висмутом в слабоазотнокислой среде

комплекс следующего состава $(\text{NO}_3)_2 - \text{Bi} - \text{S} - \text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} + 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$,

окрашенный в желтый цвет, интенсивность окраски которого зависит от концентрации тиомочевинной и кислоты, но пропорциональность между интенсивностью окраски и концентрацией висмута сохраняется. Поэтому следует тщательно сохранять равенство условий при получении окраски висмутового комплекса как в испытуемом, так и в стандартном растворах. Окраска устойчива в течение нескольких часов. Большие количества свинца осаждаются из азотнокислого раствора в виде $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 11 \text{CS}(\text{NH}_2)_2$.

Серебро, ртуть, медь, кадмий, олово дают осадки с тиомочевинной. Небольшие количества Cu^{2+} восстанавливаются до Cu^+ и получается бесцветный тиомочевинный комплекс одновалентной меди. Sb также образует с тиомочевинной желтый комплекс, поэтому ее предварительно переводят в бесцветный комплекс с винной кислотой. Трехвалентное железо дает окрашивание с роданидом, всегда присутствующим в тиомочевинной. Незначительные количества Fe (до 0,05%) восстанавливаются тиомочевинной до Fe^{2+} и не мешают определению висмута. Ртуть дает с тиомочевинной сероватый осадок, который отфильтровывают.

Ход определения. 1 г галенита (при содержании висмута 0,005—0,05%) или 10 г (при содержании висмута до десятитысячных долей процента) растворяют в HNO_3 (1:4) при нагревании; избыток кислоты выпаривают, но не досуха. Остаток растворяют в небольшом количестве воды, нейтрализуют по лакмусу 2 *N* раствором Na_2CO_3 (или до появления мути основных солей), прибавляют 1—2 мл избытка 2 *N* раствора Na_2CO_3 и кипятят 1—2 мин. Висмут совместно с небольшим количеством свинца выпадает в осадок. Раствор сливают через маленький плотный фильтр, не промывая, возвращают фильтр с осадком обратно в стакан и обрабатывают HNO_3 (1:4). Если присутствует значительное количество сурьмы, прибавляют 1—2 г винной кислоты, перемешивают до растворения и приливают 5 мл раствора тиомочевины (100 г тиомочевины в 1 л воды). В присутствии висмута раствор окрашивается в желтый цвет. Желтый раствор фильтруют, собирая фильтрат в колориметрический цилиндр, промывают небольшими порциями HNO_3 (1:4) и добавляют той же кислоты до метки. В другой цилиндр наливают HNO_3 (1:4), 5 мл тиомочевины, затем из микробюретки стандартный раствор висмута до уравнивания окраски в обоих цилиндрах и доливают до метки HNO_3 (1:4).

Стандартный раствор готовят следующим образом: 0,1153 г Bi_2O_3 растворяют в HNO_3 и разбавляют водой до 1 л; 1 мл раствора содержит 0,1 мг Bi. В пределах 25—250 мкг в объеме 100 мл визуальное колориметрирование возможно с точностью 25—50 мкг.

**Колориметрическое определение мышьяка
по методу Д. П. Щербина и К. И. Дон [16]
(при содержании As ниже 0,5%)**

Малые количества мышьяка восстанавливают в HCl (1:1) гипофосфитом натрия до элементарного состояния и колориметрируют полученный коллоидный раствор коричневого цвета, устойчивый в течение 3 час. (в дальнейшем выделяется осадок даже в присутствии защитного коллоида). Определению не мешают Fe, Cu, Bi, Sn, Pb, Zn, Mn, Al, которые не восстанавливаются до металлического состояния в HCl (1:1). Мешают: серебро (его следует отфильтровать в виде AgCl перед восстановлением гипофосфитом), ртуть (редко встречается в галенитах) и сурьма (часто присутствует в галенитах в количествах 0,01—0,1%); но есть указания, что сурьма в данных условиях кислотности восстанавливается не до металла, а до трехвалентного состояния; по нашим наблюдениям, в присутствии сурьмы раствор темнел только при уменьшении кислотности.

Ход определения. 0,5—1 г вещества обрабатывают в стакане емкостью 100 мл 18—20 мл HNO_3 (уд. в. 1,4), выпаривают на половину объема, приливают 3 мл HCl (уд. в. 1,19) и слабо нагревают 5—7 мин.; охлаждают, прибавляют 15 мл H_2SO_4 (1:1), выпаривают до паров SO_3 и, как обычно, дважды разбавляют 5—10 мл воды, которой споласкивают стенки стакана, выпаривая каждый раз до обильных паров SO_3 . По охлаждении прибавляют 50—60 мл воды, нагревают и кипятят 10 мин. Дают отстояться осадку сульфата свинца и фильтруют через плотный фильтр, промывают 1%-ной H_2SO_4 . К фильтрату прибавляют 40—50 мг железа в форме FeCl_3 , а затем аммиак до слабого запаха, фильтруют через фильтр-тигель № 2, применяя слабый вакуум, или через фильтр-тигель № 1 без отсасывания, промывают горячей водой с аммиа-

ком (2—3 капли на 500 мл). Осадок растворяют на фильтре в 1—2 мл HCl (1:1), хорошо отсасывая после каждой промывки. Фильтрат собирают в колориметрическую пробирку емкостью 20 мл, помещенную в колбу для отсасывания. Объем фильтрата вместе с промывной жидкостью не должен превышать 5 мл.

К полученному солянокислому раствору приливают 1 мл 1%-ного раствора сульфата меди в HCl (1:1), 1 мл 0,1%-ного раствора желатин, затем 2,5 мл 40%-ного раствора гипофосфита натрия в HCl (1:1) и добавляют той же кислоты до 10 мл. Раствор перемешивают и пробирку погружают в кипящую водяную баню на 10 мин.; охлаждают, сравнивают окраску со шкалой стандартов, приготовленных в тех же условиях: к 5 мл HCl (1:1), содержащим аликвотную часть стандартного раствора мышьяка, вносят в указанном порядке требуемые реагенты и одновременно с испытуемым раствором нагревают в водяной бане.

Следует добавить, что вместо 2,5 мл 40%-ного раствора гипофосфита натрия в HCl (1:1) можно внести 1 г сухого гипофосфита натрия, что способствует лучшему восстановлению мышьяка и получению более устойчивого коллоидного раствора. При прибавлении раствора гипофосфита испытуемые и стандартные растворы часто мутнели еще до восстановления мышьяка, в первые минуты нагревания в кипящей водяной бане.

Стандартный раствор мышьяка готовят следующим образом: 0,6602 г As_2O_3 растворяют в 25 мл 1 *N* раствора NaOH , нейтрализуют HCl (уд. в. 1,19) по лакмусу до слабокислой реакции, разбавляют водой до 500 мл; 1 мл приготовленного раствора содержит 1 мг As . Из этого раствора в день колориметрирования готовят растворы нужной концентрации. Удовлетворительные результаты получены при содержании мышьяка от 0,02 до 0,5%. В объеме 10 мл колориметрирование ведут в интервале 50—500 мкг.

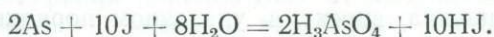
При содержании мышьяка от 0,5 до 3% определение заканчивают иодометрическим титрованием.

Определение мышьяка по гипофосфитно-иодометрическому методу (при содержании As 0,5—3%)

1 г образца помещают в стакан емкостью 300 мл, смачивают водой, приливают 10 мл HNO_3 (уд. в. 1,4), дают постоять на холоду 5—7 мин., затем выпаривают кислоту до малого остатка, охлаждают, приливают 15 мл H_2SO_4 (1:1), выпаривают до обильных паров SO_3 . Дважды разбавляют 5—10 мл воды, споласкивая стенки стакана и каждый раз выпаривая до густых паров SO_3 . К охлажденному остатку приливают 50—60 мл HCl (1:1), фильтруют холодный раствор через плотный фильтр в коническую колбу (емкостью 500—600 мл), промывают HCl (1:1); общий объем фильтрата равен 150—250 мл. На каждые 100 мл раствора вносят 0,1 г CuSO_4 и раствор нагревают до 70—80°, затем прибавляют небольшими порциями сухой гипофосфит натрия до обесцвечивания железа, и сверх того еще 3 г; перемешивают и кипятят раствор в колбе с обратным холодильником до полной коагуляции осадка. Фильтруют через плотный фильтр, промывают 3—4 раза HCl (1:3) с добавкой небольшого количества гипофосфита, а затем 6—7 раз 5%-ным раствором хлористого аммония. Промытый осадок вместе с фильтром переносят обратно в коническую колбу, приливают из бюретки 15—30 мл 0,01 *N* или 0,05 *N* раствора иода, в зависимости от количества мышьяка, добиваются полного растворения осадка (не забывая сполоснуть

и воронку, если на ней задержались следы мышьяка). В отдельную колбу наливают 100 мл воды, добавляют 2—3 г NaHCO_3 , 5 мл 0,5%-ного раствора крахмала и из бюретки приливают стандартный раствор иода до получения синей окраски. Оттитрованный раствор двууглекислой соды вливают в колбу, содержащую растворенный в иоде мышьяк, и титруют стандартным раствором мышьяковистой кислоты (As_2O_3) до исчезновения синей окраски (при этом имеют в виду, что не только раствор, но и волокна фильтровальной бумаги должны полностью обесцветиться). Избыток мышьяковистой кислоты оттитровывают стандартным раствором иода.

При растворении элементарного мышьяка в растворе иода протекает следующая реакция:



1 мл 1 N раствора иода соответствует 0,015 г As.

Содержание мышьяка вычисляют по формуле:

$$\text{As}\% = \frac{[(a + b) - c] \times 0,00015 \times 100}{d},$$

где a — количество 0,01 N раствора J_2 , употребленное для растворения элементарного мышьяка, мл;

b — количество 0,01 N раствора J_2 , израсходованное на обратное титрование избытка мышьяковистой кислоты, мл;

c — количество мышьяковистой кислоты, внесенное для обесцвечивания избыточного раствора J_2 , мл;

d — навеска, г.

0,00015 г As соответствует 1 мл 0,01 N раствора J_2 .

Для приготовления 1 л 0,01 N раствора мышьяковистой кислоты точно отвешивают 0,9891 г As_2O_3 , растворяют в 4—5 мл 1 N раствора NaOH, нейтрализуют HCl (по лакмусу, до изменения окраски в розовую), дополняют водой до метки.

Для приготовления 1 л 0,01 N раствора J_2 1,27 г кристаллического иода растворяют в 6 г иодистого калия, растворенного в небольшом количестве воды, и дополняют до 1 л водой.

Существуют два метода колориметрического определения меди. 1) с желтой кровяной солью и 2) с бензидином в присутствии салицилово-кислого натрия и цианистого калия.

Второй метод позволяет определять медь от 0,001 до 0,1%, и колориметрируемая окраска медного комплекса несколько более устойчива, нежели в первом методе. Метод редко применяется из-за употребления яда (цианистый калий).

Колориметрическое определение меди

0,3—0,5 г вещества разлагают в стакане емкостью 100 мл царской водкой или смесью Лунге (3 объема HNO_3 + 1 объем HCl), прибавляют 10—15 мл H_2SO_4 (1 : 1), выпаривают до паров SO_3 , споласкивают стенки охлажденного стакана водой и снова выпаривают до паров SO_3 . Охлаждают, разбавляют 40—50 мл воды, слабо кипятят 10 мин., фильтруют отстоявшийся осадок сульфата свинца (после охлаждения раствора) и промывают холодной 1%-ной H_2SO_4 . Фильтрат (объем 120—150 мл) нагревают до кипения и прибавляют небольшими порциями 1,5—2 г

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, растворенных в 20—30 мл воды. Кипятят до осветления раствора и полной коагуляции Cu_2S и S , прибавляют еще 0,5—0,3 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, чтобы убедиться в полноте осаждения полусернистой меди, снова кипятят, фильтруют через плотный фильтр, промывают 5—7 раз горячей водой, подкисленной серной кислотой. Осадок полусернистой меди вместе с фильтром озоляют в фарфоровом тигле, слабо прокаливают и сплавляют с маленьким кусочком $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Плав растворяют в воде, раствор подкисляют одной каплей H_2SO_4 (1 : 1), разбавляют до 10 мл, прибавляют аммиак до щелочной реакции по лакмусу, дают избыток аммиака 3 мл, выдерживают на бане 10—15 мин., фильтруют скоагулировавшийся осадок гидроокиси железа, промывают горячей водой с 2—3 каплями аммиака. Фильтрат в стакане емкостью 50 мл выпаривают до 2 мл, переводят в колориметрическую пробирку, охлаждают, приливают 1 мл 0,5%-ного крахмала, 5 капель из капельницы 3%-ного раствора желтой кровяной соли ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$), перемешивают и сравнивают со стандартом.

В пробирку для сравнения берут 5 мл воды, 1 мл 0,5%-ного раствора крахмала и 5 капель 3%-ного раствора желтой кровяной соли, перемешивают и прибавляют из микробюретки стандартный раствор Cu до уравнивания окрасок с испытуемым раствором. Дополняют водой до одинакового объема и немедленно сравнивают окраски ввиду неустойчивости растворов.

Стандартный раствор меди готовят из электролитической меди: навеску меди растворяют в HNO_3 и выпаривают с H_2SO_4 досуха; сухой остаток растворяют в воде. 1 мл раствора содержит 0,1 мг Cu .

Колориметрическое определение меди по методу А. Б. Шахгелдиана [17] (при содержании меди от 0,001% до 0,05%)

Малые количества меди в сфалерите и галените можно определить с достаточной точностью измерением интенсивности малиново-розовой окраски комплексного соединения меди с бензидином, в присутствии салициловокислого натрия и цианистого калия.

Метод состоит в следующем: 0,5—3 г вещества обрабатывают при слабом нагревании 10—15 мл HCl (уд. в. 1,19), через 7—10 мин. приливают 10 мл HNO_3 (уд. в. 1,4); после полного разложения навески прибавляют 15—20 мл H_2SO_4 (1 : 1), выпаривают не совсем досуха. Остаток растворяют в 5%-ной H_2SO_4 , фильтруют, если нужно, с бумажной массой, промывают 1%-ной H_2SO_4 . В нагретый до 60° раствор пропускают сероводород до полного остывания, прибавляют мацерированной бумаги, промывают 1%-ной H_2SO_4 , насыщенной сероводородом, озоляют осадок в фарфоровом тигле, слегка прокаливают, сплавляют с возможно малым количеством $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Плав растворяют в воде, раствор переносят в колориметрический цилиндр емкостью 100 мл и прибавляют последовательно при взбалтывании 10 мл 25%-ного аммиака, 10 мл 3%-ного салициловокислого натрия, 2 мл раствора бензидина (0,1 г бензидина в 100 мл 20%-ной уксусной кислоты), 1—0,5 мл 1%-ного раствора KCN . Доводят объем раствора до метки водой, сравнивают полученное малиновое окрашивание с окраской стандартных растворов, приготовленных одинаковым способом с испытуемым раствором. Сравнение окрасок производят в течение 5—10 мин. ввиду нестойкости окраски. Оптимальные пределы концентраций от 0,02 до 0,5 мг Cu в 100 мл.

Колориметрическое определение молибдена с применением тиомочевины в качестве восстановителя

Тиомочевина восстанавливает молибден до пятивалентного и железозо — до двухвалентного состояния довольно медленно, поэтому в качестве катализатора применяют сульфат меди. Определению мешает висмут.

Ход определения. 0,1 г образца обрабатывают 3 мл царской водки в стакане емкостью 50 мл, выпаривают до 1 мл. По охлаждении прибавляют 2 мл H_2SO_4 (1 : 1), выпаривают до паров SO_3 , охлаждают, приливают 1—2 мл воды, вновь выпаривают до паров SO_3 , охлаждают. Приливают 10 мл воды, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения солей. Отфильтровывают в мерную колбу емкостью 50 мл, промывают водой и после охлаждения дополняют до метки водой.

Аликвотную часть (2—10 мл) отбирают пипеткой в мерную колбу емкостью 50 или 25 мл и смешивают с требуемыми реактивами в определенной последовательности. На каждые 25 мл раствора берут последовательно: аликвотную часть испытуемого раствора; 2 мл раствора сульфата меди; 7 мл H_2SO_4 (1 : 2); 5 мл свежеприготовленного 5%-ного водного раствора тиомочевины. Хорошо перемешивают после прибавления каждого реактива, дают постоять 5 мин. Затем прибавляют 0,5 мл 50%-ного раствора роданистого аммония, доводят до метки 7%-ной (по объему) H_2SO_4 , перемешивают, спустя 10 мин. сравнивают со шкалой стандартов. Колориметрируют визуально, употребляя для испытуемого и стандартных растворов мерные колбы емкостью 50 или 25 мл.

Проводят глухой опыт и на его щелочном растворе готовят шкалу стандартов с интервалом в 0,10 мл стандартного раствора молибдена (содержащего 0,0001 г Мо в 1 мл). Нельзя визуально колориметрировать более 150 мкг Мо в 25—50 мл раствора. Чувствительность метода — 50 мкг Мо в 50 мл. В присутствии висмута навеску материала сплавляют с 8—10-кратным количеством КОН в никелевом или железном тигле, выщелачивают горячей водой, фильтруют через фильтр, предварительно промытый 5%-ной содой, в мерную колбу, промывают 1%-ной содой. Для определения молибдена берут аликвотную часть. Не рекомендуется сплавлять с перекисью натрия, так как в дальнейшем мешает образующаяся перекись водорода. Если для обесцвечивания соединений марганца была применена перекись водорода, ее следует тщательно разрушить продолжительным кипячением раствора.

Иногда применяют шкалу из имитирующих растворов. Преимуществом ее является устойчивость в течение двух недель. Шкалу готовят из разных количеств 0,5%-ного раствора бихромата калия и 5%-ного раствора хлорида кобальта, содержащего 1 мл HCl (уд. в. 1,19) в 1 л.

Раствор сульфата меди готовят растворением 1 г электролитической меди в 10 мл HNO_3 (1 : 1). По охлаждении прибавляют 7 мл H_2SO_4 (1 : 1) и дважды доводят раствор до паров SO_3 , споласкивая стенки стакана водой; охлаждают, разбавляют водой до 200 мл.

Колориметрическое определение молибдена с применением хлористого олова в качестве восстановителя

Разложение навески (1 г) производят сплавлением с 5 г КОН (предварительно обезвоженным) в железном или никелевом тигле или спеканием в муфеле при 800—900° в фарфоровом тигле с 8-кратным количеством смеси (4 ч. ZnO + 1 ч. Na_2CO_3). Плав выщелачивают горя-

чей водой. В случае окрашивания раствора от соединений марганца прибавляют 1—2 капли H_2O_2 , кипятят 15—20 мин. для разрушения избытка H_2O_2 , отфильтровывают раствор в мерную колбу емкостью 100 мл через плотный фильтр, предварительно промытый 5%-ным горячим раствором соды. Осадок промывают горячим 1%-ным раствором соды. Для колориметрирования отбирают пипеткой 10 (20) мл в колориметрический цилиндр с притертой пробкой, приливают 2 мл 30%-ного раствора роданистого калия (на аликвот в 20 мл берут 4 мл KCNS), затем раствор нейтрализуют HCl (1:1) и прибавляют 7 мл избытка HCl (1:1). В присутствии вольфрама прибавляют 2 г винной кислоты, раствор хорошо перемешивают, охлаждают до 10—15°, приливают 5—10 мл раствора хлористого олова (растворяют 100 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 160 мл концентрированной HCl и добавляют до 1 л водой; в раствор вносят кусочек металлического олова для поддержания восстановительных условий). После охлаждения приливают 10—15 мл эфира, перемешивают, дают отстояться и колориметрируют визуально. Стандарты готовят из раствора молибдена, содержащего 0,1 мг Mo в 1 мл, прибавляя все реактивы в тех же количествах и в одинаковом порядке.

Основной стандартный раствор молибдена готовят из металлического молибдена: 0,1 г металла растворяют в азотной кислоте, выпаривают с серной кислотой, удаляя большую часть H_2SO_4 ; по охлаждении остаток от выпаривания растворяют в воде, дополняют водой до 1 л. Содержание Mo определяют весовым методом в виде PbMoO_4 .

20%-ный раствор хлористого олова можно приготовить из металлического олова: 53 г металла растворяют в 125 мл концентрированной HCl , прибавляют еще 85 мл HCl (уд. в. 1,19), доводят водой до 500 мл в мерной колбе, в раствор опускают кусочек металлического олова.

Проводят глухой опыт, используя все реактивы.

Оптимальные границы для визуального определения 20—250 мкг Mo в 100 мл; точность определения 25—50 мкг. Из навески в 1 г можно определить 0,002—0,003% Mo . В качестве восстановителя применяют и треххлористый титан. Продажный треххлористый титан разбавляют HCl (1:1) в отношении 1:19 и вносят в восстанавливаемый раствор не более 5—8 капель (особенно следить за отсутствием H_2O_2).

Полярографическое определение цинка [18—20]

Количества цинка от 0,01 до 0,2% можно определять полярографическим методом. Обычно применяется наиболее распространенный полярографический метод определения цинка с хлоридноаммиачным фоном. Мешающая волна кислорода устраняется сульфитом натрия, полярографический «максимум» цинка подавляется прибавлением агар-агара. В хлоридноаммиачном «фоне» волна восстановления ионов цинка, при применении ртутного катода (дна), лежит в пределах 1,0—1,4 в. Определению цинка мешает кобальт, так как волны восстановления обоих ионов совпадают.

Ход анализа. Хлоридноаммиачный «фон» содержит 100 г хлористого аммония и 150 мл аммиака (уд. в. 0,91) в 1 л водного раствора; непосредственно перед работой на каждые 100 мл «фона» вносят 3 г сульфита натрия.

0,1—0,5 г вещества обрабатывают в стакане емкостью 100 мл 15—20 мл царской водки, выпаривают до начала кристаллизации солей. К охлажденному остатку прибавляют 3,5 мл концентрированной H_2SO_4 , выпаривают почти досуха, растворяют при нагревании в 5—7 мл воды.

Охлажденный раствор нейтрализуют 25%-ным аммиаком до появления осадка гидроокисей, переносят количественно в мерную колбу емкостью 25 мл, споласкивая стаканчик «фоном». К раствору в мерной колбе (25 мл) прибавляют 1 мл 0,1%-ного раствора агар-агара и доводят до метки «фоном». После отстаивания прозрачную жидкость сливают в электролизатор и полярографируют. Процентное содержание цинка находят по градуировочному графику, построенному по данным измерения серии стандартных растворов с известным содержанием цинка. Оптимальные концентрации цинка 0,01—1%.

Полярографическое определение олова

Навеску растворяют в азотной кислоте, выпаривают до 5—7 мл, разбавляют 30—40 мл горячей воды, дают охладиться. Холодный раствор фильтруют через плотный фильтр, промывают водой, осадок метаоловянной кислоты озоляют в фарфоровом тигле, переносят в платиновый тигель, сплавляют с бурой и содой (1 ч. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и 1 ч. Na_2CO_3). Плав из тигля выщелачивают горячей водой, наливая воду в тигель малыми порциями. Щелочной раствор выпаривают до малого объема, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, приливают 15—20 мл HCl (уд. в. 1,19), производя эту операцию при охлаждении раствора, дополняют водой до метки. Отливают часть раствора в другую колбу, прибавляют восстановленное железо, отфильтровывают часть в высокий фарфоровый тигелек и полярографируют, применяя насыщенный каломелевый электрод. В солянокислом «фоне» потенциалы восстановления ионов олова и свинца совпадают, поэтому свинец мешает определению олова. Потенциал полуволны Pb и Sn в 3 *N* растворе HCl по отношению к н. к. э. равняется —0,44 в. В качестве восстановителя можно применять аскорбиновую кислоту.

Полярографическое определение малых количеств (0,1—1%) меди, кадмия, никеля и цинка в галените [18—20] (кобальт должен отсутствовать)

Содержание меди должно превышать содержание кадмия меньше, чем в 5 раз.

Полярографируют на хлоридноаммиачном «фоне». Полярографический максимум подавляется применением раствора агар-агара. Для устранения волны кислорода употребляется сульфит натрия. В хлоридноаммиачном растворе потенциалы восстановления ионов указанных выше металлов, при применении внутреннего ртутного анода (дна), лежат в пределах напряжения: Cu^+ — 0,1—0,5 в; Cd^{2+} — 0,5—0,8 в; Ni^{2+} — 0,65—0,95 в; Zn^{2+} — 1,0—1,5 в.

Потенциалы полуволны по отношению к насыщенному каломелевому электроду в хлоридноаммиачном растворе: Cu — 0,35—0,65 в; Cd — 0,7—1 в; Ni — 0,85—1,15 в; Zn — 1,2—1,6 в.

Ход определения. 0,1—0,3 г вещества в стакане емкостью 250 мл обрабатывают 20 мл HCl (уд. в. 1,19), выпаривают на водяной бане до половины объема. По охлаждении приливают 5 мл HNO_3 (уд. в. 1,4) и 10 мл H_2SO_4 (уд. в. 1,84). Выпаривают дважды до паров SO_3 , споласкивая, как обычно, стенки стакана водой. После охлаждения разбавляют водой, кипятят 5 мин., отстаивают и отфильтровывают осадок сульфата свинца. Раствор, содержащий медь, кадмий, никель и цинк, выпаривают почти досуха; сухой остаток растворяют при нагревании в 5—7 мл воды. Охлажденный раствор нейтрализуют 25%-ным аммиа-

ком до появления гидратов, переносят количественно в мерную колбу емкостью 25 мл, споласкивая стакан «фоном», содержащим сульфит натрия.

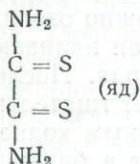
Хлоридноаммиачный «фон» содержит 100 г хлористого аммония и 150 мл аммиака (уд. в. 0,91) в 1 л водного раствора; непосредственно перед работой в каждые 100 мл «фона» вносят 3 г сульфита натрия.

К раствору в мерной колбе емкостью 25 мл прибавляют 1 мл 0,1%-ного раствора агар-агара и доводят до метки «фоном». Раствор перемешивают и после отстаивания прозрачную жидкость сливают в электролизер и полярографируют в указанных выше пределах напряжения. Процентное содержание кадмия, никеля и цинка находят по градуировочному графику, построенному по данным измерения стандартных растворов с известным содержанием этих элементов.

Стандартные растворы меди, кадмия, никеля и цинка готовят растворением навесок соответствующих чистых металлов в HNO_3 с последующим трехкратным выпариванием с HCl досуха. Сухой остаток растворяют в HCl (1:1); раствор в мерной колбе доводят до метки водой. 1 мл раствора содержит 1 мг металла (Cu , Cd , Ni , Zn). В 1 л раствора содержится 30 мл HCl (уд. в. 1,19).

Осаждение меди, кадмия, никеля и цинка рубенововодородной кислотой

Если анализируемый образец сульфида свинца содержит Cu , Cd , Ni , и Zn наряду с большим количеством Fe , Mn , Ca , Mg и имеется достаточное количество материала для анализа (1—3 г), то после отделения свинца в виде сульфата можно выделить эти элементы осаждением рубенововодородной кислотой. Рубенововодородная кислота (дитиоокс-амид) имеет состав:



Выделение Cu , Cd , Ni и Zn производят следующим образом: навеску сульфида смачивают водой, приливают 25—30 мл царской водки, нагревают до разложения пробы. К охлажденному раствору приливают 5—7 мл H_2SO_4 (уд. в. 1,84), выпаривают дважды до паров SO_3 . Выделяют обычным способом сульфат свинца. Фильтрат после отделения PbSO_4 выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 10 мл HCl (уд. в. 1,19), 100 мл воды и нагревают до растворения солей. Фильтруют через фильтр средней плотности, промывают 1%-ной HCl . В фильтрат вносят 0,5 г лимонной кислоты, нейтрализуют аммиаком, охлаждают; к холодному раствору прибавляют 4 мл раствора рубенововодородной кислоты, энергично перемешивают в течение 5—7 мин. и оставляют стоять в течение ночи в темном месте. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр (диаметр 9 см), промывают 1%-ным раствором хлористого аммония, к которому прибавлен аммиак до посинения лакмуса. Промывание заканчивается, когда из ствола воронки стекают совершенно бесцветные промывные воды. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, который затем помещают в холодный муфель и постепенным нагреванием муфеля сжигают фильтр, не прокаливая осадка. Маленький темный

остаток в тигле растворяют в 3 мл HCl (уд. в. 1,19), выпаривают раствор досуха; сухой остаток растворяют в хлоридноаммиачном фоне, содержащем сульфид натрия. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 25 мл при помощи «фона», прибавляют 1 мл 0,1%-ного раствора агар-агара, дополняют до метки «фоном». Полярографируют, как обычно. Следует помнить, что определению цинка мешает кобальт.

Раствор рубеонововодородной кислоты готовят, растворяя 2 г реактива в сухом стакане в 200 мл этилового спирта; раствор фильтруют через фильтр средней плотности в сухую склянку из темного стекла с притертой пробкой.

Определение золота мокрым способом в сульфидных рудах по методу К. А. Ненадкевича [21]

При большом содержании SiO_2 пробу предварительно обрабатывают плавиковой и серной кислотами в свинцовой чашке на водяной бане; после высушивания содержимое чашки переносят в колбу и дальнейшую обработку ведут по методу К. А. Ненадкевича и В. С. Салтыковой.

Ход определения. Если руда содержит небольшое количество SiO_2 , 25—50 г образца (тщательно измельченного) отвешивают во влажную коническую колбу емкостью 250—500 мл, заливают 75—110 мл концентрированной H_2SO_4 , вставляют в горло колбы воронку с коротким стволом, окружают колбу асбестом и нагревают на плитке с открытой спиралью до полного исчезновения темных частиц в пробе. По охлаждении колбу наполняют доверху водой, нагревают на водяной бане до растворения сернокислых солей, фильтруют горячий раствор через двойной плстный фильтр, промывают горячим 15%-ным уксуснокислым аммонием, затем горячей водой. Отфильтрованный остаток содержит SiO_2 , S и металлическое золото. Фильтр с остатком помещают в фарфоровый стакан емкостью 50 мл, осторожно озолжают в муфеле, полностью удаляют серу. В охлажденный стакан наливают 10 мл воды, прибавляют 3 г KJ и 1 г кристаллического иода. После растворения иода приливают еще 15 мл воды. Перемешивают тщательно палочкой, оставляют, накрыв часовым стеклом, под стеклянным колпаком на ночь. Золото переходит в раствор. Раствор фильтруют в банку с притертой пробкой емкостью 200 мл через маленький двойной фильтр (синяя лента), промывают холодным 2,5%-ным раствором KJ так, чтобы на промывание пошло около 2 г и фильтр обесцветился (вначале он от иода синий). В банку с раствором KJ прибавляют 5 г металлической ртути, закрывают притертой пробкой, вставляют в механическую болтушку и энергично встряхивают до обесцвечивания иодного раствора. Ртуть, содержащую золото, переносят в фарфоровую чашку, промывают водой, сливая промывную воду в другую чашку. Промытую ртуть растворяют в HNO_3 (1:4), не содержащей хлора. При нагревании на водяной бане ртуть и все примеси растворяются в азотной кислоте, а золото остается в виде маленькой металлической губки. Золото собирают, добавив снова маленькую капельку ртути; тщательно промывают водой, переносят во взвешенный фарфоровый тигелек, отгоняют ртуть, нагревая тигелек осторожно под тягой, на малом пламени горелки. Затем сильно прокалывают и по охлаждении взвешивают. Расчет производят в граммах на тонну; 2 г Au на тонну руды (т. е. 0,0002%) считается рентабельным. Трудность весового определения микроколичеств золота заключается в том, что взвешивание на микровесах требует специальной химической посуды. Фарфоровые тигли весом до 1 г должны сохранять постоянный

вес. При содержании золота 0,0002% при работе с навеской 25 г вес металлического золота равняется 50 мкг. Отчетливо видеть такое количество золота при проверке взвешенного остатка под лупой не всегда удается. Поэтому лучше работать с навесками 200—500 г, но тогда для разложения пробы необходимо употреблять сосуды больших размеров и большое количество концентрированной H_2SO_4 .

Следует отметить, что полученный после отгонки ртути и взвешенный остаток может быть употреблен для качественной реакции золота с *o*-дианилидином.

Этот реактив в присутствии Au^{3+} дает ярко-красное окрашивание, обусловленное продуктом окисления *o*-дианилидина в слабокислой среде. В работе Ф. А. Ферьянчича [22] приведены объемный и колориметрический методы количественного определения золота.

Ход анализа галенита из одной навески с выделением висмута купференом [23]

Метод основан на способности висмута количественно осаждаться купференом из 1 *N* раствора HNO_3 в присутствии Ag , Hg^{2+} , Pb , Cd , Zn , As , Sb^{5+} , Mn , Ni , Co , которые остаются в растворе. Состав купфероната висмута отвечает формуле $(C_6H_5N_2O_2)_3Bi$. Для полного осаждения требуется 1,5-кратное количество купферона по отношению к его теоретическому количеству. Растворимость купфероната висмута, считая на Bi , равняется 0,168 г/л HNO_3 (при продолжительном воздействии).

Разложение навески, отделение SiO_2 и $AgCl$ см. на стр. 32.

В азотнокислый раствор прибавляют концентрированную HNO_3 в таком количестве, чтобы сделать раствор 1 *N* по HNO_3 . Колбу помещают в сосуд со льдом и вносят по каплям 5%-ный водный раствор купферона (по 7 мл на каждые 0,1 г висмута), непрерывно размешивая. Немедленно выпадает желтовато-белый, хлопьевидный, тяжелый, быстро коагулирующий осадок. Его фильтруют через плотный фильтр, промывают 1%-ным водным раствором купферона, содержащим 2—3 капли HNO_3 (уд. в. 1,4) в 500 мл. Фильтрование ведут с легким отсасыванием, употребляя платиновый конус. Под конец промывают осадок на фильтре одним 1%-ным водным купференом и осторожно сжигают при низкой температуре в фарфоровом тигле. Осадок Bi_2O_3 содержит CuO , так как медь в азотнокислом растворе частично осаждается вместе с висмутом при прибавлении купферона. Осадок в тигле растворяют в HNO_3 (1:1), раствор переносят в стакан и осаждают висмут в форме основного карбоната (стр. 12), который затем растворяют в HNO_3 (1:4) и колориметрируют с тиомочевинной (стр. 39). При значительном содержании висмута азотнокислый раствор выпаривают во взвешенном тигле, осторожно удаляют аммонийные соли и прокалывают до 700°. Взвешивают Bi_2O_3 . Купфероновый фильтрат и фильтрат после аммиачнокарбонатного осаждения соединяют вместе, обрабатывают азотной и серной кислотами, выделяют сульфат свинца и определяют свинец (стр. 29). Фильтрат после сульфата свинца насыщают сероводородом, отделяют друг от друга и определяют элементы четвертой и пятой групп (стр. 28). Из фильтрата после сероводородного осаждения выделяют цинк (стр. 14) и в фильтрате после цинка, разрушив царской водкой уксусноаммонийные соли и монохлоруксусную кислоту, выделяют аммиаком железо и марганец в присутствии надсернистого аммония. Полученный осадок пересаждают, объединенные фильтраты употребляют для определения кальция и магния обычным методом.

Осадок железа и марганца, полученный аммиачным осаждением растворяют в HCl (1 : 1), причем количество расходуемой HCl зависит от величины осадка (5 мл или более); раствор разбавляют водой до 100 мл, осаждают железо 20%-ным раствором пиридина; в фильтрате от пиридинового осаждения выделяют марганец пирофосфатным методом (стр. 55). Осадок гидроокиси железа вместе с фильтром сжигают в смеси азотной и серной кислот, удаляют азотную кислоту трехкратным выпариванием до паров SO_3 и определяют железо объемным или колориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой. Здесь следует кратко описать колориметрическое определение железа с сульфосалициловой кислотой. Прокаленную и взвешенную Fe_2O_3 сплавляют с малым количеством $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$; плав растворяют в воде, подкисленной серной или соляной кислотой, прибавляют 15 мл 20%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и аммиака до изменения малиновой окраски в желтую — при малом содержании железа или коричневатую-желтую — при более высоком содержании железа. Фотоколориметрируют и вычисляют процентное содержание железа по калибровочному графику, полученному на стандартных растворах, приготовленных в тех же условиях, что и испытуемый раствор. При колориметрическом определении железа с сульфосалициловой кислотой мешают Mn , Ce и Cu . Не мешают хлориды, нитраты, сульфаты. В присутствии небольших количеств марганца перед прибавлением аммиака вносят 0,5 г солянокислого гидразина.

Дополнения к методам анализа галенитов.

Способ разделения PbSO_4 и BaSO_4 кипячением с 10%-ным раствором соды

Осадок сульфата свинца и сульфата бария тщательно смывают с фильтра в стакан и кипятят с 10%-ным раствором соды. При такой обработке PbSO_4 переходит в PbCO_3 по реакции обменного разложения. Осадок фильтруют через тот же фильтр, смывают в стакан и снова обрабатывают 10%-ным раствором соды. В зависимости от количества присутствовавшего PbSO_4 , содовую обработку осадка производят 2, 3 или 4 раза. Конечный отфильтрованный осадок состоит из $\text{PbCO}_3 + \text{BaSO}_4$; его обрабатывают 10%-ной HCl ; при этом PbCO_3 растворяется, а BaSO_4 отфильтровывают, промывают 0,5%-ной HCl , прокаливают и взвешивают.

Определение SO_3 (относящейся к примеси англезита) в галените

0,5—1 г галенита помещают в коническую колбу емкостью 100—200 мл, снабженную каучуковой пробкой с двумя отверстиями. Через одно отверстие проходит стеклянная трубка, соединенная с источником CO_2 и доходящая до дна колбы. Через другое отверстие проходит отводная трубка, конец которой едва выступает из пробки внутри колбы. Навеску в колбе с добавкой 3—5 г NaCl заливают 50 мл HCl (10%-ный раствор по объему) и пропускают через раствор ток CO_2 сначала 10—15 мин. на холоду, затем в течение 30 мин. при слабом кипячении. Если объем раствора в колбе уменьшится, добавляют воды. Раствор фильтруют горячим, фильтр и осадок промывают 2%-ной горячей HCl . Объем фильтрата доводят горячей водой до 150—170 мл, прибавляют при кипячении 5—7 мл BaCl_2 (10%-ный раствор) и нагревают до уплотнения осадка BaSO_4 . Фильтруют горячий раствор и про-

мывают горячей 2%-ной HCl. Осадок сушат, озоляют и прокаливают во взвешенном фарфоровом тигле. Взвешенный BaSO₄ перечисляют на SO₃. Коэффициент пересчета BaSO₄ на SO₃ — 0,343.

Определение CaO и MgO в галените из отдельной навески

0,5—1 г галенита растворяют в 20 мл HCl, медленно выпаривают на половину объема, прибавляют 5 мл HNO₃ и выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 20%-ной (по объему) HCl, прибавляют к горячему раствору 0,07—0,1 г FeCl₃, выделяют гидроокись железа и свинца аммиаком с пересаживанием осадка гидроокисей, как обычно. В фильтрате определяют кальций и магний. Осадок гидроокисей сжигают в смеси азотной и серной кислот, выделяют PbSO₄ и заканчивают определение свинца хроматным или молибдатным методом.

III. МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СФАЛЕРИТОВ

Главные компоненты: Zn, Fe, Mn, Cd, S; второстепенные (большей частью из примеси посторонних минералов): Pb, Ag, Cu, Bi, Co, Ni, As, Sb, Sn, Te; «малые» компоненты: In, Ga, Ge, Tl.

При малом количестве материала в случае полного анализа наибольшее число элементов определяют из одной навески.

Ход анализа сфалерита из одной навески

Навеску (не менее 0,25—0,30 г) разлагают смесью Лунге (3 ч. HNO₃ и 1 ч. HCl) при слабом нагревании в течение 7—10 мин. После этого выпаривают с H₂SO₄ (уд. в. 1,84), удаляя полностью азотную кислоту троекратным выпариванием до паров SO₃, споласкивая водой стенки сосуда для разложения. По охлаждении прибавляют 50—70 мл воды, кипятят 10 мин. для разложения нитрозилсерной кислоты (HNO · SO₄ + NOH = H₂SO₄ + HNO₂). Дают осадку отстояться, фильтруют через плотный фильтр PbSO₄ + SiO₂ · nH₂O, промывают холодной 1%-ной H₂SO₄.

Определение свинца и SiO₂

Осадок вместе с фильтром обрабатывают горячим 30%-ным раствором уксуснокислого аммония, отфильтровывают кремнекислоту и бумажную массу, промывают горячим 1%-ным раствором уксуснокислого аммония, прокаливают и взвешивают SiO₂ с последующей проверкой на чистоту с плавиковой и серной кислотой. Свинец из раствора, содержащего уксуснокислый аммоний и уксусную кислоту, осаждают в виде молибдата (стр. 29) и взвешивают.

Выделение элементов четвертой и пятой аналитических групп и отделение этих групп друг от друга

Серниокислый фильтрат после отделения PbSO₄ и кремнекислоты выпаривают до 1—2 мл; разбавляют водой до 100—120 мл и осаждают сероводородом Cu, Ag, Cd, Bi, As, Sb, Sn. Осадку дают отстояться в течение 1 часа, фильтруют через плотный фильтр, промывают 1%-ной H₂SO₄, насыщенной сероводородом. Осадок возвращают снова в тот же

стакан, обрабатывают вместе с фильтром 25 мл 20%-ного раствора $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}$, нагревают на кипящей водяной бане 15 мин., затем разбавляют равным объемом горячей воды, выдерживают еще 1 час на кипящей бане, фильтруют, промывают теплым 1%-ным раствором $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}$.

Разделение и определение мышьяка и сурьмы

Полученный раствор сульфосолей мышьяка, сурьмы и олова подкисляют H_2SO_4 (1:1) по лакмусу, прибавляют несколько капель избытка кислоты и нагревают на закрытой плитке до коагуляции осадка и осветления раствора, не доводя раствор до кипения. Охладив раствор, пропускают 5—10 мин. сероводород, отфильтровывают сульфиды мышьяка, сурьмы и олова, промывают сероводородной водой, подкисленной серной кислотой. Осадок вместе с фильтром сжигают в смеси азотной и серной кислот, выпаривают до тех пор, пока серной кислоты останется 1—2 мл, разбавляют 10 мл воды, прибавляют 20 мл концентрированной HCl , 0,5 г сульфита натрия, бумажной массы. Пропускают через раствор при охлаждении ток сероводорода, фильтруют через плотный бумажный фильтр, промывают HCl (2:1), насыщенной сероводородом. Фильтр с осадком обрабатывают при нагревании 20 мл 25%-ного аммиака с добавлением 1 мл пергидроля, разбавляют горячей водой, отфильтровывают фильтробумажную массу, промывают горячей водой с несколькими каплями аммиака. Аммиачный фильтрат выпаривают в маленьком стакане емкостью 50 мл до 3—4 мл, переносят в колориметрическую пробирку, споласкивая стакан концентрированной HCl (расходуя не более 3—4 мл HCl). К солянокислому раствору в пробирке прибавляют 1 мл 1%-ного раствора сульфата меди в HCl (1:1), 1 мл 0,1%-ного раствора желатины, 1 г сухого гипофосфита натрия. Объем доводят до 10 мл HCl (1:1). Раствор перемешивают, погружают в стакан с горячей водой на 10 мин. Затем охлаждают, сравнивают коричневатый оттенок раствора в пробирке со шкалой стандартных растворов, приготовленной в тех же условиях (колориметрическое определение мышьяка см. на стр. 40).

Раствор после отделения мышьяка нейтрализуют наполовину аммиаком (рассчитывают по количеству израсходованной HCl), разбавляют водой до 300—400 мл, пропускают сероводород, отфильтровывают сульфиды сурьмы и олова. Осадок сжигают вместе с фильтром в смеси азотной и серной кислот, удаляют полностью азотную кислоту тройкратным выпариванием до паров SO_3 (расходуя каждый раз на смывание со стенок сосуда не менее 5—10 мл); почти сухой остаток от выпаривания растворяют в 16%-ной (по объему) H_2SO_4 и колориметрируют сурьму (стр. 38).

Олово не мешает колориметрированию сурьмы и, если наличие материала, подлежащего химическому анализу, не позволяет выполнить определение олова из отдельной навески, то следует, после колориметрирования сурьмы, перевести раствор из колориметрического цилиндра в стакан, выпарить снова почти досуха, предварительно разрушив аскорбиновую кислоту прибавлением азотной кислоты. Затем полностью удалить иод и азотную кислоту. Почти сухой остаток от выпаривания растворить в 15—20 мл HCl (уд. в. 1,19), перенести раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, довести водой до метки, перемешать и дальше полярографировать олово (стр. 46). При достаточном количестве анализируемого материала полярографическое определение олова делают из отдельной навески.

Разделение и определение Cu, Bi, Ag

Смешанные сульфиды Cu, Bi, Ag и Cd обрабатывают вместе с фильтром горячей HNO_3 (1:1), отфильтровывают бумажную массу, промывают горячей водой. Фильтрат нейтрализуют аммиаком и снова делают его 2%-ным по HNO_3 . Из 2%-ного азотнокислого раствора осаждают AgCl (стр. 11). Фильтрат после отделения AgCl нейтрализуют аммиаком до ясного запаха, дают избыток аммиака в 1—2 мл, прибавляют 1—2 г сухого углекислого аммония, немного мацерированной бумаги; иногда для лучшей коагуляции и обеспечения полного соосаждения основного карбоната висмута вносят еще 0,1 г алюмоаммиачных квасцов. При этих условиях висмут выделяется из раствора в форме основного карбоната, медь остается в растворе, образуя медноаммиачный комплекс, а кадмий может быть распределен между осадком и раствором, так как он способен образовывать и аммиачные комплексы, и основные карбонаты. Поэтому кадмий определяют из отдельной навески или весовым (стр. 34), или полярографическим методом (стр. 62). После осаждения висмута аммиаком и углекислым аммонием осадку дают отстояться в течение ночи в теплом месте; на другой день фильтруют, промывают 0,5%-ным аммиаком. В случае больших количеств меди, осадок основного карбоната висмута растворяют в HNO_3 (1:3) и снова осаждают по предыдущему. Осадок карбоната висмута вместе с фильтром растворяют в HNO_3 (1:4), прибавляют 5 мл 10%-ного свежеприготовленного раствора тиомочевины, фильтруют желтый раствор в колориметрический цилиндр, фильтр промывают HNO_3 (1:4), доводят до метки той же кислотой. Кадмий не мешает, так как он дает с тиомочевинной нерастворимое соединение и отфильтровывается вместе с фильтробумажной массой. Желтую окраску сравнивают с окраской стандартных растворов (колориметрическое определение висмута см. на стр. 39). Фильтрат от основного карбоната висмута подкисляют H_2SO_4 (1:1), вносят избыток серной кислоты (8—10 мл H_2SO_4 , уд. в. 1,84), выпаривают до обильных паров SO_3 , отдымливают в течение 10—15 мин. Охлаждают, разбавляют водой до 100 мл, нагревают до кипения и, при помешивании, прибавляют 1,5 г тиосульфата натрия, растворенного в небольшом количестве воды. Раствор кипятят до коагуляции полусернистой меди (Cu_2S) и осветления жидкости; фильтруют через плотный фильтр, промывают горячей водой, подкисленной серной кислотой. Фильтр вместе с осадком Cu_2S медленно озоляют в фарфоровом тигле и прокалывают до CuO . Окись меди сплавляют с небольшим кусочком $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Плав растворяют в воде, подкисленной одной каплей H_2SO_4 , доводят объем раствора до 30—40 мл и определяют Cu, в зависимости от ее количества колориметрическим (стр. 42), электролитическим (стр. 13) или иодометрическим методами (стр. 13).

Разделение и определение Zn, Fe, Co, Ni, Mn [7]

а) Выделение и определение цинка

Сернокислый фильтрат после отделения сероводородом элементов четвертой и пятой аналитических групп выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 2—3 мл концентрированной HCl , слегка подогревают, разбавляют 50 мл горячей воды и нагревают до растворения солей. Раствор нейтрализуют содой, вначале сухой, к концу нейтрализации — 2 N

раствором Na_2CO_3 до появления устойчивой мути. Муть растворяют в нескольких каплях 2 *N* раствора монохлоруксусной кислоты ($\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}$), прибавляют 10 *мл* избытка этой кислоты. Перемешивают, приливают 10 *мл* 1 *N* раствора уксуснокислого натрия и, в случае присутствия кобальта, 5 *мл* 4%-ного раствора акролеина ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$)₃ на каждые 0,05 г ZnO . Количество реактивов указаны для объема 150 *мл*. В других объемах количества прибавляемых реактивов соответственно изменяются. Раствор нагревают до 70—80°, пропускают сероводород до остывания раствора (не менее 50 мин.), изредка перемешивают во избежание плотного прилипания сульфида цинка к стенкам сосуда. Осадку ZnS дают отстояться в течение ночи, перед фильтрованием пропускают еще 10 мин. сероводород, дают осадку отстояться в течение 30 мин., фильтруют через плотный фильтр. Промывают осадок 4—5 раз раствором буферной смеси (10 *мл* 2 *N* $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}$ + 10 *мл* 1 *N* NaCOOCH_3 в 150 *мл* воды), насыщенным сероводородом, и 4—5 раз 4%-ным раствором уксусной кислоты, насыщенным сероводородом.

Если осадок сульфида цинка не чисто белого цвета, а сероватый, то его переосаждают. Для этого осадок вместе с фильтром сжигают в смеси азотной и серной кислот, удаляют полностью азотную кислоту, разбавляют водой и кипятят раствор, дают постоять ночь. В случае выпадения сульфата свинца осадок отфильтровывают и промывают, как обычно при определении свинца; фильтрат выпаривают досуха, сухой остаток растворяют в 2—3 *мл* HCl (уд. в. 1,18), нагревают, растворяют в 50 *мл* горячей воды и далее выполняют всю процедуру осаждения Zn по-предыдущему. Промытый осадок сульфида цинка помещают в большой фарфоровый тигель (высота тигля 40 *мм*, верхний диаметр — 50 *мм*, нижний диаметр — 25 *мм*), осторожно озоляют в слабо нагретом муфеле до полного сгорания углерода фильтра и умеренно прокачивают до окиси цинка (сульфид цинка сначала окисляется в сульфат, затем переходит в окись цинка). Остаток в фарфоровом тигле смачивают водой, приливают 3—5 *мл* бромсоляной кислоты, выпаривают на кипящей водяной бане до влажных солей. Снова выпаривают с 3—5 *мл* бромсоляной кислоты до влажных солей, затем 1 раз с 3 *мл* HCl и еще 2 раза с 5 *мл* воды. Такая обработка проводится для перевода окиси цинка в хлорид и полного удаления брома. Хлорид цинка растворяют в воде с одной каплей HCl (1 : 1). Раствор переводят в стакан емкостью 50 *мл* и, если обнаружится муть, фильтруют ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) через маленький фильтр средней плотности в стакан емкостью 200—300 *мл* и промывают фильтр водой. Раствор нейтрализуют 2 *N* раствором соды до появления мути, которую растворяют несколькими каплями 3%-ной уксусной кислоты. Раствор разбавляют водой до 100 *мл* и прибавляют по каплям из капельной воронки, при энергичном перемешивании, по 30 *мл* раствора антранилата натрия на каждые 0,1 г Zn . После прибавления всего количества реактива раствор продолжают энергично перемешивать еще 5 мин.; при этом осадок становится шелковистым. После 20-минутного стояния его фильтруют через взвешенный фильтр-тигель № 3, промывают раствором антранилата натрия, разбавленного в 20 раз, под конец — 2—3 раза 95%-ным этиловым спиртом, сушат при 110° и взвешивают. Коэффициент пересчета антранилата цинка на Zn — 0,1937. Приготовление раствора антранилата натрия см. стр. 15. Фильтрат после отделения цинка сероводородом сильно подкисляют соляной кислотой и выпаривают кипячением до $\frac{1}{3}$ первоначального объема. Большая часть акролеина при этом удаляется, остальная часть собирается в виде желтых хлопьев; отфильтровав остаточный раствор

в фарфоровую чашку, его выпаривают досуха и сухой остаток обрабатывают 2 раза бромсоляной кислотой или царской водкой, выпаривая каждый раз досуха. После этого остаток растворяют в воде, подкисленной соляной кислотой, и, если нужно, фильтруют ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

б) Выделение и определение железа, кобальта и никеля

К полученному (по вышеописанному способу) раствору прибавляют 2 г NH_4Cl , осаждают вначале, как обычно, гидроксид железа аммиаком. Осадок растворяют в HCl , нейтрализуют до начала осаждения гидроксидом аммиаком; муть растворяют в 1—2 каплях HCl , прибавляют 2 капли избытка кислоты. Нагревают раствор до кипения, приливают 20%-ный раствор пиридина до полноты осаждения гидроксидом и еще 15 мл избытка. Осадок выдерживают на кипящей водяной бане до полной коагуляции, раствор фильтруют горячим через фильтр средней плотности, промывают горячим 2%-ным раствором азотнокислого аммония с несколькими каплями раствора пиридина. Осадок озоляют и прокаливают в платиновом или кварцевом тигле, взвешивают Fe_2O_3 . Сплавляют с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$; плав растворяют в 2,5%-ной (по объему) H_2SO_4 и восстанавливают Fe^{3+} до Fe^{2+} одним из принятых способов (в редукторе Джонса, заряженном металлическим кадмием или металлическим висмутом; сероводородом по методу Маргерита; в конической колбе металлическим алюминием) и титруют двухвалентное железо бихроматом или перманганатом калия.

После осаждения гидроксидом железа пиридином к фильтрату прибавляют солянокислый пиридин [24], приготовленный нейтрализацией 0,5 мл HCl (уд. в. 1,19) 100%-ным пиридином в присутствии метилоранжа. В нагретый раствор пропускают сероводород в течение 15—20 мин. и оставляют стоять на ночь. Фильтруют сульфиды никеля и кобальта, промывают 1%-ным солянокислым пиридином, содержащим сероводород. Осадок растворяют в HNO_3 (уд. в. 1,4), разделяют и определяют никель и кобальт (стр. 16).

в) Определение марганца

(кальций и магний отсутствуют)

В пиридиновый фильтрат (из которого кипячением удаляют сероводород) вносят 5 г NH_4Cl , 10 мл 10%-ного раствора двузамещенного фосфата аммония и аммиака до отчетливого запаха. Кипятят в вытяжном шкафу до образования шелковистого осадка (при значительном количестве марганца), быстро охлаждают, фильтруют через плотный фильтр, промывают холодным 0,5%-ным аммиаком. Озоляют во взвешенном фарфоровом тигле и прокаливают открытый тигель при достаточном доступе воздуха до $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Коэффициент пересчета $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на Mn — 0,3870. При незначительном количестве марганца раствор, содержащий хлористый аммоний, фосфат аммония, пиридин и аммиак, после кипячения оставляют стоять в течение ночи. Отфильтровывают, как бы ни был незначительным осадок, озоляют, прокаливают, сплавляют с маленьким кусочком $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Плав растворяют в серной кислоте, окисляют персульфатным методом в присутствии азотнокислого серебра и колориметрируют, как обычно.

г) *Определение марганца*
(кальций и магний присутствуют)

Пиридиновый фильтрат, содержащий сероводород, после отделения Fe, Co и Ni выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха, перемешивая стеклянной палочкой, чтобы не образовалось корки. Совершенно сухой остаток (в противном случае будет разбрызгивание) нагревают на небольшом пламени горелки, обводя пламенем фарфоровую чашку, установленную в кольце или лучше на электроколбообогревателе с полусферическим углублением. Удаляют таким образом пиридин и аммонийные соли. Малый остаток растворяют в разбавленной HCl, прибавляют 1—3 капли (30%-ной) H₂O₂, накрывают часовым стеклом и нагревают на водяной бане. Отфильтровывают уголь и осаждают марганец сернистым аммонием.

Солянокислый раствор, содержащий марганец, нейтрализуют аммиаком по метилоранжу, подкисляют 1—2 каплями HCl (уд. в. 1,19), прибавляют 2 г NH₄Cl (аммонийные соли высаливающим образом действуют на сульфид марганца), нагревают до 70—80° и, сняв с нагрева, прибавляют постепенно при перемешивании бесцветный свежеприготовленный сернистый аммоний до прекращения выделения осадка сульфида марганца телесного цвета или до сильного запаха сероводорода, если осадок очень незначительный. Оставляют стоять ночь. Отфильтровывают MnS, промывают 1%-ным раствором сернистого аммония и растворяют в HCl (1:1). В солянокислом растворе марганец определяют в виде пирофосфата. Если в растворе мало аммонийных солей, введен большой избыток сернистого аммония и осаждение велось при продолжительном кипячении, то выделяется сульфид марганца зеленого цвета, отличающийся по составу от сульфида марганца телесного цвета меньшим содержанием воды. Фильтрат от осаждения сульфида марганца после выпаривания и удаления сероводорода служит для определения кальция и магния обычными методами.

Бесцветный сернистый аммоний готовят следующим образом: 50 мл NH₄OH (1:1) насыщают сероводородом до сильного запаха (в течение 5—7 мин.) и прибавляют еще 50 мл NH₄OH (1:1). Реактив готовят перед употреблением.

При анализе сфалерита, как правило, из отдельных навесок определяют:

1) кадмий — весовым путем в виде рейнеката (стр. 34) или полярографическим методом (стр. 62);

2) серу — в виде сульфата бария, после спекания минерала со смесью окиси цинка и соды (стр. 20);

3) селен и теллур — колориметрическим методом (стр. 22);

4) олово в количествах от 0,01 до 0,1% — полярографическим методом (стр. 46); в количествах больше 0,1% — после сплавления минерала с перекисью натрия в железном тигле объемным методом (стр. 59);

5) индий — полярографическим методом (стр. 63);

6) германий — колориметрическим методом (стр. 60);

7) галлий — колориметрическим методом (стр. 61);

8) молибден — колориметрическим методом после сплавления навески минерала с NaOH (KOH) или после спекания с окисью цинка и содой (стр. 44).

При отсутствии материала для определения молибдена из отдельной навески можно использовать фильтрат после отделения сульфата бария (навеска на определенное серу), так как нет опасности, что в кислой среде молибден будет осаждаться в виде BaMoO₄. Фильтрат выпаривают досуха, остаток растворяют в соляной кислоте и далее поступают, как указано на стр. 44.

Если возникает необходимость повторить какое-либо определение для проверки, то обработка материала перед выделением или опреде-

лением каждого данного элемента несколько изменяется. Ниже приводятся примеры обработки навесок анализируемого сфалерита при отдельных определениях того или другого компонента.

Разложение отдельных навесок сфалерита для некоторых определений

Определение мышьяка

Навеску минерала обрабатывают азотной кислотой, слабо кипятят, выпаривают до 2—3 мл, приливают 10—15 мл H_2SO_4 (1:1), доводят до выделения обильных паров SO_3 ; споласкивают стенки стакана водой, снова доводят до паров SO_3 и удаляют выпариванием большую часть H_2SO_4 . После охлаждения разбавляют водой до 30—40 мл, нагревают до растворения солей. В отсутствие железа вносят 0,07—0,1 г $FeCl_3$, осаждают аммиаком, с аммиачным осадком поступают, как указано на стр. 40.

Определение сурьмы

Навеску минерала сплавляют со смесью соды и серы и весь ход определения ведут, как на стр. 38.

Определение цинка

0,1 г минерала обрабатывают 20 мл HCl (уд. в. 1,19), выпаривают на половину объема, приливают 3—4 мл HNO_3 (уд. в. 1,4), выпаривают до 2—3 мл. Если присутствует свинец, приливают 15 мл H_2SO_4 (1:1), выпаривают до густых паров дважды, с промежуточным споласкиванием водой стенок стакана. Как обычно, по охлаждении разбавляют водой, кипятят, дают осадку сульфата свинца отстояться, отфильтровывают $PbSO_4 + SiO_2 \cdot nH_2O$, промывают холодной 1%-ной H_2SO_4 . Фильтрат выпаривают до 2—3 мл, разбавляют до 120—150 мл горячей водой, пропускают сероводород до остывания раствора. Отфильтровывают сульфиды тяжелых металлов, промывают 1%-ной H_2SO_4 , насыщенной сероводородом. Фильтрат выпаривают досуха. Сухой остаток обрабатывают слабой соляной кислотой; раствор нейтрализуют содой, прибавляют буферную смесь, как на стр. 53, выделяют и определяют цинк.

Определение железа

При содержании в сфалерите мышьяка навеску минерала растворяют в царской водке, выпаривают досуха, затем выпаривают 2 раза с 5—7 мл HCl (уд. в. 1,19) досуха. Сухой остаток растворяют в 5—10 мл воды, прибавляют 1,5—2 г солянокислого гидразина и 50 мл HCl (уд. в. 1,19), выпаривают досуха. Сухой остаток в стакане осторожно прокалывают на электроплитке с открытой спиралью до разложения гидразина. По охлаждении прибавляют H_2SO_4 (1:1), выпаривают до густых паров. Если раствор имеет коричневатожелтый оттенок, по охлаждению вносят 1—2 мл HNO_3 (уд. в. 1,4) и выпаривают 2—3 раза до паров SO_3 с промежуточным споласкиванием стенок стакана водой, чтобы обеспечить полное удаление азотной кислоты. Охлажденный остаток от выпаривания разбавляют водой так, чтобы в растворе содержалось 2,5 мл H_2SO_4 (уд. в. 1,84) на каждые 100 мл. Пропускают через нагретый раствор ток сероводорода в течение 45 мин.—1 часа, отфильтровывают сульфидный осадок, промывают 1%-ной H_2SO_4 ,

насыщенной сероводородом. Удаляют из фильтрата сероводород выпариванием раствора на половину объема под током CO_2 , охлаждают до комнатной температуры, не прекращая тока CO_2 , и титруют 0,1 *N* или 0,05 *N* раствором KMnO_4 .

Если сфалерит не содержит мышьяка, то по разложению навески царской водкой и выпаривании с серной кислотой до паров готовят раствор, содержащий 2—2,5 *мл* H_2SO_4 (уд. в. 1,84) в 100 *мл*; пропускают его через редуктор Джонса, заряженный металлическим висмутом, и титруют восстановленное железо раствором KMnO_4 .

Определение марганца

Разложение и обработку навески ведут, как для определения железа. Серноокислый раствор, после удаления сероводорода, окисляют персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра и определяют марганец объемным методом с применением соли Мора и перманганата (стр. 31) или колориметрическим методом (стр. 50) — при содержании марганца до 1%.

Определение кобальта и никеля

Навеску минерала разлагают HCl (уд. в. 1,19), выпаривают на половину объема, приливают равный объем HNO_3 , выпаривают досуха. Затем выпаривают трижды с HCl , чтобы полностью удалить азотную кислоту.

Далее определяют колориметрическим методом кобальт (стр. 66) и никель (стр. 65). В некоторых случаях определение никеля или кобальта производят полярографическим методом (стр. 62).

Определение висмута

Навеску обрабатывают HCl (уд. в. 1,19), выпаривают на половину объема, прибавляют равный объем HNO_3 , выпаривают почти досуха, еще 2 раза выпаривают с HNO_3 до влажных солей. Остаток растворяют в небольшом количестве воды и определяют висмут (см. стр. 39).

Определение меди

Навеску минерала обрабатывают так, как для определения железа в сфалерите, содержащем мышьяк (стр. 57). Полученный серноокислый раствор доводят горячей водой до 100 *мл* и прибавляют 1,5—2 *г* тиосульфата, растворенного в небольшом количестве воды; кипятят до коагуляции осадка полусернистой меди. Сульфид меди прокаливанием переводят в CuO . Колориметрическое определение меди проводят, как указано на стр. 42. Значительные количества меди определяют иодометрическим титрованием (стр. 13) или электролизом (стр. 13).

Определение серебра

Разложение минерала и определение серебра производят по методу Н. В. Максимовой (стр. 36).

Определение свинца

Навеску минерала обрабатывают сначала HCl (уд. в. 1,19), выпаривают до половины объема; затем прибавляют равный объем HNO_3 (уд. в. 1,4) и выпаривают до 2—3 *мл*. Охлаждают, приливают 15—

20 мл H_2SO_4 (1:1), выпаривают до паров SO_3 и еще дважды доводят до паров после споласкивания стенок стакана водой. По охлаждении разбавляют водой до 50—60 мл, кипятят 10 мин. Оставляют стоять в течение ночи, фильтруют и дальше поступают, как описано на стр. 7, 17, 29.

Определение олова объемным методом (при содержании более 0,1%)

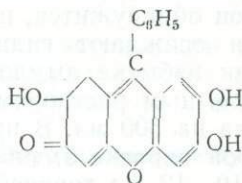
Навеску минерала сплавляют с 6—8-кратным количеством, но не менее чем с 3 г Na_2O_2 в железном тигле.

Еще теплый плав выщелачивают водой, нейтрализуют HCl (уд. в. 1,19) по каплям до кислой реакции по бумажке конго; прибавляют аммиак до выпадения осадка. Осадок растворяют в соляной кислоте, прибавляют избыток ее — 2 мл на каждые 100 мл раствора, вносят 0,1 г $CdCl_2$ в качестве соосадителя и пропускают 15 мин. сероводород. Прибавляют равный объем горячей воды и пропускают сероводород до полного охлаждения раствора. Осадок отфильтровывают, промывают сероводородной водой, подкисленной несколькими каплями HCl . Фильтр с осадком сульфидов олова, кадмия и других возвращают в тот же стакан, обрабатывают HNO_3 (уд. в. 1,4) при кипячении. По охлаждении приливают 8—10 мл H_2SO_4 (уд. в. 1,84) и выпаривают до полного обезжелезивания жидкости. Охлаждают, разбавляют водой, отфильтровывают сульфат свинца, если он обнаружится, прибавляют 0,1—0,15 г железоаммонийных квасцов и осаждают гидроокиси железа и олова аммиаком, внося 2—3 капли избытка аммиака. Осадок отфильтровывают, промывают горячим 1%-ным раствором NH_4Cl , к которому прибавлены 2—3 капли аммиака на 500 мл. В присутствии больших количеств меди (судят по голубой окраске аммиачного фильтрата) осадок гидроокисей растворяют в 10—12 мл горячей HCl (1:1), содержащей 1 мл H_2SO_4 (1:1), и снова осаждают аммиаком. Промытый осадок смывают струей горячей воды обратно в стакан. Воронку с фильтром, содержащим следы осадка, вставляют в горло конической колбы, предназначенной для восстановления олова; осадок в стакане заливают 50 мл HCl (1:1), содержащей 4 мл H_2SO_4 (1:1), и, накрыв стакан часовым стеклом, умеренно нагревают его до полного растворения осадка. Горячий раствор сливают через прежний фильтр в колбу для восстановления. Споласкивают стакан и промывают фильтр горячей 2%-ной HCl . Полученный раствор разбавляют водой до 300 мл и учитывают израсходованное на растворение количество HCl , чтобы иметь 10%-ный (по объему) солянокислый раствор. В коническую колбу с испытуемым раствором вносят 1,5 г иодистого калия, 1,5 г алюминиевой стружки и закрывают колбу резиновой пробкой, снабженной воронкой типа Геккеля, наполненной на $\frac{1}{3}$ объема насыщенным раствором $NaHCO_3$. Раствор нагревают до начала реакции, после чего колбу снимают с нагрева и дают протекать реакции не менее часа. После растворения большей части алюминия и появления губки металлического олова из горла колбы вынимают пробку с воронкой и быстро вливают 5 мл 10%-ного раствора $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 30 мл HCl (уд. в. 1,19) и вносят еще одну стружку металлического алюминия; быстро закрывают колбу пробкой с воронкой и слабо кипятят (на воздушной бане или электроплитке, покрытой толстым слоем асбеста) до полного растворения алюминия и олова. Сильно кипятить очень опасно, так как в случае перегрева внутри колбы возникает большое давление. После полного осветления раствора

прекращают кипячение, колбу быстро охлаждают проточной водой, удаляют пробку, споласкивают кончик воронки дистиллированной водой, в которую предварительно 30—45 мин. пропускали ток CO_2 . На край колбы вешают коленчатую стеклянную трубочку для пропускания CO_2 из аппарата Киппа, вносят 5 мл 0,5%-ного раствора крахмала и титруют 0,02 *N* раствором иода до появления синей окраски. Параллельно ведут глухой опыт, проводя его через все стадии определения, с момента сплавления с Na_2O_2 . Стандартный раствор иода устанавливают по металлическому олову. Для этого х. ч. металлическое олово расплавляют в фарфоровой чашке и еще горячим растирают фарфоровым пестиком. Затем берут три навески, рассчитывая так, чтобы на титрование каждой пошло 15—20 мл устанавливаемого раствора иода; навески в маленьких конических колбах или стаканах заливают HCl (уд. в. 1,19) и, закрыв часовыми стеклами, оставляют на ночь, на холоду. На другой день полученные растворы олова восстанавливают по вышеописанному и затем титруют приготовленным раствором иода.

Определение германия колориметрическим методом по методу Н. И. Якимовой [25]

Малые количества германия (от 0,001 до 0,1%) определяют колориметрическим методом с фенолфлуороном, экстракцией четыреххлористым углеродом. Фенолфлуорон (2,3,7-тригидроокси-9-фенил-6-флуорон)



образует с германием нерастворимое соединение красного цвета, которое удерживается в растворе при применении защитного коллоида — желатины.

0,02%-ный спиртовой раствор фенолфлуорона готовят следующим образом: 50 мг реактива заливают 40 мл HCl (уд. в. 1,18), прибавляют немного спирта и нагревают на водяной бане до полного растворения реактива. Охлаждают и переносят раствор в колбу емкостью 250 мл при помощи спирта и спиртом же доводят раствор до метки.

Для приготовления стандартного раствора I германия растворяют 0,0720 г чистой GeO_2 в 10 мл воды, содержащей несколько капель аммиака: разбавляют водой, нейтрализуют аммиак HCl по паранитрофенолу и добавляют 2—3 капли избытка кислоты, доводят раствор до 500 мл водой; 1 мл раствора содержит 100 мкг Ge в 1 мл. Раствор II (употребляют для колориметрирования) готовят разбавлением 1 мл раствора I водой до 100 мл; 1 мл этого раствора содержит 1 мкг Ge.

Разложение минерала. 0,25—0,5 г минерала обрабатывают 5 мл H_3PO_4 (уд. в. 1,7) и 5 мл HNO_3 (уд. в. 1,4) в стакане емкостью 150 мл. Осторожно нагревают до полного удаления азотной кислоты. После этого нагревание продолжают на горячей плитке при высокой температуре до полного разложения навески. Избегают слишком долгого нагревания, так как может выпасть нерастворимая SiO_2 .

По охлаждении в стакан, содержащий стекловидную массу, приливают 25 мл 9 *N* раствора HCl , перемешивают до растворения, переносят в делительную воронку емкостью 75—100 мл.

Экстрагирование. В делительную воронку приливают 15 мл CCl_4 и смесь энергично встряхивают в течение 2 мин. Дают слоям отстояться; нижний слой четыреххлористого углерода спускают в другую делительную воронку, а из солянокислого раствора в первой делительной воронке повторно экстрагируют германий, т. е. снова прибавляют 15 мл CCl_4 и встряхивают 2 мин. После второй экстракции солянокислый слой отбрасывают, а четыреххлористоуглеродные экстракты соединяют. Объединенный экстракт промывают 10 мл 9 N раствора HCl и промывную жидкость отбрасывают. Затем к экстракту приливают 5—6 мл воды и энергично встряхивают 2 мин. После расслаивания водный слой, содержащий германий, спускают в 25-миллилитровую мерную колбу. Извлечение германия водой из четыреххлористоуглеродного экстракта повторяют еще 2 раза. В колбу емкостью 25 мл приливают 2 мл HCl (уд. в. 1,18), доводят до метки водой и перемешивают.

Визуальное колориметрирование. Для приготовления шкалы стандартов в колбы емкостью 25 мл вносят 5, 10, 15 мл стандартного раствора II, т. е. 5, 10, 15 мкг Ge . В эти колбы, а также в колбу с испытуемым раствором, прибавляют 2,5 мл 0,5%-ного раствора желатинины, перемешивают и прибавляют 5 мл раствора фенилфлуорона, перемешивают и добавляют до метки 6 N HCl . Тщательно перемешивают и оставляют стоять 30 мин. Затем сравнивают визуально (можно перелить в колориметрические пробирки). Визуально можно обнаружить 5 мкг германия в 25 мл раствора.

Колориметрирование на фотоколориметре типа ФЭК-М. Колориметрируют при $\lambda=530$ мкм, используя жидкостный светофильтр. Нулевой раствор готовят из 5 мл 0,5%-ного раствора желатинины, 10 мл раствора фенилфлуорона и 35 мл 6 N HCl . Содержание германия вычисляют по калибровочной кривой, для построения которой в колбы емкостью 25 мл берут 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 мл стандартного раствора II, т. е. от 1 до 7 мкг Ge , и прибавляют 2,5 мл 0,5%-ного раствора желатинины и 5 мл раствора фенилфлуорона при перемешивании. Через 30 мин. измеряют оптическую плотность растворов и строят калибровочную кривую, отмечая на оси абсцисс концентрации германия, а на оси ординат — соответствующую оптическую плотность.

Определение галлия колориметрическим методом по методу В. С. Салтыковой и Е. А. Фабриковой [26]

Галлий в трехвалентной форме образует с родамином Б в солянокислом растворе хлоргаллат родамина, который экстрагируется бензолом, окрашивая его в розово-фиолетовый цвет. Трехвалентные золото, железо, таллий и пентавалентная сурьма восстанавливаются треххлористым титаном. Визуально можно обнаружить 0,2 мкг галлия в 2 мл раствора. Максимальная ошибка 5—6%.

Ход определения. 0,1 г минерала смачивают 5—7 мл воды и 7—10 мл HCl (уд. в. 1,18). Слабо кипятят на плитке до исчезновения темных частиц, а затем выпаривают досуха. Сухой остаток обрабатывают 6 N раствором HCl , переводят в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят до метки той же кислотой. Из колбы отбирают пипеткой 2 мл раствора, помещают в колориметрическую пробирку. К раствору последовательно прибавляют 0,5 мл 20%-ного раствора треххлористого титана, 0,5 мл HCl (уд. в. 1,18), 0,4 мл 0,5%-ного раствора родамина Б (в 6 N растворе HCl), 2 мл бензола и 0,3 мл эфира. Смесь осторожно взбалтывают, дают отстояться и сравнивают окраску с серией стандартных растворов.

Если галлия больше 10 *мкг* (максимальное содержание в стандартном растворе), раствор разбавляют 6 *N* HCl в 2—3 раза и снова колориметрируют. Если в 2 *мл* содержится меньше 0,3—0,2 *мкг* галлия, то из мерной колбы отбирают 20 *мл* раствора, переносят в стакан емкостью 50 *мл*, выпаривают досуха и растворяют остаток в 2 *мл* 6 *N* HCl . К полученному раствору прибавляют все необходимые для колориметрирования реактивы, перемешивают и переводят в колориметрическую пробирку, взбалтывают, дают отстояться и сравнивают со стандартными растворами.

Стандартный раствор готовят из металлического галлия: 0,1 *г* галлия растворяют в царской водке, выпаривают 2 раза с соляной кислотой, чтобы удалить азотную кислоту. Сухой остаток растворяют в 6 *N* HCl . Раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 *мл* и дополняют до метки 6 *N* HCl . Раствор содержит 1 *мг* Ga в 1 *мл*. Из него готовят рабочий раствор с содержанием 10 *мкг* Ga в 1 *мл*, употребляя для разведения 6 *N* HCl .

Для приготовления шкалы отбирают аликвотные части стандартного раствора, содержащие 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 1,0; 2,0; 3,0; ... 10,0 *мкг* Ga ; доводят до 2 *мл* 6 *N* HCl , прибавляют все реактивы, как к испытуемому раствору, и экстрагируют комплекс с родамином Б смесью бензола и эфира.

Полярографическое определение меди, кадмия и никеля в сфалерите [18—20]

0,1—0,3 *г* сфалерита растворяют в HCl (уд. в. 1,19), выпаривают на водяной бане до половины объема, добавляют 5 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,4), выпаривают до влажных солей и еще 3 раза с 5—7 *мл* HCl (уд. в. 1,19) досуха. Сухой остаток растворяют в 5—7 *мл* воды и далее поступают, как на стр. 46.

Полярографическое определение свинца и кадмия в сфалерите

0,2—0,5 *г* сфалерита обрабатывают в стакане емкостью 100 *мл* 20 *мл* HCl (уд. в. 1,19) при нагревании на водяной бане, выпаривают до половины объема, приливают 5 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,4), выпаривают досуха. Затем выпаривают 3 раза с 5—7 *мл* HCl (уд. в. 1,19) досуха, сухой остаток растворяют в HCl (1:2); раствор переводят в мерную колбу емкостью 25 *мл*, дополняют до метки HCl (1:2), вносят на кончике шпателя 0,2—0,3 *г* металлического восстановленного железа, перемешивают, дают постоять 15 мин. Отфильтровывают через сухой фильтр, отбрасывают первую порцию; последующие порции полярографируют с выносным анодом в интервале напряжения: для свинца от 0,3 до 0,6 *в*, для кадмия от 0,7 до 1,0 *в* (н.к.э.).

Определению свинца мешает олово и большие количества сурьмы. В присутствии этих элементов навеску разлагают при нагревании 20 *мл* царской водки, выпаривают до небольшого объема, приливают 5 *мл* концентрированной HBr и несколько капель брома и осторожно выпаривают почти досуха. Эту операцию повторяют 3—4 раза для полного удаления олова и сурьмы. К сухому остатку приливают 5—8 *мл* HCl (уд. в. 1,19), выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 5—7 *мл* воды при нагревании и далее поступают, как описано выше.

Полярографическое определение кобальта (должны отсутствовать цинк и никель)

В хлоридноаммиачном растворе волна восстановления ионов кобальта совпадает с волной восстановления ионов цинка (лежит в пределах напряжения 1,0—1,4 в) и частично совпадает с волной восстановления ионов никеля (0,85—1,15 в).

В ходе полного анализа сульфидного материала из одной навески иногда бывает необходимо проверить содержание кобальта в каком-либо осадке или растворе (после разделения цинка, кобальта и никеля); в таких случаях удобно воспользоваться полярографическим методом определения кобальта.

Навеску вещества (в отсутствие цинка и никеля) или проверяемый осадок или остаток (от выпаривания досуха проверяемого раствора) обрабатывают 15—20 мл царской водки, выпаривают до начала кристаллизации солей, охлаждают, приливают 3—5 мл H_2SO_4 (уд. в. 1,84) и выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют при нагревании в 5—7 мл воды. Охлажденный раствор нейтрализуют 25%-ным аммиаком до появления осадков гидратов, переносят количественно в мерную колбу емкостью 25 мл, споласкивая стакан хлоридноаммиачным «фоном», содержащим сульфит натрия. Прибавляют 1 мл 0,1%-ного раствора агар-агара и доводят до метки «фоном». После отстаивания прозрачную жидкость сливают в электролизер и полярографируют.

Процентное содержание кобальта находят по градуировочному графику, построенному по данным измерения серии стандартных растворов с известным содержанием кобальта. Оптимальные содержания кобальта 0,1—1%. Стандартный раствор кобальта готовят растворением свежеперекристаллизованного $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (4,037 г) в 200 мл воды; переводят раствор в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки водой. 1 мл раствора содержит 1 мг Co.

Полярографическое определение индия [20]

Наиболее надежным и простым методом определения индия в сфалеритах является метод, разработанный А. А. Розбианской [9].

Ход определения. 0,1—1,0 г исследуемого минерала разлагают при нагревании 3—10 мл HCl (уд. в. 1,18) и 3—10 мл HNO_3 (уд. в. 1,4) и выпаривают досуха; затем выпаривают 3 раза с 5—7 мл HCl (уд. в. 1,18). К остатку приливают 40—50 мл горячей воды и растворяют при кипячении. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают горячей водой и отбрасывают. К кислому раствору приливают 20—25 мл 8%-ного раствора трилона Б и нейтрализуют до щелочной реакции по бумажке конго 10%-ным раствором $NaOH$. Затем вносят избыток щелочного раствора (15—20 мл). Раствор разбавляют водой до 150—200 мл, медленно нагревают до кипения и кипятят 3—5 мин. Ставят на кипящую водяную баню на 30—40 мин. до полной коагуляции осадка. К раствору с осадком прибавляют небольшое количество мацерированной бумаги, перемешивают и фильтруют через бумажный фильтр средней плотности, предварительно промытый горячим 5%-ным раствором $NaOH$. Осадок на фильтре промывают горячим 1%-ным раствором хлористого натрия и 1—2 раза горячей водой, затем растворяют в горячей HCl (1:1). Раствор выпаривают до влажных солей, остаток растворяют в 3N HCl , переводят в мерную колбу емкостью 25 мл, прибавляют на кончике шпателя 0,2—0,3 г восстановленного водородом железа и

дополняют до метки 3*N* HCl. Через 40—50 мин. полярографируют при общем напряжении 2,0 в, со скоростью вытекания ртути 2—2,5 капли в секунду в интервале напряжения 0,4—0,8 в (н.к.э.). Содержание индия вычисляют по калибровочным графикам, построенным по данным измерения эталонных растворов.

Стандартный раствор индия готовят из металлического индия: 0,1 г металла растворяют при нагревании в 10—15 мл соляной кислоты. По охлаждении раствор переносят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют до метки водой. 1 мл раствора содержит 0,1 мг индия.

Если сфалерит не содержит совсем или содержит малое количество железа, то перед осаждением индия в форме гидроокиси к раствору прибавляют 1—2 мл раствора хлорного железа, содержащего 10 мг Fe в 1 мл, в качестве коагулянта. Если в сфалерите содержится много меди, то ее предварительно отделяют, осаждая индий дважды аммиаком вместе с полуторными окислами.

Метод позволяет определить от 0,01 до 1 % индия.

Определение таллия колориметрическим методом по прописи И. А. Блюм и И. А. Ульяновой [27]

1 г минерала (содержание таллия $\geq 0,002\%$) обрабатывают 25—30 мл царской водки. Через 15—20 мин. переносят на песчаную баню, упаривают до 3—5 мл. Затем переносят на водяную баню, выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 10 мл HCl (уд. в. 1,18) и снова выпаривают досуха на водяной бане. Затем прибавляют 20 мл 2,5%-ной HCl, нагревают до кипения. Отфильтровывают нерастворимый остаток, промывают водой, причем объем фильтрата должен быть равен 30—35 мл. В присутствии большого количества свинца раствор нужно фильтровать холодным. Полученный фильтрат нагревают до кипения, погружают в него спираль из медной проволоки диаметром 2—3 мм, промытую азотной кислотой и водой. Через 2—3 мин. вынимают спираль, споласкивают водой и, если она потемнела, опускают в азотную кислоту и промывают водой. Повторяют эту операцию до тех пор, пока после 2—3-минутного кипячения спираль не будет оставаться без изменения (не будет темнеть). После этого спираль погружают в кипящий раствор еще на 5 мин., вынимают и споласкивают водой. При таком способе могут быть удалены в течение 15 мин. 10 мг Sb, 10 мг Hg и 1 мг Au. Раствор охлаждают, при этом может выпасть осадок солей одновалентной меди. Для растворения этих солей прибавляют по каплям пергидроль до полного растворения и еще избыток 5—6 капель H₂O₂. Если в растворе мало железа, то вносят еще 50 мг окисного хлорного железа. Общий объем раствора должен быть равен 20—25 мл. Раствору дают постоять 30—40 мин., затем переводят в делительную воронку, доводят объем до 40 мл, прибавляют 10 капель 0,2%-ного водного раствора метилвиолета. Экстрагируют сине-голубое соединение таллия 10 мл толуола.

Если содержание таллия превышает 7—10 мкг (судят по окраске вытяжки), повторяют экстракцию, используя вновь 10 мл толуола. Вытяжки объединяют. При малом содержании таллия после однократной экстракции объем вытяжки доводят толуолом до 20 мл. Колориметрируют на фотоколориметре ФЭК-М с зеленым светофильтром или визуальным методом, сравнивая с серией стандартов. Устойчивость окраски зависит от чистоты толуола. Нельзя смазывать жиром или вазелином края делительной воронки, кран и шлифы. Толуол следует очищать

фракционной перегонкой (т. кип. $110,6^\circ$). В этих условиях окраска устойчива в течение суток.

Стандартный раствор, приготовленный растворением хлористого галлия в разбавленной соляной кислоте, содержит 10 мкг галлия в 1 мл. Для приготовления шкалы при визуальном колориметрировании или для построения калибровочной кривой при фотоколориметрировании отбирают соответствующие объемы стандартного раствора галлия, содержащие 1, 2, 3, ... 40 мкг Тl. В каждую пробу вводят по 5 мл 1,5%-ного водного раствора хлорного железа, приливают по 1 мл HCl (1:1), доводят водой до 20—30 мл. На холоду окисляют 3—4 каплями H_2O_2 . Оставляют стоять в течение 30—40 мин.; далее поступают, как описано выше. Этим методом можно определять 0,0002—0,0003% и выше галлия, в рудах любого состава. При определении 10 мкг Тl средняя абсолютная ошибка определения ± 5 —10%.

Определение никеля колориметрическим методом [28]

Описанные ниже два варианта подготовки раствора для колориметрического определения никеля равноценны. Можно применять один или другой по желанию аналитика и в зависимости от имеющегося в его распоряжении х.ч. реактива (сегнетова соль или окись цинка).

1. 0,2 г минерала обрабатывают 12 мл HNO_3 (уд. в. 1,4), выпаривают на половину объема, прибавляют 2 мл HCl (уд. в. 1,18), выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 3 мл HCl (уд. в. 1,18) и снова выпаривают досуха. Последнюю операцию с 3 мл HCl повторяют 2—3 раза. Сухой остаток слегка нагревают с 3 мл HCl (уд. в. 1,18), разбавляют 20 мл горячей воды, нагревают до растворения солей, прибавляют мацерированной бумаги, фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл, промывают горячей водой, дополняя до метки. Из этого раствора берут аликвотную часть (10 мл), помещают ее в колориметрический цилиндр емкостью 100 мл, прибавляют для связывания в комплекс железа 10 мл сегнетовой соли (20 г реактива в 100 мл 5%-ного NaOH), затем 5 мл 5%-ного персульфата аммония и 10 мл 1%-ного диметилглиоксима в 5% NaOH. После добавления каждого реактива в указанной последовательности раствор тщательно перемешивают, дают постоять 3—5 мин., дополняют водой до 100 мл и хорошо перемешивают.

Если присутствует Co, то его в таком же количестве прибавляют к стандартному раствору перед прибавлением диметилглиоксима.

2. Навеску обрабатывают, как указано выше; сухой остаток, смоченный 3 мл HCl (уд. в. 1,18), растворяют в 20 мл воды; не фильтруя, нейтрализуют по каплям 0,1N NaOH до выпадения гидратов. Выпавшие гидраты растворяют в 0,1N HCl, приливая кислоту по каплям, затем дают избыток 1—2 капли HCl (уд. в. 1,18), прибавляют небольшими порциями окись цинка, взмученную в воде, до появления ее в избытке. При этом алюминий, железо, хром и другие осаждаются в виде гидроксидов; объем раствора доводят до 100 мл, осадку дают отстояться, раствор фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу. Первые порции фильтрата отбрасывают, из остальной части отбирают аликвотную часть в 10 мл для определения никеля. Аликвотную часть переносят в колориметрический цилиндр, если нужно разбавляют водой до 10 мл, прибавляют 1 г персульфата аммония, затем 1 мл аммиака для растворения цинка, который выпадает в слабоаммиачной среде; добавляют воды до 45 мл, снова перемешивают и из микробюретки прибавляют 3 мл 1%-ного раствора диметилглиоксима в 5%-ной NaOH. Через 2 часа колори-

метрируют в колориметре или визуально, сравнивая со стандартными растворами, приготовленными в тех же условиях. При наличии Со в анализируемом материале, его прибавляют в таком же количестве к стандартному раствору, до добавления диметилглиоксима. Стандартный раствор никеля готовят из свежеперекристаллизованной соли $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,4785 г соли растворяют в 1 л воды, прибавив несколько капель HCl ; 1 мл раствора содержит 0,1 мг Ni.

Определение кобальта колориметрическим методом

а) Метод с применением роданида аммония и ацетона

Метод основан на способности кобальта давать с роданистым аммонием окрашенное в синий цвет комплексное соединение состава $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{CNS})_4$. Добавление к раствору ацетона сильно повышает чувствительность определения.

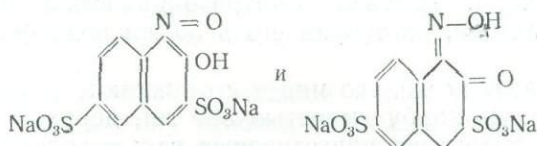
0,5—1 г минерала обрабатывают в стакане емкостью 100 мл 10 мл HCl (уд. в. 1,18); выпаривают на половину объема, приливают 3 мл HNO_3 (уд. в. 1,42), выпаривают досуха, прибавляют снова 3 мл HCl (уд. в. 1,18) и выпаривают досуха. Выпаривание с 3 мл HCl (уд. в. 1,18) повторяют 2—3 раза. Иногда навеску разлагают одной HCl (уд. в. 1,18), с прибавлением 2 мл H_2O_2 . В таком случае выпаривание досуха с HCl производят только 1 раз. Разложение с добавлением пергидроля следует вести осторожно, под часовым стеклом, так как оно сопровождается обильным выделением пузырьков газа.

Сухой остаток, полученный по первому или второму способу, смачивают 2 мл HCl (уд. в. 1,18), прибавляют 10 мл воды, нагревают, хорошо перемешивают, прибавляют несколько кристалликов NH_4CNS (из отвешенной предварительно порции роданида аммония в 5 г). Для связывания присутствующего железа в бесцветный комплекс прибавляют малыми порциями сухой растертый $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, тщательно перетирая загустевшую массу стеклянной палочкой после прибавления каждой новой порции пирофосфата натрия. Прибавление пирофосфата прекращают, когда кашицеобразная масса побелеет. Если предварительно известно содержание железа в пробе, то вносят 9-кратное количество пирофосфата по отношению к железу, с избытком в 0,1—0,2 г. Если внесут чрезмерный избыток пирофосфата, то при добавлении ацетона образуются быстро оседающие на дно липкие комки, которые могут адсорбировать кобальт; при недостатке пирофосфата раствор будет красным от роданида железа. Если внесено требуемое количество пирофосфата, осадок получается средней плотности и оседает полностью в течение 2—3 час. После прибавления всего требуемого количества пирофосфата вносят все количество роданистого аммония (5 г), нейтрализуют пробу аммиаком по лакмусу, дают 1—2 капли избытка HCl (1:1), количественно переносят вместе с осадком в колориметрический цилиндр емкостью 100 мл, добавляют водой до 50 мл. Прибавляют 50 мл перегнанного ацетона, перемешивают, дают осадку осесть на дно цилиндра. Для приготовления стандартного раствора в цилиндр вносят 5 г NH_4CNS , растворенного в небольшом количестве воды; прибавляют из микробюретки нужное количество миллилитров установленного раствора $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащего 0,1 мг Со в 1 мл. Доливают водой до 50 мл, приливают 50 мл ацетона, хорошо перемешивают, сравнивают окраски испытуемого и стандартного раствора в колориметре. Если в пробе присутствует значительное количество меди, ее предварительно осаждают сероводородом в силь-

нокислой среде; фильтрат от меди выпаривают досуха и далее поступают, как указано выше.

б) Метод с применением нитрозо-R-соли [29]

Нитрозо-R-соль (1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфонат натрия) имеет две изомерные формы:



и дает с кобальтом устойчивый комплекс оранжево-желтого цвета. Разложение образца производят соляной и азотной кислотами по предыдущему, но удаляют полностью HCl, выпаривая трижды с HNO₃. Слабоазотнокислый раствор помещают в коническую колбу емкостью 50 мл, прибавляют 1—2 мл 0,1%-ного раствора нитрозо-R-соли и 1—2 мл насыщенного раствора ацетата натрия; раствор кипятят до образования слабощелочной реакции по лакмусу (1—2 мин.), фильтруют через малый фильтр, промывают насыщенным раствором ацетата натрия до полного обесцвечивания фильтруемого раствора. К раствору прибавляют 1—2 мл HNO₃ (1:1) до изменения окраски от буровато-зеленой до оранжево-красной. Раствор кипятят 1 мин., охлаждают, разбавляют до нужного объема и колориметрируют.

Стандартный раствор содержит 0,01 мг Co в 1 мл. Оптимальные пределы концентраций кобальта в 10 мл раствора 1,25—50 мкг. Не мешают титан, алюминий и цинк.

Кобальт и никель дают устойчивые в щелочной среде окрашенные комплексы, но гидролиз солей никеля и меди в присутствии ацетата натрия наступает раньше, чем гидролиз солей кобальта. Поэтому в присутствии никеля и меди прибавляют 3—5 мл реактива, кипятят 2—3 мин., отфильтровывают выпадающие осадки комплексных соединений никеля и меди. Железо, алюминий и цинк не мешают. Двухвалентное железо дает зеленоватый комплекс.

Приготовление нитрозо-R-соли из R-соли по методу Д. П. Малюга [20]: растворяют 35 г R-соли в 400 мл воды, подкисляют 10 мл HCl (уд. в. 1,18), охлаждают до 8°. По каплям, при перемешивании, прибавляют раствор 7,2 г NaNO₂ в 20 мл воды, перемешивают еще 30 мин. Желтый осадок нитрозо-R-соли фильтруют через воронку Бюхнера, промывают 1 раз водой, охлажденной до 2—3°, и 2 раза холодным этиловым спиртом. Осадок, выложенный на стекло, сушат на воздухе в темноте. Золотисто-желтая нитрозо-R-соль достаточно растворима в воде (2,5 г соли в 100 мл воды при комнатной температуре), устойчива в растворе и в сухом виде. Работают с 0,1%-ным раствором.

в) Метод определения кобальта с применением α-нитрозо-β-нафтола

Метод основан на образовании окрашенного соединения [C₁₀H₆O · (ON)]₃Co.

Мешают: Fe, Cu, Bi, Ag, Cr, Zr, Ti, V, Sn, HNO₃; не мешают: Al, Be, Pb, Cd, PO₄³⁻, AsO₄³⁻, аммонийные соли и умеренные количества никеля.

Навеску разлагают с HNO₃ и HCl, как описано выше. Солянокислый раствор, нейтрализованный 0,1 N NaOH и подкисленный 1—2 каплями

HCl (уд. в. 1,18), освобождают от железа (двукратным осаждением аммиаком в присутствии хлористого аммония); из фильтрата отбирают аликвотную часть в 10—20 мл, помещают ее в колориметрический цилиндр, разбавляют водой до 50 мл. Прибавляют 5 мл 10%-ной лимонной кислоты, перемешивают, приливают 10 мл аммиака, перемешивают, разбавляют водой до 95 мл, перемешивают и приливают 5 мл раствора α -нитрозо- β -нафтола. Раствор α -нитрозо- β -нафтола готовят из 0,25 г этого реактива, растворяя его в 50 мл воды + 2,5 мл 10%-ного NH_4OH .

Раствор кипятят несколько минут, охлаждают, фильтруют, фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 500 мл, доводят водой до метки.

Раствор для сравнения готовят так: в колориметрический цилиндр наливают 50 мл воды, 5 мл раствора 10%-ной лимонной кислоты, 10 мл аммиака и 5 мл раствора α -нитрозо- β -нафтола; перемешивают после добавления каждого реактива, дополняют до 95 мл водой и из микробюретки прибавляют стандартный раствор кобальта до уравнивания окраски, доводят водой до 100 мл. Стандартный раствор кобальта готовят из свежеперекристаллизованного $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, отвешивая 0,4037 г соли на 1 л раствора. В 1 мл раствора содержится 0,1 мг Co .

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемое руководство содержит описание методов разделения и определения почти всех сульфидных элементов в их наиболее часто встречающихся сочетаниях; поэтому оно может быть применено при анализе многих сульфидных минералов и руд (например, буланжерита, бурнонита, франкеита, цилиндрита, джемсонита и др.).

Особое внимание уделено систематическому ходу анализа минерала из одной навески, потому что в этом случае избегается повторение разделения элементов друг от друга, что происходит при работе из отдельных навесок. Кроме того, при систематическом ходе анализа можно избежать пропуска того или иного элемента, если он даже не указан качественным спектральным анализом, так как каждый элемент обнаруживает свое присутствие в той или иной реакции.

Из отдельных навесок определяют те элементы, которые могут быть потеряны в ходе анализа частично или полностью (например, ртуть, селен, теллур) или элементы, присутствующие в количествах сотых или тысячных долей процента.

В руководстве собраны все необходимые методики для анализа сульфидов, проверенные на сульфидных минералах и вошедшие в практику лаборатории Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Академии наук СССР и других лабораторий.

Некоторые методики были доработаны или уточнены автором и внедрены в практику лаборатории (например, полярографическое определение малых количеств олова, фотоколориметрическое определение малых количеств мышьяка).

В настоящее руководство внесены также методики определения редких элементов: германия, галлия, таллия и индия. В тех случаях, когда это целесообразно, указаны методы физико-химического анализа (в основном, полярографические и фотоколориметрические).

Начинающий аналитик или минералог, обрабатывающий свой материал, может найти в руководстве описание практических приемов и необходимых деталей выполнения химических процедур. Аналитику, за-

нимающемуся исследованием минералов, рекомендуется стремиться не столько к скорости выполнения, сколько к возможной точности разделения и определения элементов.

При работе с малыми количествами материала рекомендуется пользоваться микровесами, микробюретками, микропипетками, а также сильно разведенными растворами для титрования. Полезно также на протяжении всего хода анализа вести глухой опыт на загрязнение, содержащиеся в реактивах, при определении же SiO_2 , Ca и Mg — это является обязательным.

При изучении известных минералов и при установлении формулы новых минералов аналитику необходимо иметь подробное руководство по химическому анализу сульфидов, включающее проверенные методики и систематический ход анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ минерального сырья, под ред. Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского, Л., Госхимиздат, 1956, стр. 436—571.
2. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957, стр. 215—360 и 397—465.
3. W. Fresenius, G. Yander. Handbuch der anal. Chem., Teil III, Vay S. 1—711.
4. Берль-Лунге. Химико-технические методы исследования. т. 2, ч. 2, вып. 2, стр. 215. М.—Л., ГОНТИ, 1938.
5. Э. А. Остроумов. Заводск. лаборатория, 6, 1058 (1937).
6. Р. Пршибил. Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1955, стр. 55—59 и 63.
7. Э. А. Остроумов. Новые методы химического анализа с применением органических оснований. М., Госгеоллиздат, 1952, стр. 21—32, 37—50 и 73—85.
8. А. А. Сауков, Н. Х. Айдиньян. Заводск. лаборатория, 10, 147 (1941).
9. Г. В. Сочеванов, М. А. Понемунская. Методы ускоренного определения свинца и их применение к анализу руд. М., Госгеоллиздат, 1952, стр. 13—14.
10. Ю. Ю. Лурье, З. В. Николаева. Заводск. лаборатория, 23, 652 (1957).
11. С. Магг, Н. Огле. Z. analyt. Chemie, 109, 1—2 (1937).
12. А. А. Сауков. Докл. АН СССР, 20, 375 (1938).
13. Н. В. Максимова. Изв. АН Каз.ССР, серия геол., вып. 15, № 119, 131—133 (1952).
14. Е. И. Никитина. Заводск. лаборатория, 8, 412 (1952).
15. А. И. Бусев. Аналитическая химия висмута. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 116—130.
16. Д. П. Щербов, К. И. Дон. Бюл. ВИМС, № 1/129, 7 (1954).
17. А. Б. Шахкелдиан. Ж. прикл. химии, 2, 467 (1929).
18. Я. Гейровский. Техника полярнографических исследований. М., ИЛ, 1951, стр. 18—62, 86—89.
19. И. М. Кольтгоф, Д. Д. Лингейм. Полярнография. М., Госхимиздат, 1948, стр. 261—280.
20. Методы химического анализа минерального сырья (Полярнография), вып. 2, под ред. Г. В. Сочеванова, М., Госгеолтехиздат, 1956, стр. 21—62 и 85—89.
21. К. А. Ненадкевич. Тр. Ин-та геол. наук, вып. 53, 258 (1940); К. А. Ненадкевич, В. С. Салтыкова. Докл. АН СССР, 49, 33 (1945).
22. Ф. А. Ферьянчич. Труды Научно-исследовательского горноразведочного ин-та (ЦНИГРИ), вып. 26, 147—169 (1959).
23. A. Rinckus, Y. Dornies. Bull. Soc. chim. belges, 37, 267 (1928).
24. Э. А. Остроумов. Заводск. лаборатория, 7, 20 (1938).
25. Н. И. Якимова. Бюл. ВИМС, № 2/154, 8 (1956).
26. В. С. Салтыкова, Е. А. Фабрикова. Ж. аналит. химии, 13, 63 (1958).
27. И. А. Блюм, И. А. Ульянова. Заводск. лаборатория, 23, 283 (1957).
28. Г. А. Ланской, В. М. Бродская. Бюл. ВИМС, № 1/129, 19 (1954).
29. Д. П. Малюга. Ж. аналит. химии, 1, 176 (1946).

В. М. СЕНДЕРОВА

МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
МОЛИБДЕНОВО-ВОЛЬФРАМОВЫХ МИНЕРАЛОВ

Соединения молибдена и вольфрама в природе наблюдаются в одних и тех же условиях, однако вольфрам, в противоположность молибдену, обладает сильно выраженным сродством к кислороду и поэтому крайне редко встречается в виде сульфида, за исключением WS_2 (тунгстенит).

Рассматриваемые минералы относятся к зоне окисления, где молибден представлен молибдатами: повеллит — $CaMoO_4$; вульфенит — $PbMoO_4$; чиллагит — $Pb(Mo,W)O_4$ руселлит — $Bi_2O_3 \cdot WO_3$; кехлининт — $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$.

Молибден относится к числу наиболее трудно аналитически определяемых элементов, когда он находится в ассоциации с вольфрамом. В литературе описан ряд методов его определения, из которых наиболее рекомендуемым является осаждение молибдена сероводородом. При наличии в растворе вольфрама осаждение молибдена сероводородом производится в присутствии винной кислоты. Однако винную кислоту вводят, если по ходу анализа в фильтрате от сульфидов не последует осаждение аммиаком, так как винная кислота очень трудно разрушается.

Особого внимания заслуживает метод осаждения молибдена α -бензоиноксимом. Последний, согласно литературным данным, не осаждает ряд элементов, как например: Ag, Pb, Hg, Bi, Cu, Cd, As, Sb, Al, Sn, Fe, Ti, Zr, Cr^{3+} , V^{IV} , Ce, U, Ni, Co, Mn, Zn.

Ниобий, кремний, палладий, вольфрам и тантал загрязняют осадок и должны быть отделены перед осаждением.

Вольфрам соосаждается с молибденом, и поэтому последний не может быть определен с α -бензоиноксимом.

Для количественного определения одного молибдена в растворах его чистых солей с одинаковым успехом можно применить весовые методы (осаждение молибдена α -бензоиноксимом с последующим прокаливанием осадка и взвешиванием в виде MoO_3 , либо осаждение и взвешивание в виде молибдата свинца) и объемные методы (после восстановления молибдена в редукторе Джонса гранулированным цинком или электролитическим кадмием до Mo^{3+} ; как кадмий, так и цинк восстанавливают частично и вольфрам [2]).

В работе «Химические методы анализа гипогенных и гипергенных минералов висмута» [3] недостаточная точность метода, основанного на

однократной обработке загрязненной молибденом трехокси вольфрама аммиаком и серной кислотой, послужила поводом для дальнейшего исследования, с целью разработки количественного разделения молибдена и вольфрама.

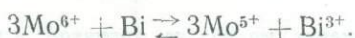
При использовании для определения вольфрама кислотного гидролиза [4], как одного из лучших методов его определения, не удается произвести количественное разделение вольфрама и молибдена из-за соосаждения последнего.

Учитывая, что окислительно-восстановительный потенциал висмута, равный +21 в, слишком высок для восстановления вольфрама и что висмут восстанавливает ограниченное число элементов, при определении молибдена в присутствии вольфрама был использован висмутовый редуктор для восстановления молибдена до Mo^{5+} .

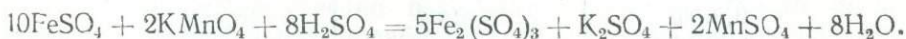
Редуктор состоит из стеклянной трубки диаметром 2 см и длиной около 50 см. В верхней части трубка расширяется и образует шарик емкостью около 100 мл.

В редуктор сначала помещают слой стеклянной ваты толщиной около 1 см, затем наполняют дистиллированной водой до расширения и осторожно всыпают измельченные кусочки металлического висмута диаметром 0,3—0,6 мм так, чтобы образовался столбик высотой около 30—40 см.

Реакция восстановления молибдена висмутом в редукторе Джонса может быть выражена следующим образом:



Восстановленный молибден, попадая в приемник с окисными железозаммонийными квасцами, окисляется и восстанавливает эквивалентное количество железа, которое оттитровывается 0,05 N раствором KMnO_4 :



Было установлено, что для получения точных результатов необходимо строго соблюдать следующие правила пользования редуктором:

1. Перед употреблением редуктор промывают для активизации 3—4 раза холодной 2 N H_2SO_4 порциями по 20—30 мл, следя за тем, чтобы не обнажился слой висмута; затем нижнюю часть трубки соединяют с приемником (колба Бунзена емкостью 500 мл) при помощи резиновой пробки с двумя отверстиями. В приемник вводят от 10 до 30 мл раствора железозаммонийных квасцов, в соответствии с предполагаемым количеством молибдена (раствор содержит 14 г/л квасцов и 5 мл H_2SO_4 , уд. в. 1,84). После этого в редуктор наливают исследуемый раствор, который медленно спускают по каплям в приемник. Определение ведут в присутствии CO_2 . Когда весь раствор пропущен, редуктор промывают 3—4 раза 20—30 мл холодной 2 N H_2SO_4 и 2 раза теплой водой, причем один раствор пропускают за другим так, чтобы слой висмута все время был покрыт жидкостью. Затем прибор разъединяют и содержимое колбы титруют 0,05 N (или менее концентрированным) раствором KMnO_4 . 1 мл 0,05 N раствора KMnO_4 соответствует 0,0048 г Мо. Одновременно проводят глухой опыт.

2. Все время работы необходимо внимательно следить, чтобы уровень раствора в редукторе ни в коем случае не понижался ниже металлического висмута.

3. Кислотность растворов должна быть не ниже 2 N H_2SO_4 , чтобы избежать выпадения основных солей висмута.

4. Если проводится несколько определений подряд, перед каждым из них редуктор активизируют, пропуская 3—4 раза по 20—30 мл 2 N H_2SO_4 .

5. После окончания работы висмут в редукторе сохраняют под слоем 1 N H_2SO_4 .

6. При соблюдении правил предосторожности висмутовый редуктор может быть применен и для определения железа.

Восстановление молибдена висмутом и кадмием в редукторе Джонса

Для проведения опытов металлический молибден растворяли в HNO_3 и H_2SO_4 , выпаривали до паров SO_3 . По охлаждении раствор разбавляли водой и переводили в мерную колбу. Для каждого опыта брали аликвотную часть раствора.

В табл. 1 и 2 приведены результаты опытов по восстановлению молибдена висмутом и кадмием в редукторе Джонса. Как видно из табл. 1, восстановление висмутом при кислотности ниже $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ приводит к значительному занижению результатов.

Таблица 1

Восстановление молибдена висмутом и кадмием при кислотности раствора ниже $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$

Взято Мо, г	Найдено Мо при восстановлении Cd, г	Найдено Мо при восстановлении Bi, г
0,0276	0,0274	0,0256
0,0276	0,0276	0,0243
0,0276	0,0278	0,0248
0,0276	0,0276	0,0243
0,0276	0,0275	0,0260

Таблица 2

Восстановление молибдена висмутом и кадмием при кислотности раствора $2\text{ N H}_2\text{SO}_4$ и при соблюдении указанных выше правил

Взято Мо, г	Найдено Мо при восстановлении Cd, г	Найдено Мо при восстановлении Bi, г
0,01902	0,01902	0,01902
0,01902	0,01902	0,01902
0,01902	0,01908	0,01902
0,01902	0,01902	0,01906
0,0188	—	0,0187
0,0188	—	0,0186
0,0188	—	0,0188
0,0188	—	0,0188
0,0188	—	0,0186

Как оказалось, при соблюдении всех правил пользования висмутовым редуктором результаты опытов получаются удовлетворительными.

Восстановление молибдена в присутствии вольфрама висмутом в редукторе Джонса

Для этой серии опытов был приготовлен раствор сернокислого молибдена (2 N по H_2SO_4): молибденовокислый аммоний растворяли в воде при нагревании и в присутствии лакмуса нейтрализовали серной кислотой. К нейтральному раствору сернокислого молибдена прибавляли на каждые 100 мл раствора $10\text{ мл H}_2\text{SO}_4$ (уд. в. 1,84), и полученный раствор сернокислого молибдена переводили в мерную колбу и доводили до метки $2\text{ N H}_2\text{SO}_4$. После установления в аликвотной части раствора количества молибдена восстановлением висмутом и кадмием в дальнейшем для проведения опытов пользовались полученным раствором.

Раствор вольфрамата аммония pripravляли растворением вольфрамовой кислоты в 10% -ном аммиаке при нагревании.

Опыты, результаты которых приведены в табл. 3, проводились следующим образом. В стакан емкостью 100 мл вводили отмеренное пипеткой определенное количество сернокислого молибдена и 0,1—0,2 г вольфрамата аммония (в растворе). Полученную смесь осторожно по каплям нейтрализовали в присутствии лакмуса H_2SO_4 (1:1). При этом в результате гидролиза вольфрам выпадал в осадок (в сернокислом растворе вольфрамовая кислота частично растворима), затем прибавляли на каждые 100 мл раствора по 10 мл H_2SO_4 (уд. в. 1,84). Для лучшей коагуляции осадка добавляли мацерированную бумагу. Содержимое стакана нагревали до кипения. Выпавшую в осадок вольфрамовую кислоту и адсорбированную ею молибденовую кислоту отфильтровывали через фильтр (белая лента), промывали 3—4 раза небольшими порциями холодной 2N H_2SO_4 . Раствор сернокислого молибдена восстанавливали висмутом в редуторе Джонса.

Таблица 3

Восстановление молибдена висмутом в редуторе Джонса после отделения вольфрама гидролизом (при однократной обработке осадка серной кислотой)

Взято Мо, г	Найдено Мо, г
0,0246	0,0237
0,0246	0,0237
0,0246	0,0242

Как видно из табл. 3, при однократной обработке H_2SO_4 молибден неполностью переходил в раствор.

При дальнейшем исследовании выяснилось, что молибден в присутствии вольфрама количественно переходит в раствор только после 4-кратной последовательной обработки осадка вольфрамовой кислоты аммиаком и серной кислотой (см. табл. 4). Для контроля в полученном

Таблица 4

Восстановление молибдена висмутом в редуторе Джонса после осаждения вольфрама гидролизом (при различном числе обработок нерастворимого остатка аммиаком и серной кислотой)

Взято, г		Число обработок	Найдено Мо, г
Мо	W		
0,0484	0,1800	4-кратная	0,0482
0,0484	0,1800	То же	0,0484
0,0484	0,0900	» »	0,0485
0,0484	0,1350	» »	0,0483
0,0484	0,1350	» »	0,0484
0,0484	0,1350	» »	0,0486
0,0484	0,0900	2-кратная	0,0463
0,0484	0,1800	То же	0,0458
0,0484	0,0900	После первой обработки	0,0448

в конечном результате нерастворимом остатке колориметрически определяют содержание молибдена. Фильтр с остатком опускали в стакан и растворяли в 10%-ном аммиаке при нагревании. Аммиачный раствор отфильтровывали, нейтрализовали по лакмусу HCl или H_2SO_4 , переводили в мерную колбу; в аликвотной части определяли колориметрическим методом молибден (см. стр. 75).

Определение молибдена в присутствии вольфрама (ход анализа)

0,1—0,3 г тонкоизмельченного минерала (до 250—300 меш) помещают в стакан емкостью 100 мл, приливают 5—10 мл HNO_3 и разлагают на электроплитке со слабым нагревом или на водяной бане. Образовавшийся при разложении канареечно-желтый осадок указывает на присутствие вольфрамовой кислоты. Затем прибавляют 20 мл H_2SO_4 (1:1) и нагревают до появления густых паров SO_3 . Для разрушения нитрозилсерной кислоты стакан с содержимым охлаждают и, обмыв стенки водой из промывалки, вновь выпаривают до паров SO_3 . Эту операцию повторяют еще 1—2 раза и по охлаждении разбавляют водой до 40—50 мл, нагревают до кипения и фильтруют через плотный фильтр (синяя лента) с прибавлением мацерированной бумаги. Осадок промывают 5—7 раз 2 N H_2SO_4 . Фильтрат (№ 1) сохраняют для определения молибдена. Нерастворимый остаток с фильтром обрабатывают в стакане, в котором произошло разложение, 10%-ным аммиаком при нагревании. Аммиачный раствор нейтрализуют по лакмусу H_2SO_4 (1:1) сначала до нейтральной реакции, затем прибавляют избыток последней с таким расчетом, чтобы раствор стал 2 N. Образовавшийся при этом осадок отфильтровывают через фильтр (белая лента), промывают 4—5 раз небольшими порциями холодной 2 N H_2SO_4 . Эту операцию растворения и переосаждения нерастворимого остатка, содержащего вольфрам и частично молибден, повторяют 3—4 раза, собирая все фильтраты в один стакан — (фильтрат № 2). Оба фильтрата (№ 1 + № 2) объединяют и определяют в них количество молибдена после восстановления висмутом в редукторе Джонса.

Содержание молибдена вычисляют по формуле:

$$\text{Mo}\% = \frac{T \cdot A \cdot 0,0048 \cdot 100}{n}$$

где A — количество 0,05 N раствора KMnO_4 , израсходованное на титрование, мл;
 T — титр 0,05 N раствора KMnO_4 ,
 n — навеска, г.

Для определения молибдена, адсорбированного нерастворимым остатком, последний после 4-кратной обработки аммиаком и серной кислотой переносят в стакан, растворяют его при нагревании в 10%-ном аммиаке, отфильтровывают через бумажный фильтр (белая лента). К аммиачному раствору прибавляют 10—20 мл 50%-ного водного раствора лимонной кислоты, которая связывает вольфрам в комплексное соединение, не реагирующее с роданидом. В аликвотной части раствора, находящегося в цилиндре с притертой пробкой, определяют молибден. Сначала раствор нейтрализуют HCl или H_2SO_4 , затем прибавляют 1,5 мл HCl или 5 мл H_2SO_4 , 2—3 капли железоаммиачных квасцов, 2,5 мл 25%-ного раствора NH_4CNS , 3—5 мл SnCl_2 и затем серноэтиловый эфир. После прибавления каждого реактива содержимое цилиндра тщательно перемешивают. Весь молибден в виде роданидного комплекса переходит в эфирный слой, окраску которого сравнивают со шкалой стандартов.

Анализ минерала, в состав которого входят молибден, вольфрам и свинец

0,2—0,3 г тонкоизмельченного минерала помещают в стакан емкостью 200—250 мл, приливают 10—15 мл HCl (уд. в. 1,19), 10 мл HNO₃ (уд. в. 1,34) и разлагают, прикрыв стакан часовым стеклом, на водяной бане или электроплитке со слабым нагревом. Образовавшийся при этом канареечно-желтый осадок указывает на присутствие вольфрамовой кислоты. Дальнейшее выпаривание производят в открытом стакане досуха. Для удаления HCl сухой остаток обрабатывают 2—3 раза HNO₃ на водяной бане с последующим выпариванием досуха. Осадок, содержащий вольфрамовую и частично молибденовую кислоты, а иногда и кремнезем, смачивают 10 мл HNO₃, слегка нагревают, разбавляют горячей водой до 60—70 мл, прибавляют немного мацерированной бумаги, нагревают до кипения и фильтруют через плотный фильтр (синяя лента). Промывают 7—10 раз горячей водой, подкисленной несколькими каплями HNO₃. Фильтрат (№ 1) сохраняют для определения молибдена и свинца.

Промытый осадок, содержащий вольфрамовую кислоту и частично молибден, вместе с фильтром помещают в стакан, в котором произошло разложение; обрабатывают 10—15 мл 10%-ного аммиака, нагревают до кипения и фильтруют через фильтр (синяя лента) во взвешенную платиновую чашку. Для большей уверенности в полном выделении вольфрама фильтр с оставшимся небольшим количеством вольфрамовой и молибденовой кислот вторично обрабатывают в том же стакане 5—10 мл 10%-ного аммиака при нагревании. Остаток отфильтровывают через фильтр (белая лента) и фильтрат присоединяют к ранее полученному раствору вольфрамата и молибдата аммония, находящемуся в платиновой чашке. Раствор в чашке выпаривают на водяной бане досуха, потом отдымливают на горелке Теклю и, наконец, прокаливают 10—15 мин. в муфеле при 550—600°. При более высокой температуре трехокси вольфрама и молибдена летучи. Чашку с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Содержание вольфрама вычисляют по формуле:

$$\text{WO}_3\% = \frac{(a - b) \cdot 100}{n}$$

где a — вес чашки с WO_3 , г;

b — вес чашки, г;

n — навеска, г.

Для определения молибдена в трехокиси вольфрама осадок WO_3 сплавляют в платиновой чашке с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, плав выщелачивают 10—20 мл горячей воды. Содержимое чашки переводят в стакан емкостью 100 мл, растворяют в 10%-ном аммиаке при нагревании, затем вольфрамат и молибдат аммония нейтрализуют в присутствии лакмуса H_2SO_4 (1:1), прибавляют серной кислоты столько, чтобы раствор стал 2 N. Содержимое стакана доводят до кипения, остаток отфильтровывают через фильтр (белая лента). Нерастворимый остаток, состоящий из вольфрама и частично адсорбированного молибдена, промывают 4—5 раз холодной 2 N H_2SO_4 . Операцию обработки нерастворимого остатка, для отделения молибдена от вольфрама (см. стр. 74), повторяют 3—4 раза, собирая все фильтраты в один стакан. В фильтрате определяют молибден восстановлением висмутом в редукторе Джонса. Колориметри-

ческим методом проверяют содержание молибдена в нерастворимом остатке (см. стр. 75).

Определение свинца. Азотнокислый фильтрат (№ 1) выпаривают с 20 мл H_2SO_4 (1:1) до паров SO_3 . Для разрушения нитрозилсерной кислоты стакан с содержимым охлаждают и, обмыв стенки стакана и часовое стекло тонкой струей воды из промывалки, выпаривают на электроплитке до густых паров SO_3 . По охлаждении содержимое стакана разбавляют водой с таким расчетом, чтобы получить 10%-ный (по объему) раствор серноокислого свинца; доводят до кипения и оставляют стоять на ночь. На следующий день выделившийся осадок серноокислого свинца отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента), промывают холодным 1%-ным раствором H_2SO_4 . Фильтрат сохраняют для определения молибдена. Осадок сульфата свинца обрабатывают при кипячении 10—20 мл 35%-ного раствора уксуснокислого аммония с несколькими каплями уксусной кислоты в стакане, в котором происходило осаждение. Заканчивают определение свинца весовым методом в виде двуххромовокислого.

Определение молибдена. Серноокислый фильтрат после отделения свинца выпаривают так, чтобы его концентрация была приблизительно 2 N. Полученный раствор по охлаждению восстанавливают висмутом в редуторе Джонса и определяют в нем молибден.

Анализ минерала, в состав которого входят Bi, Pb, Mo, W, Ca и Fe

0,2—0,25 г тонкоизмельченного минерала помещают в стакан емкостью 200—250 мл, приливают 10 мл HCl , 10—15 мл HNO_3 , покрывают часовым стеклом и нагревают на электроплитке или водяной бане. Образовавшийся при разложении канареечно-желтый осадок указывает на присутствие вольфрамовой кислоты. Дальнейшее выпаривание раствора производят в открытом стакане. Для удаления HCl сухой остаток обрабатывают еще 2—3 раза небольшими порциями HNO_3 на водяной бане с последующим выпариванием досуха. Остаток смачивают 7—8 мл HNO_3 (уд. в. 1,34), приливают горячую воду до 60—70 мл, прибавляют немного мацерированной бумаги, нагревают до кипения и фильтруют через плотный фильтр (синяя лента); промывают 7—10 раз горячей водой, подкисленной несколькими каплями HNO_3 . Фильтрат, содержащий Bi, Pb, Mo, Fe и Ca, восстанавливают сероводородом в течение 20—30 мин. до полной коагуляции осадка; при этом выпадает осадок сульфидов черного цвета (Bi, Pb и Mo), молибден выпадает не количественно. После отстаивания в течение нескольких часов осадок отфильтровывают через фильтр (белая лента), промывают 8—10 раз сероводородной водой. В фильтрате — Fe, Ca, Mg и часть растворенного молибдена. Осадок сульфидов (Bi, Pb, Mo) обрабатывают в стакане 20—30 мл насыщенного раствора сернистого аммония. стакан с содержимым ставят сначала на теплую водяную баню, а затем оставляют стоять при комнатной температуре до следующего дня. После этого осадок сульфидов отфильтровывают через фильтр (белая лента), промывают сероводородной водой с небольшим количеством сернистого аммония. В осадке — висмут и свинец, а в фильтрате — молибден (не количественно). Определение висмута и свинца см. [3].

Железо, кальций и магний определяют классическими методами. Молибден и вольфрам определяют из отдельной навески. Присутствуют

щие в растворе висмут и свинец объемному определению молибдена не мешают [3].

После отделения вольфрама кислотным гидролизом азотнокислый раствор выпаривают с H_2SO_4 и определяют в нем молибден.

Следует иметь в виду, что железо также восстанавливается висмутом в редукторе Джонса, поэтому его необходимо предварительно отделить двукратной обработкой аммиаком. Аммиачный фильтрат после отделения железа осторожно нейтрализуют по каплям H_2SO_4 (1:1) и затем прибавляют избыток последней, чтобы раствор стал 2 N (10 мл на 100 мл объема). В полученном растворе определяют молибден восстановлением в редукторе Джонса.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957.
2. И. Б. Мизецкая. Химия редких элементов, вып. 2. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 115—129.
3. В. М. Сендерова. Труды Минералогического музея АН СССР, вып. 10, М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 121—136.
4. В. М. Сендерова. Труды Минералогического музея АН СССР, вып. 8, М., Изд-во АН СССР, 1958, 108—115.

В. А. МОЛЕВА

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ШПИНЕЛЕЙ

Химический анализ шпинелей является одним из наиболее трудных отделов аналитической химии. Это объясняется, с одной стороны, трудностью их разложения, с другой — сложностью состава. Одновременное присутствие в шпинели таких элементов как V, Ti, Cr, Fe и Mn сильно усложняет ее анализ.

Появившиеся в литературе методы разделения и определения некоторых из этих элементов, в частности, определение закиси железа под давлением [1], методика разделения элементов при помощи ртутного катода [2], определение цинка осаждением его сероводородом в уксуснокислой среде с последующим определением в виде антранилата цинка [3], пиридиновый метод отделения элементов третьей группы от марганца и др. [4] в значительной мере облегчают анализ шпинелей.

Наиболее сложной является методика анализа шпинелей, содержащих в своем составе V, Ti, Cr, Fe и Mn. Обычный метод разложения шпинелей сплавлением с пиросульфатом калия в данном случае, так же как и при анализе хромита, не достигает цели. Поэтому разложение шпинелида производится в смеси кислот серной и хлорной (5 мл H_2SO_4 , уд. в. 1,84 и 10 мл $HClO_4$, уд. в. 1,54) в стакане емкостью 250 мл при нагревании на электрической плитке до появления обильных паров хлорной кислоты. Растворение шпинели заканчивается через 15—20 мин. после появления паров хлорной кислоты. Иногда к концу опыта из раствора начинают выделяться кристаллы хромовой кислоты, которые, обволакивая нерастворившиеся частицы анализируемого материала, задерживают растворение. В этом случае раствор разбавляют 5 мл воды, нагревают, дают выпавшим солям раствориться, затем прибавляют еще 3 мл $HClO_4$ и нагревают снова до полного растворения. Отфильтровывают выделившееся небольшое количество кремневой кислоты, осадок прокаливают, взвешивают. Отгоняют SiO_2 с HF и одной каплей H_2SO_4 , остаток сплавляют с $Na_2S_2O_7$ и прибавляют к основному фильтрату, в который вводят по каплям H_2O_2 для восстановления CrO_3 в Cr_2O_3 . Затем нейтрализуют раствор аммиаком до слабокислой (1%-ной по H_2SO_4) реакции. Раствор подвергают электролизу с применением ртутного катода. Эта операция позволяет освободиться от железа, хрома и почти всего марганца. После электролиза раствор фильтруют, доводя до требуемой кислотности, и осаждают ванадий и титан купфером по методу, описанному Гиллебрандом. В осадке — V и Ti; в фильтрате — Al, Ca, Mg и небольшое количество Mn. Осадок прокаливают, взвешивают.

ют. Для разделения титана и ванадия сплавляют прокаленный осадок с содой, выщелачивают плав водой, отфильтровывают осадок, содержащий титан; высушивают, осторожно озольют и еще раз сплавляют с содой и выщелачивают для полного удаления ванадия. В фильтрате, предварительно подкисленном, осаждают ванадий купфером, прокаливают и взвешивают. Титан, находящийся в осадке, растворяют в серной кислоте, осаждают купфером или аммиаком, прокаливают и взвешивают. Фильтрат после первого осаждения купфером, содержащий Al, Mn, Ca и Mg, выпаривается до паров SO_3 после прибавления концентрированной HNO_3 для разрушения купферона. Из прозрачного раствора осаждают алюминий, как обычно аммиаком. Переосаждением из солянокислого раствора, к которому прибавлен NH_4Cl , очищают алюминий от марганца; осадок прокаливают и взвешивают. В фильтрате осаждают кальций,* как обычно, щавелевокислым аммонием, отфильтровывают и в фильтрате определяют магний осаждением двузамещенным фосфатом аммония. Небольшое количество марганца осаждается вместе с магнием и, после прокаливания и взвешивания осадка, определяется колориметрически.

Для определения железа и марганца 0,3—0,5 г шпинели растворяют, как было указано выше, в H_2SO_4 и HClO_4 . Из фильтрата, доведенного до небольшого объема, удаляют хром в виде хлористого хромилла при прибавлении NaCl небольшими порциями (0,15—0,20 г) в количестве 2—2,5 г. Небольшое количество хрома, которое может остаться в растворе, не оказывает влияния в дальнейшем на точность определения железа и марганца, так как одновременно с образованием хлористого хромилла протекает реакция восстановления соляной кислотой шестивалентного хрома до трехвалентного. После отгонки всего хрома (отсутствие красных паров хлористого хромилла после прибавления к раствору NaCl) раствор охлаждают.

К раствору прибавляют 10—15 мл концентрированной H_2SO_4 и нагревают его до паров SO_3 . Затем прибавляют 60—70 мл воды, нагревают до растворения солей и отфильтровывают выделившуюся кремневую кислоту. Из сернокислого раствора осаждают купфером железо, титан и ванадий. Осадок отфильтровывают, прокаливают и сплавляют с Na_2CO_3 . Плав выщелачивают водой, осадок растворяют в слабой H_2SO_4 при нагревании. К раствору, содержащему сульфат железа, прибавляют винную кислоту в количестве, превышающем вес суммы окислов в 4—5 раз, и подщелачивают раствор аммиаком. Раствор должен оставаться прозрачным. Затем подкисляют раствор H_2SO_4 (1:2), допуская избыток ее в 2—3 мл. Кислый раствор насыщают сероводородом до восстановления железа. После этого приливают большой избыток аммиака и снова пропускают сероводород. Образующийся осадок сульфида двухвалентного железа отфильтровывают, промывают разбавленным раствором сульфида аммония, содержащим немного виннокислого аммония (1—2%). В случае больших количеств железа необходимо переосаждение.

Сульфид железа растворяют в горячей разбавленной HCl . В полученный кислый раствор прибавляют 1—2 мл концентрированной HNO_3 , нагревают до кипения для окисления двухвалентного железа до трехвалентного, после чего осаждают железо добавлением раствора аммиака в небольшом избытке. Отфильтровывают осадок водной окиси железа, промывают горячей водой с небольшим количеством NH_4NO_3 , прокали-

* Кальций и кремний не входят в состав шпинелей; присутствие их объясняется недостаточной чистотой материала.

вают и взвешивают. Осадок сплавляют с $K_2S_2O_7$, растворяют плав в слабой H_2SO_4 и, восстановив железо (в растворе) сероводородом, титруют перманганатом. В некоторых случаях можно применить для определения железа бихроматный метод с индикатором фенилантраниловой кислотой. Восстановление железа можно произвести из сернокислого раствора (2 N) висмутом в редуторе Джонса.

Фильтрат после купферона выпаривают до небольшого объема и после прибавления HNO_3 доводят до паров SO_3 для разрушения купферона. В прозрачном фильтрате осаждают алюминий, а затем марганец прибавлением надсернокислого аммония в сильноаммиачный раствор при нагревании. Осадок перекиси марганца отфильтровывают, затем растворяют в горячей HCl и снова осаждают, отфильтровывают, хорошо промывают и растворяют в HCl с 1—2 каплями H_2O_2 . Раствор кипятят до удаления H_2O_2 , после чего марганец осаждают двузамещенным фосфатом аммония по методу, описанному Гиллебрандом и др. [5].

В случае цинково-железистых шпинелей, в состав которых входят хром и большие количества марганца, анализ ведется следующим образом.

Навеску шпинели растворяют в H_2SO_4 и $HClO_4$, как было указано выше. При растворении необходимо следить за тем, чтобы $HClO_4$ не улетучилась полностью, так как в отсутствие последней шестивалентный хром восстанавливается до трехвалентного и создаются условия, при которых удаление хрома в виде хлористого хромилла не может быть осуществлено.

После полного растворения навески шпинели удаляют хром в виде хлористого хромилла, вводя небольшими порциями (0,15—0,20 г) $NaCl$ в количестве 1—2 г в нагретый до выделения паров хлорной кислоты раствор. Этого количества реактива достаточно для удаления почти всего хрома. Остающиеся незначительные количества хрома осаждаются частично вместе с полуторными окислами, где он учитывается в дальнейшем ходе анализа, а прошедший в фильтрат — не оказывает влияния на точность определения остальных элементов.

Раствор фильтруют, прозрачный фильтрат нейтрализуют раствором соды и, подготовив раствор соответствующим образом, осаждают сероводородом цинк. В тех случаях, когда в образце содержится 30—40% Zn , прокаленный осадок ZnS растворяют в HCl , нейтрализуют содой и, прибавив требуемое количество монохлороуксусной кислоты и уксуснокислого натра, осаждают сероводородом цинк еще раз. По поводу определения цинка Гиллебранд говорит следующее: «В обычном ходе анализа горных пород, содержащих небольшие количества цинка, большая часть его пройдет через весь ход анализа и останется в последнем фильтрате, особенно если все осаждения проводятся двукратно. Незначительная часть цинка перейдет, однако, в осадок от аммиака и будет принята за алюминий, другая малая часть присоединится к фосфатному осадку и будет принята за магний. При больших количествах цинка эта ошибка, конечно, еще увеличится» [5]. Принимая во внимание все сказанное выше, определение цинка следует производить осаждением его сероводородом в начальной стадии хода анализа.

Определение цинка. Метод выделения цинка сероводородом из слабого минеральнокислого раствора в присутствии сернокислого или хлористого аммония имеет тот недостаток, что освобождающаяся при переходе цинка в сульфид минеральная кислота мешает количественному выделению цинка.

На основании исследований Э. А. Остроумова, для создания подходящей среды при выделении цинка сероводородом следует употреблять буферную смесь — монохлоруксусную кислоту и ацетат натрия. Вредное влияние минеральной кислоты устраняется присутствующим в растворе ацетатом натрия:



Ввиду сравнительно слабой диссоциации уксусной кислоты концентрация ионов как CH_3COO^- , так и H^+ будет понижена. Тем самым понизится и вероятность обратной реакции их с ионами натрия и хлора, ведущей к образованию CH_3COONa и HCl . В данном случае равновесие сдвигается в сторону малодиссоциированного вещества. Для выделения цинка сероводородом более всего подходит среда с величиной рН 2,6—2,7. Для получения буферной смеси готовят два раствора: 1) 2 *N* монохлоруксусной кислоты, растворяя 190 г кристаллической CH_2ClCOOH в дистиллированной воде и доводя объем до 1 л и 2) 1 *N* раствор уксуснокислого натрия, содержащий 136 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 1 л.

Испытуемый раствор нейтрализуют 2 *N* раствором соды до исчезновения мути, которую уничтожают прибавлением 10 мл раствора монохлоруксусной кислоты, после чего раствор взбалтывают. В совершенно прозрачный раствор прибавляют 10 мл раствора уксуснокислого натрия и затем горячей воды до общего объема 150 мл. Раствор нагревают и пропускают сероводород. После отстаивания осадок сернистого цинка отфильтровывают и промывают промывной жидкостью, которую готовят следующим образом: 10 мл раствора монохлоруксусной кислоты и 10 мл уксуснокислого натрия разбавляют водой до 150 мл и насыщают сероводородом. После 4—5-кратного промывания осадок сернистого цинка промывают 4%-ной уксусной кислотой, насыщенной сероводородом. Затем осадок с фильтром осторожно озоляют в фарфоровом тигле и прокаливают. Окончательное определение цинка производится осаждением его антраниловокислым натрием и взвешиванием в виде антранилата. Для этого полученную после прокаливания окись цинка растворяют в HCl с прибавлением 2—3 капель бромсоляной кислоты (для окисления оставшегося сульфида цинка), раствор упаривают досуха на водяной бане, разбавляют водой, вновь упаривают, затем смачивают каплей разбавленной HCl , разбавляют небольшим количеством воды, переносят из тигля в стакан; если нужно, фильтруют и затем, после нейтрализации содой, осаждают цинк антраниловокислым натрием. Осаждение можно производить в присутствии щелочноземельных металлов. Раствор при осаждении цинка антраниловокислым натрием должен быть нейтральным или слабоуксуснокислым и не должен содержать никаких металлов, кроме щелочных и щелочноземельных. Раствор не должен содержать уксуснокислого аммония, так как в его присутствии получаются пониженные результаты. Кислый раствор, упаренный до 30—40 мл, нейтрализуют на холоду раствором соды до мути, которую при помешивании уничтожают, прибавляя несколько капель 3%-ной уксусной кислоты. Раствор разбавляют водой (примерно на каждые 0,1 г цинка 150—200 мл воды). Реактив должен быть прибавлен в избытке (на 0,1 г цинка достаточно 25—30 мл реактива). Антраниловокислый натрий прибавляют по каплям из капельной воронки при энергичном перемешивании жидкости. Вскоре начинает выделяться шелковистый белый осадок антранилата цинка.

По окончании прибавления реактива перемешивают еще 3—5 мин. и оставляют для отстаивания на 20 мин. Затем осадок отфильтровывают через взвешенный стеклянный тигель. Частицы, приставшие к стенкам стакана, смывают раствором осадителя, разбавленным в 15—20 раз, который служит также и промывной жидкостью. Последние следы осад-

ка со стенок стакана смывают спиртом при помощи палочки с каучуковым наконечником. Осадок в тигле промывают 2—3 раза спиртом для удаления антраниловокислого натрия, употреблявшегося при промывании. Тигель с осадком сушат около 35 мин. при 105—110° до постоянного веса и взвешивают.

Метод определения цинка в виде антранилата удобен тем, что осаждение, промывание и высушивание осадка проходит очень быстро, тогда как определение его в виде $ZnSO_4$ требует неоднократного осторожного прокаливания для получения осадка с постоянным весом. Множитель для пересчета $ZnSO_4$ на ZnO равен 0,5040, а для пересчета антраниловокислого цинка $Zn(C_7H_6O_2)_2$ на ZnO — 0,2411, что также является преимуществом. Метод определения цинка с *o*-оксихинолином не достаточно точен благодаря присутствию кристаллизационной воды в оксинах. Из двух молекул кристаллизационной воды этого соединения $1/2$ молекулы удаляется при 100°, а оставшая вода — при 130°; поэтому высушивание при 100° дает повышенные результаты.

Соединенные фильтраты от ZnS выпаривают и, прибавляя H_2SO_4 и HNO_3 , разрушают монохлороексусную кислоту. Из прозрачного раствора осаждают железо и алюминий (частично марганец) аммиаком. Осадок отфильтровывают, промывают, растворяют в HCl и вторично осаждают железо и алюминий аммиаком. В фильтрате осаждают кальций щавелевокислым аммонием. Осадок отфильтровывают и в фильтрате осаждают магний, как обычно, двузамещенным фосфатом аммония. В случае больших количеств марганца выделяют его перед осаждением кальция в аммиачном растворе, прибавляя надсернокислый аммоний, с последующим определением марганца в виде пирофосфата. До 0,2—0,3% Mn определяют колориметрически из осадка магния.

Хром определяют или из отдельной навески по методу, описанному Гиллебрандом [5], или после определения закиси железа в запаянных трубках. Определение небольших количеств алюминия производится из отдельной навески ртутнокатодным методом. Определение NiO производится также из отдельной навески осаждением диметилглиоксимом или же, за неимением достаточного количества материала, в фильтрате после осаждения магния. В последнем случае цифра NiO получается несколько заниженной.

Определение марганца. Относительно применения пиридина в качестве осадителя в аналитической химии существует ряд литературных указаний. Так, Г. Лендель, Дж. Гофман, Г. Брайт [6] указывают на возможность применения пиридина в качестве реактива для отделения алюминия и других трехвалентных элементов от двухвалентных.

Пиридин относится к числу органических осадителей, которые образуют комплексные соединения с определяемым элементом. В данном случае, при отделении трехвалентных элементов от двухвалентных при помощи пиридина, получается два рода комплексных соединений: трехвалентные элементы выпадают в осадок, тогда как двухвалентные элементы образуют растворимые комплексы при данном рН раствора. Таким образом происходит количественное отделение Al , Fe и Cr от Mn , Ni , Ca , Mg . Отделение ведется согласно методике, предложенной Э. А. Остроумовым.

Если раствор содержит много сернокислых солей, то полуторные окислы и марганец осаждают аммиаком с прибавлением надсернокислого аммония. Осадок отфильтровывают, промывают 2—3 раза 2%-ным раствором NH_4NO_3 , содержащим несколько капель аммиака, переносят фильтр с осадком в стакан, в котором производилось осаждение, и разрывают фильтр на мелкие части. Растворяют осадок прибавлением 5 мл HCl (уд. в. 1,19). После полного разложения осадка раствор разбавляют

водой до 200—250 мл и повторяют осаждение. Осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в 5—10 мл HCl. Раствор, доведенный до 200 мл, нагревают до кипения и, прибавив 2—3 капли индикатора метилрот, производят осаждение полуторных окислов 10%-ным раствором пиридина, прибавляя его по каплям, при постоянном помешивании до перехода окраски индикатора в желтый цвет, после чего добавляют некоторый избыток пиридина (10—15 мл). Раствору дают вскипеть и затем переносят его на водяную баню для полной коагуляции осадка. Отфильтровывают выпавший осадок, промывая его на фильтре горячим 2%-ным раствором NH_4NO_3 , содержащим несколько капель пиридина, до полного исчезновения ионов хлора в промывных водах. В соединенных фильтрах осаждается Mn в виде пирофосфата. Присутствующий в растворе пиридин не мешает осаждению.

Определение алюминия. Как известно из литературы [5], методом электролиза с ртутным катодом можно количественно выделить из слабосернокислого раствора Fe, Cr, Ni, Co и другие элементы и отделить их от Al, Ti, V, Ca, Mg и др. Анализ с применением ртутного катода по методу П. А. Волкова ведется следующим образом. К слабосернокислому раствору объемом 150 мл прибавляют по каплям H_2O_2 для восстановления CrO_3 в Cr_2O_3 , усредняют аммиаком до появления не исчезающих хлопьев R_2O_3 , которые растворяют, прибавляя 10—12 мл 10%-ной H_2SO_4 (по объему). Полученный 1%-ный сернокислый раствор переводят в сосуд для электролиза с ртутным катодом и наливают 200—250 г ртути. Соединяют отрицательный полюс источника постоянного тока напряжением 10—30 в с ртутью и положительный полюс — с платиновой проволокой, опущенной на 1—1,5 см в раствор. Анодом служит не платиновая спираль или диск, как это рекомендуется большей частью в литературе, а просто платиновая проволока, диаметром 1 мм, опущенная в раствор (точечный анод). Преимущество такого анода перед спиральным заключается в том, что около него в меньшей степени идет окисление, что особенно сказывается на поведении марганца, который при электролизе с точечным анодом почти нацело уходит из раствора в ртуть, тогда как, по литературным данным, с платиновой спиралью марганец остается в растворе.

Если же применить анодную диафрагму в виде пористого стеклянного фильтра, подвешенного на анодную платиновую проволоку, то окисление марганца уменьшается до нуля и его можно количественно выделить из раствора в ртуть даже при содержании 0,2—0,3 г MnO в растворе. Электролиз ведут при силе тока 2—4 а (при большей силе тока раствор разогревается до кипения) до полного удаления Cr, Fe, Ni, Co и главной части Mn из раствора (проба на Fe с роданистым аммонием, с окислителем). Обычно электролиз при силе тока 3—4 а заканчивается через 3—4 часа. При более слабой силе тока (1 а) электролиз идет дольше.

После окончания электролиза из сосуда, не прерывая тока, сливают ртуть. Затем сливают раствор и, если он слегка мутный, его фильтруют. Раствор после электролиза содержит Al, Ti, V, Ca и Mg. Содержание же Cr, Fe, Ni и Co при ведении электролиза в течение 3—4 час. обычно не превышает 0,1 мг; содержание марганца в растворе большей частью не превышает 0,3—0,5 мг. Определение этих элементов производится по обычной схеме: из раствора, объем которого должен быть 200—250 мл, в первую очередь осаждают аммиаком Al, Fe, V. К раствору добавляют 10—15 мл HCl и 2—3 капли индикатора метилрот; раствор нагревают до кипения, осторожно нейтрализуют аммиаком до ясного

желтого цвета, доводят до кипения и кипятят одну минуту. Осадок отфильтровывают, промывают 3—4 раза горячим 2%-ным раствором NH_4Cl или NH_4NO_3 . Фильтр с влажным осадком переносят в стакан, в котором производилось осаждение, приливают 10—12 мл HCl (уд. в. 1,19), разрыхляют фильтр стеклянной палочкой, разбавляют водой до 150 мл, нагревают и снова производят осаждение аммиаком. В прокаленном осадке определяют титан и ванадий колориметрически. Объединенные фильтраты слегка подкисляют, выпаривают до 100 мл и проверяют на полноту выделения алюминия. В растворе после проверки на алюминий определяют кальций и магний, как было указано выше. В прокаленном и взвешенном осадке пирофосфата магния определяют марганец колориметрически и вносят поправку в найденное содержание магния.

Определение закиси железа. Разложение навески для определения закиси железа производится серной кислотой в запаянных трубках при нагревании до 250° . Метод разложения горных пород серной кислотой под давлением для определения в них закиси железа известен очень давно и описание его дано В. Ф. Гиллебрандом и Н. В. Лазаревым [1]. Принимая во внимание некоторые замечания Н. В. Лазарева, мы вели определение закиси железа следующим образом: навеску тонкоизмельченного минерала берут в весовой стаканчик высотой 10—15 мм и диаметром 15 мм и помещают в стеклянную пробирку длиной 300 мм при внутреннем диаметре 17—20 мм. Затем, на расстоянии 20—25 см от дна пробирки делают перетяжку диаметром 3—4 мм и после охлаждения пускают в трубку в течение 2—3 мин. ток CO_2 . Наливают в пробирку 20—25 мл H_2SO_4 (1 : 2) и продолжают пропускать CO_2 еще в течение 2—3 мин., держа стеклянную трубку, через которую подводится CO_2 , на расстоянии, примерно, 5 мм от уровня жидкости. После этого поднимают трубку, подводящую CO_2 , за перетяжку и, не прерывая тока CO_2 , запаивают трубку на горелке Теклю.

Серная кислота, употребляемая для растворения, готовится следующим образом: 100 мл H_2SO_4 , не содержащей органических веществ, прибавляют к 200 мл воды, помещенных в эрленмейеровскую колбу, и отмечают на колбе уровень жидкости. Затем прибавляют еще 100 мл воды и кипятят содержимое колбы при пропускании тока CO_2 до тех пор, пока уровень жидкости не достигнет отметки. Жидкость охлаждают, не прерывая тока CO_2 , и переносят в мерную колбу с притертой стеклянной пробкой.

Запаянную трубку помещают в автоклав, предварительно налитый до половины водой, закрывают последний и нагревают до 250° . После 5—6-часового нагревания автоклав охлаждают, вынимают трубку и, если разложение не закончено, тщательно перемешивают содержимое трубки, энергично встряхивая ее, и снова помещают в автоклав, заливают водой и нагревают до полного разложения. Затем трубку вынимают, вскрывают, выливают содержимое в эрленмейеровскую колбу емкостью 500—750 мл, тщательно ополаскивая внутреннюю поверхность трубки, прибавляют 200 мл воды и титруют KMnO_4 до изменения окраски раствора.

Определение хрома. После определения закиси железа к раствору прибавляют 20—25 мл 0,5%-ного водного раствора AgNO_3 и 3—5 г надсернистого аммония, нагревают раствор до кипения и кипятят в течение 10 мин. Затем к раствору прибавляют по каплям HCl (1 : 1) для разрушения KMnO_4 , кипятят 10 мин., охлаждают до комнатной температуры и определяют хром, прибавляя в избытке титрованный раствор соли Мора и оттитровывая избыток ее перманганатом до изменения окраски раствора.

Анализ шпинелей, содержащих в своем составе из трехвалентных элементов главным образом алюминий, ведут следующим образом. Не более 0,5 г шпинели сплавляют с $K_2S_2O_7$ или $Na_2S_2O_7$ до тех пор, пока расплав не станет совершенно прозрачным. По охлаждении плав переносят в стакан, приливают 5—10 мл концентрированной H_2SO_4 и 10—15 мл воды и нагревают до полного растворения. Затем раствор упаривают до появления паров SO_3 ; выделившиеся незначительные количества SiO_2 отфильтровывают, фильтр с осадком сжигают, прокаливают SiO_2 , взвешивают и отгоняют ее с HF , после чего тигель снова взвешивают. Небольшой остаток сплавляют вновь с $K_2S_2O_7$, растворяют в воде с несколькими каплями H_2SO_4 и прозрачный раствор присоединяют к основному фильтрату. Из сернокислого фильтрата осаждают аммиаком, как обычно, полуторные окислы, которые затем еще 2 раза переосаждают. Осадок подсушивают, прокаливают и взвешивают. Для большей точности определения полуторных окислов прокаленный осадок переносят в стакан, приливают 10%-ную HCl и нагревают, примерно, в течение 1—2 час. Затем осаждают аммиаком гидраты полуторных окислов, отфильтровывают осадок, прокаливают и взвешивают. Из соединенных фильтратов осаждают кальций и магний, как в обычном анализе силикатов.

Определение FeO производится методом разложения навески в запаянных трубках в автоклаве под давлением, при 250° .

При выделении чистых минералов шпинелей как из технических пород (шлаков, огнеупоров), так и из природных образований химическими методами (применение кислот и других реактивов) следует учитывать характер и свойства той горной или технической породы, из которой минерал извлекается, и в зависимости от этого выбрать тот или иной метод выделения шпинели, сопровождая его постоянным контролем под микроскопом.

Обыкновенно для удаления силикатной части измельченный материал, содержащий шпинель, обрабатывается 2—3 раза при слабом нагревании HF (1 : 2), после чего следует обработка его 10—15%-ной HCl при нагревании. Промытый остаток нагревают на водяной бане с 10—15%-ным раствором соды для удаления осевшей аморфной SiO_2 . Тяжелый осадок шпинели промывают несколько раз горячей водой декантацией для очистки его от содового раствора и для удаления незначительных количеств оставшегося силиката.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Лазарев. Хромиты СССР. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940, стр. 355—362. Заводск. лаборатория, 9, 152 (1940).
2. П. А. Волков. Сборник, посвященный 70-летию акад. Д. С. Белянкина. М., Изд-во АН СССР, 1946, стр. 615—621.
3. Э. А. Остроумов. Заводск. лаборатория, 6, 1058 (1937).
4. Э. А. Остроумов. Новые методы химического анализа с применением органических оснований. М., Госгеолгиздат, 1952, стр. 21—28.
5. В. Ф. Гиллебранд и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. Л., Госхимиздат, 1957.
6. Г. Лендель, Дж. Гофман, Г. Брайт. Анализ черных металлов. М., Госхимтехиздат, 1934, стр. 438, 907.

Т. А. БУРОВА

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПИРОХЛОРА

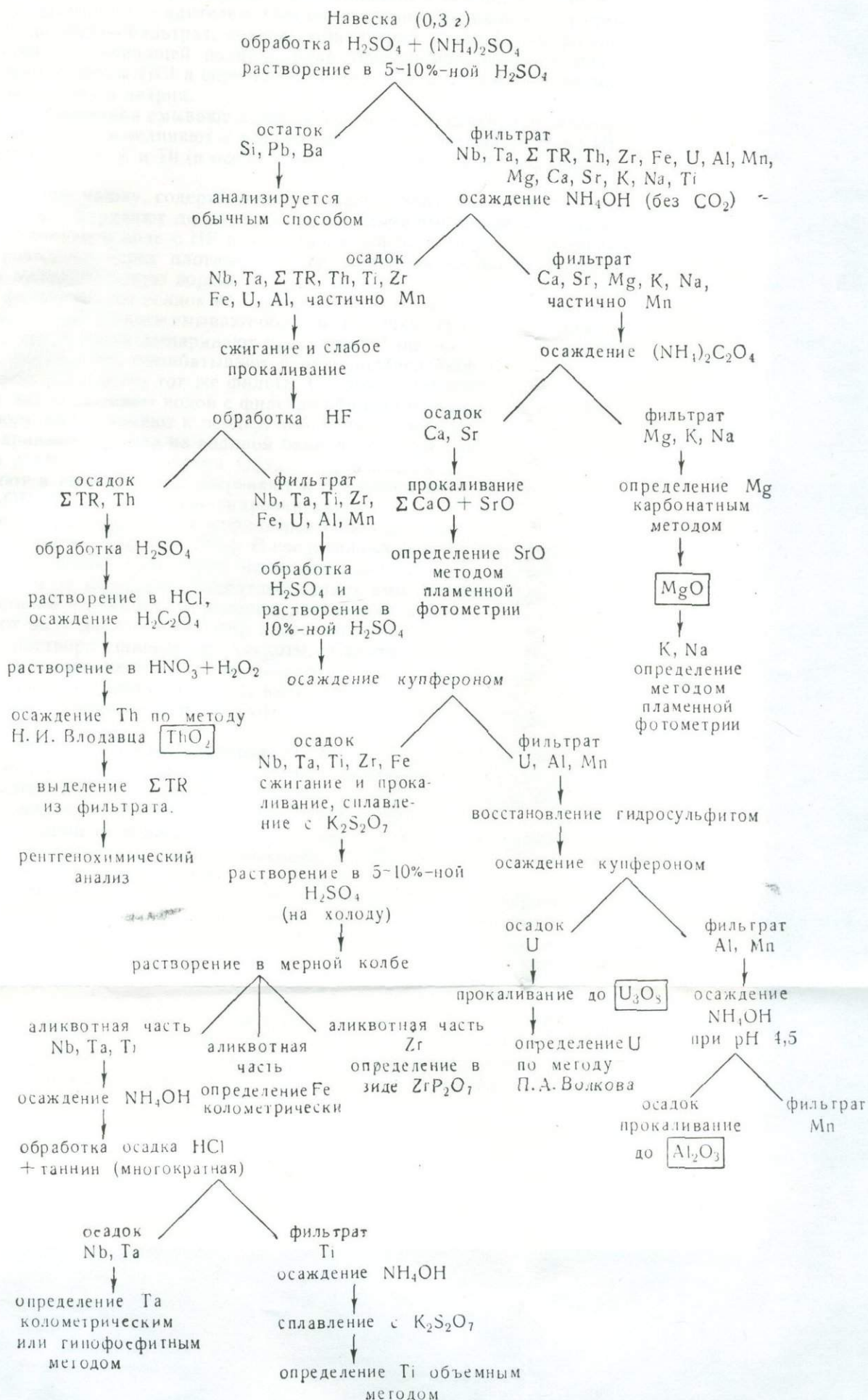
Основная задача при анализе любого минерала состоит в выборе такого способа разложения, при котором по возможности все составляющие компоненты переходят в раствор, что позволяет сделать анализ из одной навески (см. схему — приложение 2).

Трудность анализа пирохлора — сложного ниобата — связана со склонностью к гидролизу составляющих его элементов. Лучшим способом разложения является обработка навески минерала серной кислотой с серноокислым аммонием и затем растворение на холоду серноокислой массы в 5—10%-ной H_2SO_4 . Переведя навеску минерала в раствор и отфильтровав нерастворимый остаток, в состав которого может входить SiO_2 , $PbSO_4$ и $BaSO_4$, фильтрат обрабатывают аммиаком. В осадке: Ti, Nb, Ta, Fe, Zr, Al, сумма р. з. э., Th и U; в растворе остаются Ca, Mg, K и Na. Марганец распределяется между раствором и осадком и учитывается при осаждении кальция и магния и расшифровке осадка от аммиака*. Определение H_2O^{\pm} и F ведутся из отдельных навесок. Навеска после определения влаги и потери при прокаливании используется для проверки ряда компонентов.

Ход анализа пирохлора. Не больше 0,3 г минерала в платиновой чашке смачивают водой; добавляют 10-ти кратное количество концентрированной H_2SO_4 и 10-ти кратное количество твердой соли $(NH_4)_2SO_4$. Чашку накрывают стеклом и ставят на плитку, прикрытую асбестом, а затем нагревают без асбеста до появления густых белых паров SO_3 . После охлаждения серноокислую массу растворяют в охлажденной 5—10%-ной H_2SO_4 . Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают 5%-ной H_2SO_4 , сжигают, прокалывают. В нем определяют SiO_2 , Pb, Ba обычными методами. Полученный прозрачный фильтрат дважды обрабатывают аммиаком. В осадке — р. з. э., Th, Nb, Ta, Ti, Al, Zr, Fe, U; в фильтрате Ca, Mg, K, Na, Sr. Кальций и стронций осаждают щавелевокислым аммонием; осадок отфильтровывают, сжигают, прокалывают и взвешивают. В осадке кальция стронций определяют на пламенном фотометре или же после перевода в азотнокислые соли стронций отделяют от кальция ацетоном [1]. В щавелевокислом фильтрате от кальция и стронция разрушают щавелевокислые соли и магний определяют карбонатным методом [2]: готовят реактив, состоящий из 18 мл аммиака, 75 мл воды и 95 мл 95%-ного спирта, насыщают углекислым аммонием. Остаток растворяют в 50 мл воды, добавляют 50 мл приготовленного раствора и столько же 95%-ного спирта. Раствор перемешивают 5 мин. и

* Подробное описание определений каждого элемента будет дано в ходе анализа.

СХЕМА АНАЛИЗА СЛОЖНЫХ ТАНТАЛОНИОБАТОВ
(НА ПРИМЕРЕ ПИРОХЛОРА)



оставляют стоять некоторое время; образовавшийся осадок отфильтровывают и промывают осадителем. Осадок высушивают, сжигают и прокаливают до MgO . Фильтрат, содержащий натрий и калий, осторожно выпаривают на некипящей водяной бане. Аммонийные соли удаляют, остаток растворяют в HCl и определяют методом пламенной фотометрии содержание калия и натрия.

Осадок от аммиака смывают в чашку, где велось разложение, фильтр сжигают и золу присоединяют к осадку. Осадок обрабатывают 10 мл HF для отделения р. з. э. и Th (в осадке) от Nb , Ta , Ti , Fe , Zr , Al и U (в растворе).

Платиновую чашку, содержащую фториды, ставят на водяную баню и содержимое упаривают до влажных солей. Влажные фториды охлаждают, растворяют в воде с HF и нерастворимый остаток р. з. э. и тория отфильтровывают через плотный фильтр, применяя запарафинированную или полиэтиленовую воронку.

При фильтровании осадок не переносят на фильтр, а промывают декантацией 4—5 раз, затем смывают обратно в чашку; туда же добавляют 5—10 мл HF и опять выпаривают на водяной бане до влажных солей. Остаток охлаждают, обрабатывают водой, подкисленной HF , и осадок отфильтровывают через тот же фильтр. Осадок промывают декантацией 4—5 раз, затем смывают водой с фильтра обратно в чашку; фильтр сжигают и золу присоединяют к осадку, добавляют 5 мл H_2SO_4 (1:1) и раствор упаривают сначала на водяной бане, а затем на плитке до окончательного удаления ионов фтора. Осадок серноокислых солей р. з. э. и Th растворяют в HCl . Раствор нагревают и осаждают р. з. э. и Th раствором NH_4OH (без CO_2) в виде гидроокисей.

После охлаждения осадок отфильтровывают, растворяют в HCl и пересаждают аммиаком (без CO_2). В соединенных фильтрах проверяют присутствие кальция (возможно, некоторое количество его адсорбировалось осадком от аммиака). Гидратный осадок вместе с фильтром помещают в стакан, где велось осаждение, растворяют в 2—3 мл HCl (1:1), добавляют воду до 50 мл; раствор нагревают и добавляют 50 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты. Стакан ставят на несколько часов в теплое место. Осадок фильтруют на следующий день через плотный фильтр, промывают 1%-ным раствором щавелевой кислоты, сжигают и прокаливают в муфеле при 700—800° до постоянного веса.

В полученном осадке определяют торий танниновым методом Н. И. Влодавца [3]. Таннин количественно осаждает торий из 0,005 N азотнокислого или солянокислого раствора, в котором должно быть не менее 1 г таннина и не более 1 г аммонийных солей на 100 мл. В прогивном случае торий не осаждается полностью. Сульфат-ионы должны совершенно отсутствовать: даже небольшие количества SO_4^{2-} резко снижают полноту осаждения тория.

Из фильтрата, после отделения Th , р. з. э. выделяют аммиаком или щавелевой кислотой (в последнем случае некоторое количество р. з. э. остается в растворе, поэтому рекомендуется фильтрат выпарить, разрушить щавелевую кислоту и дополнительно выделить оставшиеся р. з. э.). Выделенную сумму р. з. э. передают на рентгеноспектральный анализ.

Фильтрат от р. з. э. и Th после разрушения щавелевой кислоты H_2SO_4 и HNO_3 присоединяют к раствору, содержащему Nb , Ta , Ti , Fe и т. д., в котором фтористые соли упариванием с H_2SO_4 были переведены в серноокислые. Серноокислый раствор (10%-ный по объему H_2SO_4) обрабаты-

вают на холоду водным 6%-ным раствором купферона. В осадок переходят Ti, Nb, Ta, Zr, Fe; в растворе остаются Al, U и Mn, если он присутствует. Осадок фильтруют (с отсосом), промывают 10%-ной HCl, содержащей 1—2 мл раствора купферона, сжигают в платиновом тигле, прокалывают в муфеле до постоянного веса. Взвешенный осадок сплавляют с $K_2S_2O_7$, плав охлаждают и растворяют в холодной 5%-ной H_2SO_4 ; при наличии гидролиза добавляют перекись водорода, которая затем удаляется выпариванием раствора до паров SO_3 . Полученную густую сернокислую массу охлаждают и осторожно при помешивании растворяют в охлажденной 5—10%-ной H_2SO_4 . В этих условиях получается прозрачный раствор, который переносят в мерную колбу емкостью 100 или 250 мл. Из мерной колбы берут аликвотные части (смотря по ожидаемому содержанию) для определения Fe, Zr, Nb, Ta и Ti (титан определяют в аликвотной части после отделения Nb и Ta; если титана мало, то берется аликвотная часть на колориметрическое определение одного титана).

Цирконий определяют фосфатным методом с последующим сплавлением фосфатного осадка, после взвешивания, с содой и выщелачивания фосфата водой. Полученный углекислый осадок циркония растворяют в HCl и затем Zr осаждают из раствора аммиаком. Ниобий и тантал определяют танниновым методом. Определение производится следующим образом: из аликвотной части раствора осаждают аммиаком Nb, Ta совместно с Ti, Zr и Fe, слегка промывают 2%-ным раствором NH_4NO_3 , затем осадок гидроокисей вместе с фильтром переносят в стакан, где велось осаждение; гидраты растворяют в 5—10 мл концентрированной HCl и раствор вместе с фильтром заливают 200 мл солянокислого раствора таннина (5 мл HCl, уд. в. 1,19+0,5 г таннина в 100 мл H_2O), и осторожно кипятят 30 мин. Затем, по охлаждению, осадок фильтруют (с отсосом), промывают реактивом, разбавленным водой в 2—3 раза, и возвращают в стакан; операцию растворения и осаждения повторяют. Переосажденный осадок сжигают в кварцевом тигле или чашке, прокалывают, сплавляют с $K_2S_2O_7$. Плав по охлаждению растворяют в 5%-ной H_2SO_4 с перекисью водорода. Визуально колориметрически определяют оставшееся количество титана. Сернокислый раствор упаривают до паров SO_3 . Сернокислую массу охлаждают, растворяют в HCl, Nb и Ta осаждают аммиаком. Дальнейшее отделение производят по предыдущему, уменьшая объем раствора таннина до 100 мл. Таким образом, танниновую обработку приходится проводить не меньше 5—6 раз*. В полученном осадке, содержащем сумму ниобия и тантала, колориметрически определяют оставшийся титан, а затем, если содержание его не превышает 0,1—0,2 мг, определяют колориметрически тантал (если его не больше 3%) на электрофотоколориметре или визуально по реакции с пирогаллолом [5]. Если же тантала больше 3%, то разделение ниобия и тантала производят гипофосфитным методом [7], основанным на том, что фосфорноватистая кислота в щавелевокислом растворе, содержащем минеральную кислоту, осаждает только тантал, тогда как ниобий остается в растворе.

Определение ведут следующим образом.

Выделенную сумму пятиокисей ниобия и тантала сплавляют с $K_2S_2O_7$; плав растворяют в 50 мл 4%-ного раствора щавелевокислого аммония.

* Некоторые авторы, описывая танниновый метод [6], указывают, что после двукратной обработки титан почти полностью отделяется от ниобия и тантала. В нашей многолетней практике этого не наблюдалось.

Раствор разбавляют водой до 100 мл, добавляют 1,5 г NH_4Cl , 4 г гипофосфита натрия, после чего нагревают до кипения и приливают при помешивании 30 мл HCl (уд. в. 1,19). Если содержание тантала не ниже 10 мг, немедленно происходит помутнение раствора и коагуляция осадка. При малом содержании тантала (1—2 мг) осадок появляется спустя некоторое время после кипячения раствора в течение нескольких минут. Длительного кипячения и долгого стояния раствора следует избегать, чтобы не произошло частичного окисления фосфорноватистой кислоты в фосфористую; последняя вызывает загрязнение осадка ниобием. После коагуляции осадок тантала отфильтровывают, промывают горячей водой и переносят обратно в стакан, где велось осаждение, растворяют в щавелевой кислоте и затем добавляют гипофосфит натрия по предыдущему. После двукратной обработки осадок тантала растворяют в 6%-ной щавелевой кислоте. К раствору добавляют 10—20 мл 2%-ного водного раствора таннина, нагревают и затем по каплям добавляют аммиак, до появления желтого таннинового осадка тантала, и 3—4 г NH_4Cl ; раствор с осадком кипятят, осадок после отстаивания отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором NH_4Cl , сжигают в фарфоровом или кварцевом тигле, прокаливают в муфеле и взвешивают в виде Ta_2O_5 . Ниобий определяют по разности или же следующим образом: к объединенным фильтрам, после осаждения тантала, добавляют 10—20 мл 2%-ного раствора таннина и аммиак до появления оранжевого осадка ниобия, который отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором NH_4Cl , сжигают, прокаливают и взвешивают в виде Nb_2O_5 . В осадке Ta_2O_5 проверяют присутствие Nb_2O_5 , а в осадке Nb_2O_5 — присутствие Ta_2O_5 колориметрически пирогалловым методом.

В объединенных танниновых фильтрах после отделения земельной кислот титан вместе с железом и цирконием осаждают купфероном. Купфероновый осадок сжигают, прокаливают и сплавляют с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Плав растворяют в 5%-ной H_2SO_4 и титан определяют объемным методом после восстановления на кадмиевом редуторе.

Пирохлоры обычно содержат не больше 5% железа, поэтому во взятой аликвотной части железо определяют колориметрически, по реакции с сульфосалициловой кислотой. Определение ведут на электрофотоколориметре.

Уран определяют в кислом купфероновом фильтрате с добавлением гидросульфита для восстановления урана до четырехвалентного. Полученный осадок отфильтровывают, промывают 10%-ной HCl , содержащей небольшое количество купферона и гидросульфита, сжигают и прокаливают. Полученную закись-окись урана растворяют в хлорной кислоте; дальнейшее определение производят по методу П. А. Волкова [4].

В фильтрате после определения урана определяют алюминий: не разрушая купферона, в раствор добавляют 5 г ацетата натрия и аммиак до рН 4,5. Осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным NH_4Cl , содержащим несколько миллилитров раствора купферона, сжигают в платиновом тигле, прокаливают при 1000° до постоянного веса и взвешивают в виде Al_2O_3 .

Предложенный метод анализа пирохлора позволяет провести почти полный анализ из одной навески, что ускоряет работу и является ценным при использовании ограниченного количества анализируемого материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Гумилович. Бюлл. ВИМС, № 3, 21 (1956).
2. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу. Л., Госхимиздат, 1957, стр. 655.
3. Н. И. Влодавец. Ж. аналит. химии, **14**, 202 (1959).
4. А. И. Пономарев. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, т. I, (изд. второе) (в печати).
5. Анализ минерального сырья, 1956, стр. 665, 694.
6. Л. С. Бородин, И. И. Назаренко. Геохимия, № 4, 278 (1957).
7. Т. А. Булова, И. П. Алимарин. Ж. прикл. химии, **10**, 232 (1945).

З. В. ВАСИЛЬЕВА

**ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ
ДЛЯ АНАЛИЗА АПАТИТОВ**

Апатит — минерал, широко распространенный в природе, по своему химическому составу отвечает формуле $Ca_{10}P_6O_{24}F_2$ и содержит 55% CaO, 42,3% P_2O_5 и 3,8% F. В апатитах известны многочисленные изоморфные замещения как в катионной, так и анионной части. Часто существенную роль в апатитах играют такие элементы, как TR, Mn, Sr, Na, S, Si, CO_2 , Cl, OH и др. Поэтому апатит является довольно сложным объектом для аналитика.

В настоящее время анализы апатитов выполняются по одной из существующих схем: фтористоводородной, азотнокислотной и сернокислотной, получивших свое название от способа разложения навески. Все они в значительной степени были дополнены и доработаны М. И. Волковой. Перечисленные схемы анализа апатитов длительны, сложны и трудоемки; по фтористоводородной схеме, когда в осадок выделяются Ca, Sr и TR, а в фильтрате определяются фосфор и M_2O_3 , требуется применение парафинированной посуды. В других схемах, в первую очередь, выделяется фосфор при помощи молибдата аммония, что усложняет дальнейший ход анализа. Результаты определения некоторых компонентов (Fe, Al и Mg) бывают ошибочными вследствие многочисленных предварительных операций.

Для изучения химического состава апатитов целесообразным оказалось применение ионообменных смол, которые за последнее время получили широкое распространение в аналитической химии.

В литературе имеется достаточное количество примеров использования различных ионитов для отдельных определений, в частности, для определения фосфора в фосфоритах [1, 2].

И. Д. Борнеман-Старынкевич в 1951 г. впервые применила метод ионного обмена для полного анализа апатитов (устное сообщение); получены вполне удовлетворительные результаты.

В качестве ионообменных сорбентов испытаны катиониты отечественного производства марок СБС и КУ-2 с сульфокислотными функциональными группами. Опыты показали, что для практического применения пригодны оба катионита, но КУ-2 по своим качествам значительно превосходит СБС. Ионизированные примеси, часто содержащиеся в катионите в значительном количестве, необходимо предварительно удалить. Обработку производили энергичным встряхиванием катионита в конической колбе последовательно с HCl (1:1) и с HCl (1:4) до полного удаления примесей. В последних порциях употребленной кислоты определяли качественное содержание Fe, Ca и Mg. Затем катионит несколько раз промывали водой и загружали в колонку, при этом нужно было следить, чтобы в колонку не попали пузырьки воздуха.

В литературе имеется подробное описание колонок различной конструкции, применяемых при работе с ионообменными смолами [3, 4]. В качестве колонки мы использовали обыкновенную бюретку емкостью 50 мл, которую на $\frac{2}{3}$ заполняли катионитом. В ниж-

ней части бюретки была положена стеклянная вата. Свободная верхняя часть бюретки служила резервуаром для исследуемого раствора. Колонка считалась окончательно подготовленной к анализу после пропускания 100 мл 3 N раствора HCl, а затем воды до нейтральной реакции по метилоранжу.

В результате исследования автором были установлены оптимальные условия, при которых происходит полное отделение P_2O_5 от катионов. При этом весьма существенное значение имеет пропускание испытуемого раствора через колонку.

Ход анализа сводится к следующему. 0,2 г апатита разлагают в 5 мл HCl в стакане емкостью 50 мл при слабом нагревании и выпаривают досуха для обезвоживания кремнекислоты. Остаток растворяют в 5—6 каплях HCl и в 10 мл горячей воды. Отфильтровывают осадок SiO_2 и фильтрат собирают в стакан емкостью 50 мл; осадок промывают горячей водой. Объем фильтрата с промывными водами не должен превышать 30 мл.

Полученный раствор пропускают через катионит со скоростью 1,5 мл/мин. При разделении катионов и анионов большую роль играет кислотность испытуемого раствора, которая не должна быть слишком высокой; в данном случае в растворе должно содержаться 1% (по объему) HCl. Опыт показал, что полное отделение P_2O_5 происходит значительно быстрее, если применить следующий прием: сначала пропускают через колонку испытуемый раствор, а когда уровень его достигает верхнего края катионита, споласкивают стенки стакана несколько раз водой и раствор пропускают через колонку. Затем также споласкивают незаполненную часть бюретки, служащую резервуаром для испытуемого раствора, после чего катионит несколько раз промывают водой до нейтральной реакции элюата по метилоранжу. Необходимо следить за тем, чтобы уровень раствора не спускался ниже верхнего края катионита. Общий объем фильтрата и всех промывных вод при этом достигает 125—150 мл. В результате этих операций фосфор полностью отделяется от катионов и переходит в раствор.

Адсорбированные катионы вымывают со смолы 2 N или 3 N HCl в стакан емкостью 400 мл. Первоначальная скорость прохождения раствора через колонку при этом должна быть 1,5 мл/мин; затем она может быть увеличена до 2,5 мл/мин. Как было установлено, для полного элюирования катионов достаточно промыть колонку 300 мл HCl указанной концентрации.

Фосфор может быть определен весовым методом однократным осаждением магниальной смесью после отделения его при помощи ионообменных смол. Осадок прокаливают до постоянного веса в фарфоровом тигле и взвешивают в виде $Mg_2P_2O_7$.

Солянокислый раствор, содержащий катионы, упаривают до 15—20 мл, разбавляют горячей водой до 100 мл. В дальнейшем поступают, как при анализе силикатов: в первую очередь выделяют осаждением аммиаком элементы группы полуторных окислов. При этом надо учесть, что р. з. э. осаждаются вместе с гидроокисями железа и алюминия, причем р. з. э. выделяются неполностью в том случае, если в растворе содержится большое количество аммонийных солей. Осадок гидроокисей Fe, Al и р. з. э. отфильтровывают из холодного раствора (так как гидроокиси р. з. э. частично растворяются в горячем растворе), промывают водой, содержащей аммиак, и переосаждают. Оба фильтрата от аммиачного осаждения соединяют вместе, упаривают до 200 мл и осаждают кальций насыщенным раствором щавелевой кислоты. При осаждении кальция рекомендуется применять щавелевую кислоту вместо щавелевокислого аммония, чтобы

соосадить оставшиеся в растворе р. з. э. Вместе с кальцием осаждаются стронций. Осадок кальция и стронция переосаждают. Для этого поступают следующим образом: отфильтрованный осадок оксалата кальция прокалывают в платиновом тигле до полного сгорания угля фильтров, переносят в стакан и растворяют в соляной кислоте; полноту осаждения р. з. э. проверяют осаждением аммиаком; если при этом выделится осадок редких земель, их отфильтровывают, переосаждают и присоединяют к основному осадку полуторных окислов и р. з. э. Опыт показал, что, как правило, р. з. э. при соблюдении всех необходимых условий количественно осаждаются с полуторными окислами. Кальций вторично осаждают и прокалывают до постоянного веса. В прокаленном осадке CaO определяют SrO, в зависимости от его количественного содержания, одним из существующих весовых методов. В наших условиях SrO количественно определялся спектральным методом или методом фотометрии пламени. В фильтрате после отделения кальция и стронция определяют магний осаждением его фосфатом аммония.

Таблица

Результаты анализа апатитов по азотнокислотной схеме и методом ионного обмена

№ образца Компоненты	1		2		3	
	азотнокислотная схема	метод ионного обмена	азотнокислотная схема	метод ионного обмена	азотнокислотная схема	метод ионного обмена
P ₂ O ₅	41,94 *	41,87	41,44 *	41,98	41,61 *	41,90
SiO ₂	Не обн.	Не обн.	0,09	0,12	0,15	0,18
SO ₃	0,08	0,08	0,12	0,12	Не обн.	Не обн.
CO ₂	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	То же	То же
CaO	52,24	52,02	55,21	54,93	54,77	54,43
SrO	1,60	1,60	0,24	0,24	Не опр.	Не опр.
MnO	2,13	2,13	0,02	0,02	0,15	0,15
MgO	Не обн.	Не обн.	0,14	0,09	0,27	0,24
TR ₂ O ₃	То же	То же	Не обн.	Не обн.	0,55	0,64
Fe ₂ O ₃	"	0,13	0,22	0,12	0,55	0,35
Al ₂ O ₃	"	0,07	0,22	0,17	0,44	0,20
K ₂ O	"	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Na ₂ O	"	То же	0,15	0,15	0,12	0,12
F	3,60	3,60	1,40	1,40	2,85	2,85
Cl	0,20	0,20	0,13	0,13	Не обн.	Не обн.
H ₂ O	Не обн.	Не обн.	1,02	1,02	0,40	0,40
Сумма	101,79	101,70	100,20	100,49	101,86	101,46
-O=F ₂	1,51	1,51	0,59	0,59	1,20	1,20
Сумма	100,28	100,19	99,61	99,90	100,66	100,26

* P₂O₅ в случае азотнокислотной схемы определяли из отдельной навески.

Осадок полуторных окислов и р. з. э. озоляют в платиновом тигле, сплавляют с кислым сернокислым калием, плав растворяют в горячей воде, подкисленной HCl, и отделяют р. з. э. от Fe₂O₃ и Al₂O₃ щавелевой кислотой. В фильтрате щавелевую кислоту разрушают нагреванием с HNO₃, осаждают сумму полуторных окислов аммиаком. Осадок прокалывают до постоянного веса, Fe₂O₃ определяют колориметрически, а Al₂O₃ — по разности.

Марганец, который частично попадает в осадок с кальцием и, главным образом, с магнием, определяют колориметрически и затем вносят соответствующие поправки в результаты определения CaO и MgO .

При большом содержании марганца в апатите (до десятых долей и целых процентов) его целесообразнее выделить надсерниокислым аммонием из слабокислого раствора перед осаждением кальция.

Применение ионообменных смол позволяет значительно упростить анализ апатита, сократить время его выполнения в 3 раза по сравнению с существующими методами. При этом из одной навески могут быть определены девять компонентов: P, Ca, Sr, Mg, Fe, Al, р. з. э., SiO_2 и Mn. При наличии достаточного количества материала марганец лучше определять из отдельной навески.

Результаты анализов трех апатитов, выполненных по азотнокислотной схеме и методом ионного обмена, приведены в таблице.

Основные преимущества метода ионного обмена следующие:

1. Простота отделения P_2O_5 , упрощение всей схемы анализа апатитов и сокращение времени выполнения анализа (в 3 раза). При этом точность определения повышается.

2. Экономия анализируемого материала, что весьма важно при анализе чистототобранного материала. Максимальная навеска не превышает 0,2 г; в случае необходимости можно уменьшить навеску до 0,1 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Helrich, W. Riemann. *Industr. and Engng. Chem., Anal. ed.*, **19**, 651 (1947).
2. В. А. Хализова, Е. П. Смирнова. *Бюл. ВИМС*, № 6, 158 (1956).
3. Р. Куниин, Р. Майерс. *Ионообменные смолы*. М., ИЛ, 1952.
4. Сб.: *Ионный обмен*. М., ИЛ, 1951

**В. И. БОГДАНОВА,
Г. Н. МУРАВИЦКАЯ, Е. Б. ХАЛЕЗОВА**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ЦИРКОНАХ**

Настоящая работа посвящена описанию методов определения р. з. э. в цирконах щелочных массивов Вишневых и Ильменских гор из различных типов пегматитов: гранитных и щелочных (миаскитовых и сиени-товых).

Рентгенохимическим методом в 100 образцах было обнаружено в среднем 0,1—0,2% иттрия. Однако по данным ряда химических анализов в этих цирконах р. з. э. не были обнаружены.

Химический метод заключался в определении р. з. э. в виде фторидов и оксалатов. Известно, что полному осаждению р. з. э. щавелевой кислотой мешают большие количества Al, Fe, Ti, Zr. По литературным данным [1], а также по данным, полученным нами на синтетических смесях (табл. 1), цирконий является наиболее мешающим элементом.

Таблица 1

Определение иттрия в искусственных смесях

Взято, г			Найдено Y ₂ O ₃ *	
ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	г	%
—	0,400	0,0010	0,00090	90
0,400	—	0,0010	0,00047	47
0,400	—	0,0010	0,00055	55

* Определяли колориметрически с арсеназо.

Вместе с тем известно, что многие соединения иттриевой группы (двойные сульфаты, карбонаты, оксалаты) из всей группы р. з. э. наиболее растворимы [2] (табл. 2).

Таблица 2

Растворимость некоторых р. з. э. в щавелевой кислоте и оксалате аммония

Элемент	Растворимость, г/л	
	в щавелевой кислоте	в щавелевокислом аммонии
La	0,00062	0,00023
Pg	0,00074	0,00026
Nd	0,00049	0,00034
Ce	0,00041	0,00042
Y	0,00100	0,00250
Yb	0,00334	0,02400

В цирконах преобладают р. з. э. иттриевой группы. Именно благодаря сочетанию двух неблагоприятных факторов (наличию больших количеств циркония, мешающих осаждению р. з. э., и преобладанию иттрия в группе р. з. э.) при анализе циркона классическим химическим методом из навесок 0,3—0,5 г р. з. э. не всегда удается обнаружить.

Для определения суммы р. з. э. в цирконах была опробована методика Зайковского [3, 4]. Она заключается в осаждении их ацетондишавелевой кислотой и последующем колориметрическом определении с арсеназо. Результаты, полученные этим методом, оказались нестабильными. Было установлено, что однократной обработкой ацетондишавелевой кислотой не удается полностью освободиться от циркония, который мешает колориметрическому определению р. з. э. Предельно допустимое количество циркония, не оказывающее влияния на колориметрирование р. з. э., равняется 50 мкг.

Интенсивность окраски 50 мкг ZrO_2 соответствует окраске 1 мкг р. з. э. С повышением содержания влияние ZrO_2 сильно увеличивается. При наличии в колориметрируемой пробе 200 мкг ZrO_2 появляется окраска, эквивалентная 10 мкг р. з. э. Если же в р. з. э. попадает 2—5 мг ZrO_2 , то в процессе колориметрирования появляется муть при добавлении сульфосалициловой кислоты.

Для более полного отделения р. з. э. от циркония в методику Зайковского было введено двойное, а при навесках циркона выше 0,150 г — тройное осаждение ацетондишавелевой кислотой.

Переосаждение проводили следующим образом: выделенные ацетондишавелевой кислотой р. з. э. растворяли в концентрированной HCl с перекисью водорода. Раствор выпаривали почти досуха, приливали 5%-ную HCl и повторяли осаждение р. з. э. точно по методике Зайковского, только без добавления кальция.

Таблица 3

Определение редкоземельных элементов различными методами *

№ образца	Классическим химическим методом	Колориметрическим методом Σ р. з. э. %	Рентгенохимическим методом Y, %
	Σ р. з. э. %		
1	Не обн.	0,38	0,15
2	То же	0,30; 0,29; 0,24	0,13
3	» »	0,18; 0,18;	0,16
4	Следы	0,30	0,17
5	Не опр.	0,33	0,12
6	То же	0,03; 0,03;	0,08
7	» »	0,19; 0,16;	0,12
8	» »	0,17	0,12
9	» »	0,38	0,22
10	0,70	1,02; 0,90;	0,55
11	Не опр.	0,15; 0,10;	0,09
12	Следы	Не опр.	0,16
13	Не обн.	То же	0,11
14	То же	« »	0,16
15	» »	0,50 **	0,51
16	» »	0,52	0,52
17	» »	Не опр.	0,08

* Анализы были выполнены Богдановой, Муравецкой, Капитоновой, Разиной, Некрасовой, Князе-вой, Буровой.

** В этом образце была определена сумма р. з. э. с применением центрифуги. (0,59%).

Благодаря этому были получены устойчивые результаты, с точностью определения 15—30% (табл. 3).

На основании проделанной работы можно сделать заключение, что классическим химическим методом не всегда удается обнаружить в цирконах из навесок 0,3—0,5 г ниже 0,5% р. з. э. Двойное и тройное пересаживание ацетондишавелевой кислотой ведет к некоторой потере р. з. э. [5]. Этим и объясняется занижение результатов по сравнению с содержанием иттрия, определенным рентгенохимическим путем.

По-видимому, наиболее рациональным методом определения суммы р. з. э. в цирконах является метод их выделения ацетондишавелевой кислотой с последующим отделением от циркония и кальция из малых объемов с центрифугированием [6].

Рентгенохимическое определение одного иттрия имеет большое значение для ориентировочной оценки количества р. з. э. в цирконах. Чувствительность определения иттрия этим методом равняется 0,02%, а ошибка — 10% определяемой величины.

Среди исследованных цирконов Вишневых и Ильменских гор часто встречались отдельные кристаллы с различно окрашенными зонами. Оказалось, что более темные зоны содержат больше иттрия, а следовательно, и больше всей группы р. з. э., небольшая примесь которых влияет на окраску природных цирконов (табл. 4).

Подмеченная закономерность, вытекающая из табл. 4, подтверждает надежность и ценность рентгенохимического метода.

Таблица 4

Определение содержания иттрия рентгенохимическим методом в образцах циркона с различно окрашенными зонами

№ образца	Y, %	
	светлая зона	темная зона
1	0,06	0,07
2	0,11	0,18
3	—	0,09
4	0,15	0,20
5	0,09	0,11
6	0,03	0,13

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Книпович, О. П. Боярышинова. Матер. ВСЕГЕИ, Геохимия, сб. 6, 3 (1947).
2. J. W. Mellor. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical Chemistry, 5, 495 (1924).
3. Ф. В. Зайковский, В. С. Башмакова. Ж. аналит. химии, 14, 50 (1952).
4. Ф. В. Зайковский, В. С. Башмакова. Бюл. ВИМС, № 7, 13 (1957).
5. Ф. В. Зайковский. Ж. аналит. химии, 15, 166 (1960).
6. Отчет Северо-Западного Геологического Управления за 1958/59 год.

В. В. ДАНИЛОВА**КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА
В ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ**

Целью настоящего исследования являлась разработка такого метода определения бора, который позволил бы в полевых условиях анализировать не только образцы, содержащие растворимые соединения бора, но и труднорастворимые боратовые минералы: турмалин, аксинит, боросиликаты и др., для разложения которых необходимо сплавление с углекислыми щелочами [1—3].

Автором предложен очень простой метод сплавления с содой в петле из платиновой проволоки. После растворения образующегося перла определение бора проводят колориметрическим методом, по известной реакции с кармином [4, 5]. Этот метод определения бора в породах и минералах позволяет геологу самому установить наличие бора. Метод прост и особенно удобен в полевых условиях при поисковых работах боратных месторождений.

Чувствительность реакции $0,025 \text{ мг } \text{B}_2\text{O}_3$ в 25 мл .

Ход определения. Образец растирают до пудры, смешивают с содой в отношении 1 : 3. Подготовленную таким образом смесь набирают накаливаемой петлей из платиновой проволоки и вносят в пламя спиртовки. Образующийся перл опускают в пробирку с каплей воды, прибавляют 2—3 капли H_2SO_4 для разложения плава и извлечения бора в раствор; затем добавляют 2 мл сернокислого раствора индикатора кармина. Через 3—5 мин. в присутствии бора появляется характерное изменение окраски индикатора из красной в синюю. Это основано на свойстве кармина образовывать комплексные соединения с бором в растворе серной кислоты. Цвет раствора кармина зависит от содержания бора: при наличии десятых долей процента бора раствор окрашен в синий, сотых долей — в фиолетово-голубой и тысячных долей — в розовато-сиреневый цвет. При качественном определении бора достаточно сравнить окраску раствора испытуемого образца с раствором индикатора кармина, чтобы судить о наличии бора в образце. Определение бора в полевых условиях можно провести полуколичественно сравнением испытуемых растворов со стандартной шкалой, содержащей определенное количество бора от 0 до $0,08 \text{ мг}$. Стандартная шкала сохраняется без изменения в течение месяца в пробирках с притертыми пробками.

Приготовление индикатора. $0,01 \text{ г}$ кармина растворяют в 200 мл концентрированной H_2SO_4 . Для ускорения растворения навеску кармина растирают стеклянной палочкой с небольшими порциями H_2SO_4 и сливают в мерную колбу, далее раствор доводят до метки серной кислотой. Индикатор лучше готовить в лабораторных условиях.

Качественному определению бора мешает марганец, а также фториды. Марганец разрушает индикатор, обесцвечивая его окраску. Для устранения мешающего его действия в пробирку с раствором образца прибавляют 1—2 кристаллика сернистой закиси железа для восстановления марганца из семивалентного до двухвалентного; фториды, в большинстве случаев содержащиеся в боратных образцах в значительно меньшем количестве, чем бор, не мешают его определению. При больших содержаниях фтора в полевых условиях невозможно определить малое количество бора. В этом случае фтор необходимо отделять отгонкой [6].

Метод качественного определения бора отличается простотой, надежностью реакции, а также несложностью оборудования и весьма малым количеством материала, необходимого для анализа (около 10 мг). Рекомендуемый метод позволяет быстро и просто определить бор от сотых долей процента до целых.

Данный метод был применен при исследовании боратных месторождений в полевых условиях и получил положительную оценку.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Казаринова-Окнина. Заводск. лаборатория, 14, 263 (1948).
2. Л. М. Кульберг. Успехи химии, 15, 605 (1946).
3. Ф. П. Зоркин. Ж. прикл. химии, 9, 8, 285 (1936).
4. T. John Hatcher, J. W. Milcox. *Analyt. Chem.*, 22, 567 (1950).
5. E. C. Owen. *Analyst*, 71, 560 (1946).
6. В. В. Данилова, Д. И. Рябчиков. Ж. аналит. химии, 5, 28 (1950).

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
<i>Ю. С. Нестерова.</i> Методы химического анализа некоторых сульфидных минералов	5
I. Методы химического анализа минералов группы блеклых руд	5
II. Методы химического анализа галенитов	27
III. Методы химического анализа сфалеритов	51
IV. Заключение	68
<i>В. М. Сендерова.</i> Методы химического анализа молибденово-вольфрамовых минералов	70
<i>В. А. Молева.</i> Химический анализ шпинелей	78
<i>Г. А. Бурова.</i> Химический анализ пирохлора	86
<i>З. В. Васильева.</i> Применение ионообменных смол для анализа апатитов	91
<i>В. И. Богданова, Г. Н. Муравицкая, Е. Б. Халезова.</i> Определение редкоземельных элементов в цирконах	95
<i>В. В. Данилова.</i> Качественное определение бора в породах и минералах в полевых условиях	98



Методы химического анализа минералов. I

Труды Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии
и геохимии
Выпуск 64

Утверждено к печати Институтом геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии
и геохимии Академии наук СССР

Редактор издательства *М. П. Вольнец*. Технический редактор *Л. А. Лебедева*

РИСО АН СССР № Сдано в набор 27/X 1960 г. Подписано к печати 31/I 1961 г.
Формат 70×108^{1/16}. 6,25 печ. л. 8,56 усл. печ. л. + 2 вклейки. 8,0(7,6+0,4 вкл.) уч.-изд. л.
Тираж 1500 экз. Изд. № 5117. Тип. зак. №3562

Цена 55 коп.

Издательство Академии наук СССР. Москва, Б-62 Подсосенский пер., 21
2-я типография Издательства. Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
6	24 св.	драстворимых	нерастворимых
21	8 си.	стакан	тигель
23	16 си.	0,1%	1%
40	26 св.	Щербина	Шербова
42	27 св.	0,9891	0,4946
56	15 си.	0,1%	1%
56	14 си.	0,1%	1%
59	7 св.	0,1%	1%

Цена 55 коп.

10914