

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

А. И. ПОНОМАРЕВ

МЕТОДЫ  
ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА  
МИНЕРАЛОВ  
И ГОРНЫХ ПОРОД

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

543.7:546(07)

11-56.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

---

---

А. И. ПОНОМАРЕВ

МЕТОДЫ  
ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА  
МИНЕРАЛОВ  
И ГОРНЫХ ПОРОД

Том I

*Силикаты и карбонаты*

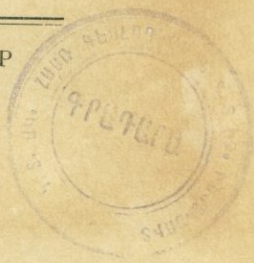
8243  
ЗРБ  
10365



---

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
Москва 1951



Ответственный редактор  
доктор химических наук  
Э. А. ОСТРОУМОВ

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

---

**АНАЛИЗ СИЛИКАТНЫХ  
ГОРНЫХ ПОРОД**

---

## 1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Анализ силикатных горных пород и минералов принадлежит к числу основных разделов количественного анализа природных образований.

Состав силикатных горных пород и минералов чрезвычайно разнообразен как по сочетанию составляющих элементов, так и по относительному их содержанию. Приведенный ниже перечень показывает, какие компоненты могут входить в их состав в весомых или определяемых количествах:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{N}$ . Из реже встречающихся составных частей следует отметить  $\text{TR}^1$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Pt}$ .

Практически состав силикатных горных пород в основном складывается из следующих компонентов:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ , которые в сумме составляют величину, близкую к 100%. Кроме того, в небольших количествах почти всегда присутствуют  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{MnO}$ . Определение этих 13 главных компонентов в основном и составляет анализ силикатной горной породы. Остальные определения вводятся в зависимости от данных минералогического исследования и качественного химического или спектрального анализа.

В некоторых случаях следует считать необходимыми просмотр шлифа под микроскопом, а также спектральный анализ и проведение отдельных качественных химических реакций. Такое предварительное исследование дает возможность установить объем анализа, правильно ориентироваться в количественном соотношении отдельных компонентов и, следовательно, сделать правильный выбор метода анализа, а часто и значительно упростить анализ.

Для выполнения достаточно полного силикатного анализа нормально требуется 4—7 г исследуемого материала. В «глав-

<sup>1</sup> TR—Terraе гагае — редкие земли.

ной навеске» (для которой рекомендуется брать не более 1г) определяют:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , общее содержание железа в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  ( $\text{MnO}$ ) (иногда  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ ).

В отдельных навесках определяются: 1)  $\text{FeO}$ , 2)  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ , 3)  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 4)  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 5)  $\text{H}_2\text{O}$ , 6)  $\text{CO}_2$ , 7)  $\text{S}$ , 8)  $\text{F}$ , 9)  $\text{Cl}$  и др.

Иногда определения некоторых компонентов, обычно выполняемые из отдельных навесок, рациональнее производить из одной посредством надлежащего комбинирования. Особенно часто приходится к этому прибегать при недостаточном количестве исследуемого материала.

Изложенная ниже схема анализа силикатных горных пород в общем может быть применена к анализам и других объектов минерального сырья, а также к промышленным продуктам, как, например, к стеклу, цементу и т. п.

В общих чертах анализ силикатной горной породы или минерала слагается из следующих операций.

1. Взятую для анализа «главную навеску» исследуемого материала сплавляют для разложения с карбонатом натрия.

2. Для отделения и определения кремнекислоты ( $\text{SiO}_2$ ) полученный сплав обрабатывают водой и соляной кислотой. Выделенную обезвоживанием кремнекислоту отфильтровывают, прокаливают и взвешивают, обрабатывают  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , снова прокаливают и взвешивают. Разность в весе составляет содержание  $\text{SiO}_2$ . Оставшееся в растворе небольшое количество невыделенной кремнекислоты в дальнейшем захватывается осадком от аммиака и учитывается на соответствующей стадии анализа.

3. При содержании в исследуемом материале осаждаемых сероводородом металлов (случай для большинства горных пород и минералов сравнительно редкие) раствор после отделения кремнекислоты обрабатывают сероводородом.

4. После отделения кремнекислоты или осаждения металлов сероводородом осаждают при помощи аммиака в фильтрате: железо, алюминий, титан, цирконий и фосфор. Осадок переосаждают, т. е. растворяют в соляной кислоте и вновь осаждают аммиаком. Это необходимо для того, чтобы свести соосаждение кальция, магния и натрия к возможному минимуму.

Осадок отфильтровывают, прокаливают и взвешивают. Вес его представляет сумму окислов:  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$  и др. Прокаленный и взвешенный осадок сплавляют с пиросульфатом калия. Сплав растворяют в разбавленной серной кислоте. Если при этом выделится небольшой осадок  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (кремнекислота, оставшаяся в растворе после выде-

ления главной ее массы и захваченная осадком от аммиака), его отфильтровывают, прокаливают и взвешивают.

В растворе определяют общее содержание железа (железо в растворе восстанавливают и затем титруют перманганатом). После определения железа в растворе определяют титан (колориметрическим методом).

Алюминий вычисляют по разности, определив в отдельных навесках содержание фосфора, циркония и других компонентов, которые могли входить в состав осадка от аммиака ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и др.).

5. В фильтрате, после осаждения аммиаком железа, алюминия и других компонентов, определяют кальций, осаждая его в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Осадок переосаждают.

6. Фильтрат после осаждения кальция используется для определения магния. Магний осаждают в виде  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Осадок переосаждают. В результат определения вносят поправку на осажденный вместе с магнием марганец, определив его колориметрическим методом.

7. Другие компоненты, входящие в состав исследуемого силиката, определяются в отдельных навесках.

Приведенная схема анализа для большинства минералов и горных пород с обычным для силикатов составом является основной. Однако присутствие в исследуемом материале необычных составных частей может в ряде случаев усложнить основную схему анализа, а в некоторых случаях сделать ее и непригодной. Так, например, присутствие марганца в количестве нескольких десятых долей процента не вызывает никаких осложнений при применении этой схемы анализа. В этом случае незначительное количество марганца попадает в осадок оксалата кальция (обычно сотые доли процента), большая же часть будет осаждена с магнием. Для внесения соответствующих поправок осадки кальция и магния растворяют в разбавленной серной или азотной кислоте и марганец определяют колориметрическим методом. При больших же количествах марганца приведенная схема анализа в некоторой своей части усложняется, и аналитику приходится сталкиваться при проведении анализа с серьезными затруднениями.

Эта схема анализа не применима и в присутствии бора, фтора (при содержании более чем 0,3%), при одновременном присутствии циркония и фосфора и в некоторых других случаях.

При отмеченном выше разнообразии состава различных минералов и горных пород и, в особенности, количественных соотношений их компонентов задачей аналитика является

критическая оценка пригодности схемы анализа для данного сочетания элементов и видоизменение ее для данного конкретного случая.

## 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПРОБЫ ДЛЯ АНАЛИЗА

При анализах горных пород весьма важно, чтобы состав анализируемой пробы точно отвечал среднему составу исследуемой породы, от которой она взята. Если проба не отвечает среднему составу породы, то и анализ, хотя бы он и был выполнен со всей тщательностью, теряет свой смысл. К операции отбора средней пробы необходимо поэтому относиться очень внимательно.

Ввиду того что взятие средней пробы на месте обычно производится не химиками, способы ее взятия нами здесь не рассматриваются; отметим только, что эта операция в некоторых случаях не так проста, как кажется.

Отбор средней пробы обычно проходит две стадии: 1) взятие средней пробы породы на месте; минимальный ее вес может колебаться от 25 до 100 г и 2) взятие от средней пробы, поступившей в лабораторию, «аналитической» пробы весом от 25 до 50 г.

Чтобы от поступившей в лабораторию средней пробы отобрать «аналитическую», ее подвергают измельчению и сокращению.

Для этого отдельные куски породы раздробляют на специальной стальной плитке, посредством отвесно направленных ударов хорошо закаленного стального молотка, до кусочков диаметром 0,5—0,75 см. Очень удобна стальная плитка размером около 10×10 см и толщиной 4—5 см со стальным кольцом диаметром 8 см и высотой 3 см, чтобы при раздроблении куски пробы не отлетали в сторону.

В дальнейшем проба измельчается до порошка в стальной ступке, небольшими порциями. Прибегать при этом к растиранию пробы пестиком ни в коем случае не следует, так как проба окажется неизбежно загрязненной железом. Измельчать пробу необходимо посредством раздавливания. Еще лучше эту операцию производить в стальной ступке Аби́ха (рис. 1), ударяя по пестику молотком.

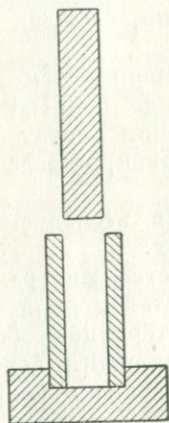


Рис. 1. Ступка Аби́ха

Когда вся проба измельчена, ее помещают на большой лист глянцевого бумажки, тщательно перемешивают и распределяют ровным тонким слоем при помощи шпателя в виде прямоугольника.

Прямоугольник делят рядом вертикальных и горизонтальных параллельных линий на равные квадраты и из полученных квадратиков (обычно прямоугольник делят на 20—25 квадратиков), из каждого или через один, отбирают шпателем по одинаковому на-глаз количеству порошка с тем расчетом, чтобы вес «аналитической» пробы был около 25 г. Отобранную «аналитическую» пробу просеивают через сито в 100—200 меш.

Оставшуюся на сите часть пробы переносят в агатовую ступку, растирают и снова просеивают. Сохраняют «аналитическую» пробу в бюксе или склянке с пробкой. Так как с течением времени более тяжелые частицы пробы постепенно оседают, то перед взятием навески для анализа пробу в склянке необходимо перемешать.

Измельчение пробы должно быть достаточно тонким, чтобы обеспечить легкое и полное разложение пробы. Обычно ее считают достаточно измельченной, если при растирании порошка между пальцами не ощущается отдельных крупинок.

В некоторых случаях, наоборот, целесообразно несколько более грубое измельчение, например для определения двухвалентного железа, так как последнее при очень тонком измельчении частично окисляется. Этого окисления можно избежать, растирая пробу под слоем спирта. По окончании растирания дают спирту испариться.

При очень продолжительном растирании пробы может заметно измениться и содержание воды. Так, например, хорошо известно частичное обезвоживание гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : при продолжительном растирании содержание воды в нем может уменьшиться с 20 до 5%<sup>1</sup>.

Большой потерей воды при растирании характеризуются главным образом вещества, содержащие кристаллизационную воду. Отмечено также, что продолжительное растирание пирита ведет к частичной потере серы вследствие окисления, а кальция — к небольшой потере  $\text{CO}_2$ . С другой стороны, чем тоньше будет измельчена проба, тем больше она может поглотить влаги из воздуха.

<sup>1</sup> Потеря воды и окисление двухвалентного железа происходят вследствие выделяющегося при растирании пробы тепла.

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ

В минералах и горных породах вода может присутствовать в виде: а) гигроскопической воды, т. е. воды, адсорбированной поверхностью твердого вещества из окружающего его воздуха; эта вода может быть удалена высушиванием при 105—110°, и б) связанной воды, удаляющейся при более высокой температуре нагревания.

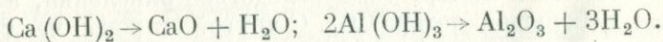
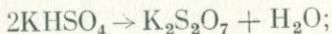
Гигроскопическая вода  $H_2O^-$  не входит в состав данного вещества, и количество ее является величиной переменной, зависящей от характера самого вещества, степени измельчения и влажности окружающего воздуха. Чем тоньше будет измельчена проба минерала или породы, тем больше будет его поверхность и, следовательно, тем больше она может удерживать адсорбированной влаги. С увеличением влажности воздуха адсорбция влаги возрастает.

Связанная, или «стехиометрическая», вода  $H_2O^+$ , наоборот, является составной частью вещества, входящей в него в определенных стехиометрических отношениях.

Различают две формы связанной, или «стехиометрической», воды:

1) кристаллизационная вода, входящая в кристаллическую решетку вещества в виде молекул  $H_2O$ , например в гипсе  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , карналлите  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  и т. д.;

2) конституционная вода, присутствующая в веществе в виде химически связанного водорода или гидроксидов; при нагревании такого вещества его молекула разлагается с выделением воды, например:



Определение гигроскопической воды производится высушиванием навески пробы при 105—110° до постоянного веса.

Определение связанной воды производится нагреванием навески пробы до температуры, при которой происходит полное удаление воды. В некоторых случаях для этого требуется очень высокая температура. К минералам, отдающим воду только при

очень высоких температурах, относятся: слюды, турмалин, топаз, тальк, ставролит, эпидот и некоторые другие.

Содержание гигроскопической воды  $\text{H}_2\text{O}^-$ , связанной воды  $\text{H}_2\text{O}^+$ , а также общее содержание воды (гигроскопической и связанной  $\text{H}_2\text{O}^+$ ) выражают в процентах воздушно-сухой пробы.

Для анализов минералов и горных пород обычно пользуются воздушно-сухими пробами.

Так как содержание в пробе гигроскопической воды меняется в зависимости от влажности воздуха, то это изменение будет отражаться и на процентном содержании всех других компонентов пробы.

При анализах минералов и пород мало гигроскопичных, а также при определениях компонентов пробы, присутствующих в малых количествах (большинство отдельных определений), этой ошибкой можно вполне пренебречь; она может иметь значение только в главной порции, в которой определяются кремнекислота, алюминий, железо и т. д.

Этой ошибки можно совсем избежать, если все необходимые для анализа навески взять одновременно с навеской для определения гигроскопической воды (по крайней мере в один и тот же день).

#### А. Определение гигроскопической воды ( $\text{H}_2\text{O}^-$ )

Определение гигроскопической воды производится по потере в весе навески пробы в результате высушивания ее при  $105-110^\circ$  до постоянного веса.

1 г воздушно-сухой пробы отвешивают в сухой взвешенный бюкс (стеклянный стаканчик с пришлифованной пробкой), который помещают с приоткрытой крышкой в сушильный шкаф и высушивают при  $105-110^\circ$  в течение 2 час. Затем закрывают бюкс крышкой, помещают его на 30—45 мин. для охлаждения в эксикатор и взвешивают с закрытой крышкой.

Перед взвешиванием крышку бюкса приоткрывают на 1 сек., чтобы выравнять давление внутри него с атмосферным.

После взвешивания бюкс снова помещают с приоткрытой крышкой в сушильный шкаф на 1 час и затем, охладив в эксикаторе, взвешивают. При совпадении результатов первого и второго взвешивания высушивание прекращают, в противном случае бюкс снова помещают на 1 час в сушильный шкаф и т. д. до тех пор, пока очередное взвешивание не совпадет с предшествовавшим (допустимое расхождение  $\pm 0,2$  мг).

Разница в весе бюкса с пробой до высушивания и после представляет количество гигроскопической воды в 1 г пробы.

Необходимо иметь в виду, что определенная таким путем гигроскопическая вода не всегда соответствует истинному ее содержанию в пробе. Удалить всю адсорбированную воду высушиванием пробы при  $105\text{--}110^\circ$  не всегда удается; некоторое ее количество (до 1%) может в отдельных случаях удерживаться даже при более высокой температуре высушивания.

С другой стороны, при  $105\text{--}110^\circ$  в некоторых случаях может произойти частичное удаление и связанной воды  $\text{H}_2\text{O}^+$ , и таким образом провести четкую границу между температурами удаления гигроскопической и связанной воды, а следовательно, и точно определить каждую из этих форм воды не всегда возможно.

Большая потеря воды от высушивания пробы при  $105\text{--}110^\circ$  может указывать на наличие в ней цеолитов и некоторых других минералов с легко выделяющейся связанной водой.

При ограниченном количестве материала навеска пробы, после определения в ней гигроскопической воды, может быть использована для определения потери от прокаливании или для общего хода анализа (определения главнейших компонентов). Чтобы избежать потери при переносе навески пробы из бюкса в платиновый тигель для сплавления, навеску для определения гигроскопической воды можно взять с самого начала в платиновый тигель, поместив последний в бюкс.

## Б. Определение связанной воды ( $\text{H}_2\text{O}^+$ )

Определение связанной воды может быть произведено: а) методом Бруш—Пенфильда, б) прямым методом с поглотельными трубками, а также в некоторых случаях по потере в весе при прокаливании навески пробы.

В практике анализов минералов и горных пород наибольшим распространением пользуется метод Бруш—Пенфильда. Он отличается быстротой и дает хорошие результаты.

### а) Метод Бруш—Пенфильда

Сущность метода состоит в том, что навеску пробы помещают в стеклянную трубку Пенфильда (рис. 2) и сильно прокалывают.

Трубки Пенфильда представляют собой узкие трубки из тугоплавкого стекла длиной  $150\text{--}200$  мм и внутренним диаметром  $6\text{--}8$  мм, имеющие на запаянном конце шаровое расширение для помещения навески пробы. На середине трубки имеется одно или два шарообразных расширения для собирающейся (конденсирующейся) воды.

Перед определением трубку Пенфильда высушивают и взвешивают. Высушивание производится нагреванием трубки с одновременным пропусканием в нее воздуха при помощи узкой стеклянной трубки, доходящей до дна.

В высушенную и взвешенную трубку всыпают при помощи сухой капиллярной воронки (рис. 2, *г*) 0,5—1 г пробы. Капиллярную воронку следует вынимать осторожно, чтобы не загрязнить стенок трубки частицами пробы.

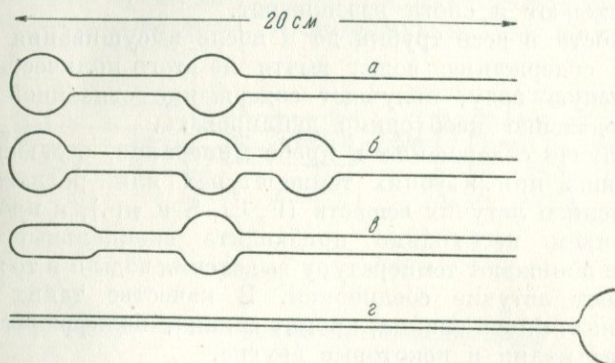


Рис. 2. Трубки Пенфильда: *а*, *б*, *в* — различные формы трубок; *г* — капиллярная воронка

После этого трубку взвешивают. Разность между вторым взвешиванием (трубки с пробой) и первым (пустой трубки) представляет величину взятой навески.

Открытый конец трубки закрывают кусочком каучука с вставленной стеклянной трубочкой, оттянутой на конце в капилляр, чтобы предотвратить при нагревании возможную потерю паров воды в воздух, а также для защиты от проникновения влаги воздуха внутрь трубки.

Среднюю часть трубки с расширением, служащую холодильником, обматывают полоской ткани или фильтровальной бумаги, смоченной холодной водой; в ней конденсируются выделяющиеся при нагревании пробы пары воды.

Затем трубку закрепляют<sup>1</sup> почти в горизонтальном положении (рекомендуется дать легкий наклон в сторону открытого

<sup>1</sup> Многие аналитики предпочитают не закреплять трубку, а держать в руке.

конца)<sup>1</sup> и нагревают шарик с навеской сначала на простой газовой, а под конец в течение 10 мин. на паяльной горелке.

Трубку во время нагревания необходимо поворачивать, чтобы избежать оседания стекла вследствие его размягчения.

Закончив прокаливание, запаянный конец трубки отплавляют<sup>2</sup> и отбрасывают. Оставшуюся часть трубки с водой охлаждают до комнатной температуры (не в эксикаторе!), обтирают сухой тряпочкой и взвешивают. Затем трубку нагревают, пропуская в нее струю воздуха. Когда вся вода из трубки удалена, ее охлаждают и снова взвешивают.

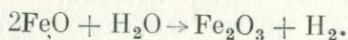
Разность в весе трубки до и после высушивания отвечает общему содержанию воды; вычтя из этого количества гигроскопическую воду, получают содержание связанной воды.

Определение необходимо дублировать.

В случае содержания в пробе минералов, отдающих свою воду лишь при высоких температурах или разлагающихся с выделением летучих веществ (F, Cl, S и др.), к пробе перед нагреванием необходимо прибавлять специальные плавни, которые понижают температуру выделения воды и в то же время связывают летучие соединения. В качестве таких плавней применяют: окись свинца, хромат свинца, вольфрамат натрия, бихромат калия и некоторые другие.

Окись свинца (иногда вместе с двуокисью свинца) удерживает галогены и окислы серы.

Хромат свинца (темп. пл. 844°) удерживает галогены и окислы серы и, кроме того, при определении воды в присутствии двухвалентного железа предупреждает восстановление воды до водорода по реакции:



Вольфрамат (пировольфрамат) натрия удерживает окислы серы в виде сульфата натрия и в то же время способствует выделению воды, образуя с силикатами легкоплавкие соединения. К. И. Висконт и И. П. Алимарин применили вольфрамат натрия при определении воды по методу Пенфильда в слюдах<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> При легком наклоне трубки открытым концом вниз выделяющаяся при разложении присутствующих в пробе карбонатов  $\text{CO}_2$  будет «вытекать» из трубки наружу. При очень большом содержании в пробе карбонатов рекомендуется применять способ, описанный на стр. 304.

<sup>2</sup> При отплавлении запаянный конец трубки оттягивают щипцами.

<sup>3</sup> Тр. Инст. прикл. мин., 1928, вып. 40.

Бихромат калия удерживает мышьяк и серу. Применяется при определении воды в минералах и рудах, легко отдающих воду. Для силикатов с высокой температурой выделения воды неприменим вследствие низкой температуры плавления (темпл.  $K_2Cr_2O_7$   $395^\circ$ ).

*б) Прямой метод с поглотительными трубками*

Сущность прямого метода определения воды состоит в нагревании навески пробы до температуры, при которой происходит полное выделение воды. Выделившуюся воду поглощают

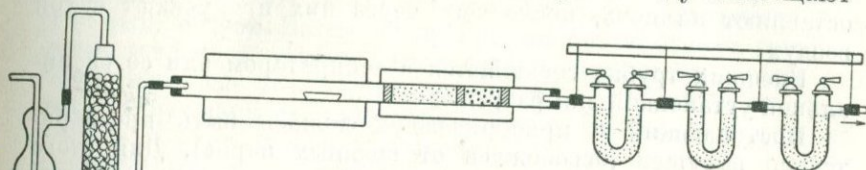


Рис. 3. Прибор для прямого определения воды

соответствующим поглотителем (в U-образной трубке) и взвешивают. Если одновременно с водой выделяются и другие летучие компоненты пробы, как, например, F, Cl и др., то их поглощают (связывают) прибавлением к пробе специальных веществ, которые иногда помещают на пути между навеской пробы и поглотителем воды. Обычно для этой цели применяют смесь  $PbO_2 + Pb_3O_4$ .

Прибор, служащий для прямого определения воды (рис. 3), состоит из кварцевой или фарфоровой трубки длиной 45—50 см и внешним диаметром 2 см, оба конца которой закрыты каучуковыми пробками со вставленными в них стеклянными трубочками длиной 3—4 см.

На расстоянии 30 см от левого конца в трубку вводят хорошо прокаленный неплотный асбестовый пыж, на который с правого конца трубки насыпают слой (10 см) прокаленной в фарфоровом тигле до перехода в коричневый цвет  $PbO_2$  ( $PbO_2$  при прокаливании частично переходит в  $Pb_3O_4$ ). Далее следует прослойка из прокаленного асбеста, затем слой (2—3 см) прокаленного  $PbCrO_4$  и, наконец, прокаленный асбестовый пыж.



Левая часть кварцевой трубки служит для помещения лодочки с навеской анализируемой пробы. После заполнения эту часть трубки помещают в специальную трубчатую электрическую печь.

К правому концу трубки присоединяют три U-образные трубки, наполненные мелкозернистым просеянным  $\text{CaCl}_2$ . Две первые трубки служат для поглощения воды, третья играет предохранительную роль (защита от водяных паров воздуха). Так как  $\text{CaCl}_2$  нередко содержит  $\text{CaO}$ , поглощающую двуокись углерода, то его необходимо предварительно насытить  $\text{CO}_2$ . Для этого трубки с  $\text{CaCl}_2$  наполняют  $\text{CO}_2$  (из аппарата Киппа) и оставляют на ночь, после чего через них пропускают сухой воздух.

Внешняя трубка соединяется с аспиратором или со специальной установкой для разрежения.

Поступающий в прибор воздух должен быть предварительно высушен (освобожден от водяных паров). Для этого к левому концу кварцевой трубки присоединяют осушительную систему, состоящую из: а) промытой склянки с концентрированной серной кислотой — для поглощения большей части влаги просасываемого воздуха (одновременно эта промытая склянка служит счетчиком пузырьков воздуха, проходящего через прибор); б) колонки с  $\text{CaCl}_2$  или, лучше, КОН.

Собранный прибор проверяют на герметичность. Затем, отсоединив U-образные трубки, через него пропускают воздух со скоростью 2—3 пузырьков в секунду. Одновременно включают ток в трубчатую печь и доводят в ней температуру до 300—400°.

Часть трубки, в которой находится слой  $\text{PbO}_2 + \text{Pb}_3\text{O}_4$  и  $\text{PbCrO}_4$ , нагревают до 200—250°, применяя для этого газовую горелку и воздушную баню. Через полчаса присоединяют U-образные трубки и продолжают пропускать воздух еще в течение 30 мин. Окончив пропускание воздуха, первые две поглощательные трубки отсоединяют, помещают для охлаждения в шкафчик весов (на 25—30 мин.) и взвешивают каждую в отдельности, предварительно приоткрыв в них на 1 сек. кран, чтобы выравнять давление внутри трубки с атмосферным. На противоположную чашку весов в качестве противовеса тару помещают такую же запасную трубку.

Трубки после взвешивания снова присоединяют к прибору и, открыв краны, пропускают воздух еще в течение 1 часа. Затем их взвешивают с соблюдением тех же условий. Разность в весе трубок не должна превышать 0,2—0,3 мг. Если изменение в весе превышает указанную величину, пропускание через

прибор воздуха (с присоединенными к нему поглотительными трубками) повторяют еще 1 или 2 раза до достижения постоянного веса, после чего приступают к самому определению.

Для этого, когда кварцевая трубка охладится, в нее вводят платиновую или фарфоровую лодочку<sup>1</sup> с навеской пробы 0,2—0,5 г и, присоединив к прибору поглотительные трубки, начинают просасывать воздух со скоростью 2 пузырьков в секунду. Одновременно включают ток в трубчатую печь и постепенно доводят в ней температуру до возможного максимума.

Правую часть кварцевой трубки с  $PbO_2 + Pb_3O_4$  и  $PbCrO_4$  нагревают до  $300^\circ$ . После этого продолжают нагревание еще в течение 30 мин. Затем, не прекращая просасывания воздуха, дают кварцевой трубке охладиться, отсоединяют первые две поглотительные трубки, помещают их на 30 мин. в шкафчик весов и взвешивают, как указано выше. Рекомендуется производить параллельное определение.

Вычитая из полученного результата гигроскопическую воду, получают содержание связанной воды.

Одновременно с определением воды можно из этой же навески определить и  $CO_2$ . Для этого к второй поглотительной трубке надо присоединить 1—2 поглотительные трубки с натронной известью для поглощения  $CO_2$  (трубки наполняются на  $\frac{2}{3}$  натронной известью и на  $\frac{1}{3}$  хлористым кальцием. См. определение двуокси углерода, стр. 240), а в очистительную систему прибора включить колонку, наполненную на  $\frac{2}{3}$  натронной известью и на  $\frac{1}{3}$  хлористым кальцием.

## В. Определение потери от прокаливания

Определение содержания воды по потере в весе пробы при ее прокаливании приводит к удовлетворительным результатам только в некоторых случаях, а именно при отсутствии в пробе летучих компонентов F, Cl,  $SO_3$ ,  $CO_2$ , органических веществ и т. д., а также легко окисляющихся (FeO) и восстанавливающихся ( $MnO_2$ ) нелетучих соединений.

В тех случаях, когда проба из указанных веществ содержит только  $CO_2$ , и притом связанную с щелочноземельными металлами, а не с железом или марганцем, содержание воды можно определить по разности между полученным результатом и количеством  $CO_2$ , определенным из отдельной навески.

Потеря некоторых летучих компонентов может носить иногда частичный характер в зависимости от температуры и

<sup>1</sup> Перед взятием навески лодочку прокалывают.

продолжительности прокаливания. Так, например, пирит при умеренно сильном прокаливании теряет серу полностью, освободившееся же железо окисляется в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В случае наличия карбонатной породы сера может оказаться частично связанной кальцием в серноокислую соль. При прокаливании на сильном пламени паяльной горелки ( $1200\text{--}1300^\circ$ ) серноокислый кальций постепенно разлагается, особенно в присутствии окислов железа и алюминия, иногда с полной потерей серы. При этой же температуре начинают улетучиваться в виде окисей и щелочные металлы (частично они могут осесть в виде налета на внутренней стороне крышки тигля).

Точно учесть происходящие при прокаливании потери летучих веществ весьма затруднительно, а иногда и невозможно.

Потерю в весе следует рассматривать как алгебраическую сумму увеличений и потерь, соответствующих отдельным химическим реакциям; величина этой потери сильно зависит от температуры и продолжительности прокаливания. По этой причине весьма желательна осведомленность аналитика о предельных температурах, которые могут быть получены применяемыми приборами (газовые и паяльные горелки, муфель). Это дает возможность, учитывая характер анализируемой пробы, более правильно подходить к прокаливанию и, следовательно, получать более правильные результаты.

Температура может быть определена также по цвету каления:

|  |                                   |
|--|-----------------------------------|
| Начало темнокрасного каления . . . . . | около $525^\circ$                 |
| Темнокрасное каление . . . . .         | » $700^\circ$                     |
| Светлокрасное » . . . . .              | » $900^\circ\text{--}1000^\circ$  |
| Светлооранжевое » . . . . .            | » $1200^\circ$                    |
| Белое » . . . . .                      | » $1300^\circ$                    |
| Ослепительно белое » . . . . .         | » $1400^\circ\text{--}1500^\circ$ |

Определение потери при прокаливании производится прокаливанием навески пробы в  $0,5\text{--}1$  г в платиновом или фарфоровом тигле до постоянного веса.

Если количество материала ограничено, то можно воспользоваться навеской, которая служила для определения гигроскопической воды. Для этого навеску берут в платиновый тигель и помещают его в бюкс. После определения гигроскопической воды тигель из бюкса вынимают и производят определение потери от прокаливания.

Для этого, закрыв тигель крышкой, нагревают его вначале на слабом пламени газовой горелки в течение  $10\text{--}15$  мин.

Затем температуру прокаливания постепенно повышают до максимума и продолжают прокаливать в течение 25—30 мин.; к концу прокаливания крышку тигля приоткрывают. Если прокаливание производится в фарфоровом тигле, то его следует оканчивать в электрическом муфеле. После прокаливании тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Так как прокаленная проба часто бывает очень гигроскопичной, взвешивание приходится производить очень быстро, ограничиваясь иногда при первом взвешивании точностью до сотых грамма.

Прокалив пробу вторично в течение 20—25 мин., ее охлаждают и вновь взвешивают. На этот раз, чтобы взвесить быстро, сначала помещают на правую чашку весов разновески, отвечающие весу первого взвешивания, а затем, поставив тигель на левую чашку, быстрым перемещением рейтера находят окончательный вес.

Пробу прокаливают до постоянного веса. Параллельные между собой определения не должны расходиться более чем на 0,1—0,2%. Если при повторных прокалываниях вес пробы увеличится, то за окончательный вес принимают тот, который предшествовал увеличению.

#### 4. РАЗЛОЖЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРОД

Огромное большинство минералов и горных пород представлено в природе в виде силикатов, т. е. солей кремневой кислоты.

Кроме того, кремневая кислота встречается в природе в виде гидратов с колеблющимся содержанием воды  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (опал, гиалит) и в форме кремневого ангидрида  $\text{SiO}_2$  (кварц или горный хрусталь, тридимит, кристобалит). Часто встречается также смесь аморфной кремнекислоты с кристаллическим ангидридом (кремень, агат, халцедон, яшма и др.).

По способу разложения силикаты можно разбить на две группы:

А. Разлагаемые кислотами.

Б. Разлагаемые посредством сплавления.

На практике, однако, этого разделения иногда не придерживаются, и очень часто разложению силиката кислотой предпочитают разложение посредством сплавления с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

##### А. Разложение силикатов кислотами

Некоторые силикаты сравнительно легко разлагаются кислотами (цеолиты, нефелин, серпентин и др.; из искусственных силикатов — портланд-цемент). Большинство же встречающихся в природе силикатов и многие искусственные (стекло, фарфор) не разлагаются кислотами. Разложение силикатов кислотами зависит главным образом от величины отношения содержания  $\text{SiO}_2$  к содержанию окисей металлов в силикате. Характер окиси металла имеет при этом существенное значение: чем меньше это отношение и чем больше основной характер окиси металла, связанного с кремнекислотой, тем легче такой силикат будет разлагаться кислотой. Так, например, силикат натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  легко растворим в воде, силикат кальция  $\text{CaSiO}_3$  легко разлагается кислотой, а на такой силикат, как  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , кислоты почти не действуют. Так как разложение идет тем легче, чем больше силикат содержит в своем составе сильных оснований, то в тех случаях, когда силикат полностью не разлагается кислотой, прибегают к сплавлению его с угле-

кислой щелочью, т. е. к обогащению основанием и, следовательно, к превращению его в разлагаемую кислотами форму. Для сплавления обычно употребляют углекислый натрий.

Для разложения минерала кислотой обычно пользуются соляной кислотой. Азотная и серная кислоты употребляются значительно реже, так как при выпаривании раствора для перевода кремнекислоты в нерастворимое состояние при употреблении первой могут легко образоваться труднорастворимые основные соли, а при употреблении второй — мало или почти не растворимые сульфаты щелочноземельных металлов.

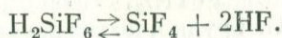
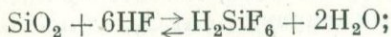
Для некоторых минералов и отдельных определений разложение серной, хлорной или азотной кислотой может оказаться, наоборот, более рациональным или даже единственно возможным, как, например,  $H_2SO_4$  или  $HClO_4$  для некоторых титано-силикатов,  $HNO_3$  или  $HClO_4$  для силикатов свинца.

Разложение минерала кислотой заключается в следующем: навеску минерала в 0,5—1,0 г помещают в стеклянный стаканчик или небольшую фарфоровую чашку, смачивают несколькими каплями воды, приливают 10—15 мл кислоты и, прикрыв часовым стеклом, нагревают, если это необходимо, до полного разложения минерала. О конце разложения, если оно не заметно на-глаз, судят по исчезновению частичек, хрустящих при осторожном надавливании стеклянной палочкой.

#### Разложение силикатов фтористоводородной кислотой

Разложение силикатов фтористоводородной (плавиковой) кислотой впервые применил И. И. Берцелиус в 1823 г.

Лежащая в основе этого разложения реакция основана на образовании летучего соединения  $SiF_4$  (четырефтористого кремния):



Разложение силиката фтористоводородной кислотой обычно производится в присутствии серной кислоты, уничтожающей гидролитическое действие воды на  $SiF_4$  ( $3SiF_4 + 3H_2O = 2H_2SiF_6 + H_2SiO_3$ ). Присутствие  $H_2SO_4$  необходимо также для того, чтобы воспрепятствовать частичному удалению других летучих соединений, как, например, фторидов титана, циркония, тантала и ниобия.

В результате разложения силиката фтористоводородной и серной кислотами входящий в его состав кремний полностью удаляется в виде  $\text{SiF}_4$ , а металлы переводятся в сульфаты. Некоторые из них, например сульфаты бария, стронция, кальция и свинца, плохо растворимы в воде. Иногда целесообразнее вместо серной кислоты применять хлорную или азотную кислоты. При содержании в силикате щелочноземельных металлов выгоднее прибегать к хлорной кислоте, так как при этом образуются не затрудняющие анализ растворимые перхлораты.

Возможно также разложение силиката одной только фтористоводородной кислотой, но тогда все металлы будут переведены во фториды; немного титана, циркония, тантала и ниобия будет при этом потеряно вследствие некоторой летучести их фторидов. В зависимости от надобностей фториды далее могут быть разрушены выпариванием с серной или хлорной кислотой.

Способ разложения силикатов фтористоводородной и серной кислотами находит применение главным образом при определении из отдельных навесок таких элементов, как закисное железо, щелочные металлы, титан, марганец, фосфор и др., а также при анализе стекольных песков и в некоторых других случаях, когда в задачу анализа не входит определение кремнекислоты или когда последняя определяется в отдельной навеске.

Число силикатов, неполностью разлагаемых  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ , невелико. Сюда относятся: топаз  $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$ , циркон  $\text{SiZrO}_4$ , сподумен  $(\text{Li}, \text{Na})_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ , ставролит  $\text{H}_2\text{Fe}_2\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{26}$ , минералы группы силлиманита: силлиманит, андалузит, дистен (кианит) с общей для всех трех минералов формулой  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , берилл  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  и некоторые разновидности турмалина.

Из минералов, не относящихся к силикатам, неполностью или почти не разлагаются фтористоводородной и серной кислотами следующие: рутил  $\text{TiO}_2$ , касситерит  $\text{SnO}_2$ , корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , хризоберилл (александрит)  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ , шпинель  $\text{Al}_2\text{O}_4\text{Mg}$ , хромит  $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Fe}$ , ильменит  $\text{FeTiO}_3$ , титаномагнетит (магнетит + ильменит), графит С. Трудно, но все же разлагаются: магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , пирит  $\text{FeS}_2$ .

Операция разложения силиката указанными кислотами проводится следующим образом. Навеску тщательно измельченного силиката в 0,5—1,0 г помещают в платиновый тигель или небольшую чашку, смачивают несколькими каплями воды, приливают 0,5 мл концентрированной серной кислоты и перемешивают платиновым шпателем или посредством покачивания тигля. Затем приливают 10 мл фтористоводородной

кислоты и выпаривают на слабо нагреваемой электрической плитке, подложив под тигель кусочек асбеста, или на водяной бане. Выпаривание с фтористоводородной кислотой следует производить в вытяжном шкафу с хорошей тягой (!). Время от времени содержимое тигля или чашки рекомендуется перемешивать платиновым шпателем. В конце выпаривания это может служить контролем полноты разложения минерала или породы: если при перемешивании ощущаются неразложившиеся (царапающие) частицы, то тигель или чашку охлаждают, приливают еще 5—10 мл фтористоводородной кислоты и повторяют выпаривание.

Для того чтобы полностью удалить весь фтор, выпаривание продолжают до обильного выделения белых паров серного ангидрида. Выпаривать досуха, однако, не следует, так как могут образоваться труднорастворимые основные соли. Оставшийся не удаленным фтор затрудняет анализ: он может служить причиной неполного осаждения алюминия аммиаком, обесцвечивания титана при колориметрическом его определении с перекисью водорода и др.

Более полное удаление фтора может быть достигнуто, если, спустя некоторое время после появления паров серного ангидрида, остаток разбавить, обмыв края чашки, небольшим количеством воды и снова выпарить до обильного выделения паров серного ангидрида. Лучше эту операцию произвести двукратно.

В случае применения хлорной или азотной кислоты удаление фтора происходит несколько труднее. Если позволяют обстоятельства, выпаривание с хлорной кислотой желательно производить досуха. На основании экспериментальных данных, кислоты, по способности разрушать фториды и удалять фтор, можно расположить в следующем нисходящем порядке:  $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$ ,  $HNO_3$ .

При работе с фтористоводородной кислотой надо соблюдать большую осторожность. Все работы, требующие выпаривания, необходимо производить в вытяжном шкафу с хорошей тягой. Пары  $HF$  обладают очень сильными раздражающими свойствами. Попадая на кожу, фтористоводородная кислота вызывает болезненные ожоги. Для аналитических целей применяется химически чистая 38—40%-ная фтористоводородная кислота.

Так как продажная фтористоводородная кислота часто бывает загрязнена, она без предварительной проверки не должна употребляться для анализа (нелетучий остаток от выпаривания 30 мл фтористоводородной и нескольких капель серной кислоты не должен превышать 1 мг). К обычным примесям

фтористоводородной кислоты принадлежат железо, хлористоводородная кислота и органические вещества.

При определении закисного железа особенно важно испытание фтористоводородной кислоты на содержание окисляющихся веществ. При титровании отмеренного количества фтористоводородной кислоты 0,1 н. раствором перманганата от первой же капли должна появляться исчезающая в течение полминуты розовая окраска. Если окраска исчезает, кислоту можно употреблять, предварительно окислив титрующиеся примеси перманганатом при условии, что на это расходуется всего несколько капель.

Если фтористоводородная кислота не отвечает требуемой степени чистоты, она должна быть подвергнута перегонке в платиновом аппарате. В случае загрязнения хлористоводородной кислотой к перегоняемой кислоте прибавляют сернокислое серебро, в случае же присутствия органических веществ или сернистого ангидрида, который также иногда загрязняет препарат — перманганат калия.

Если перегонка фтористоводородной кислоты невозможна, следует определить величину ее нелетучего остатка и вводить в анализ соответствующую поправку. Употребление кислоты с нелетучим остатком более чем 1 мг на 10 мл может быть допущено в тех случаях, когда величина нелетучего остатка теряет свое значение, как, например, при определении закисного железа или разложении навесок для определения редких элементов, отсутствие которых в употребляемой кислоте заведомо известно или установлено.

Фтористоводородная кислота сохраняется в резиновых или парафиновых бутылках. Эбонитовые и бакелитовые бутылки менее пригодны для этой цели, так как кислота при хранении в них загрязняется заметным количеством извлекаемых веществ.

## **Б. Разложение силикатов посредством сплавления**

Для того чтобы перевести нерастворимый кислотой силикат в растворимое состояние, его необходимо предварительно посредством сплавления обогатить каким-либо сильным основанием, после чего силикат легко разлагается кислотой.

В практике анализа силикатов для сплавления обычно применяют углекислый натрий. Выбор того или иного плавня для разложения пробы зависит не только от состава анализируемой пробы, но и от других обстоятельств и требований анализа. Так, например, в одном случае может преследоваться

только цель разложения пробы; в других случаях — окисление одного или нескольких компонентов, входящих в состав пробы, или и то и другое вместе. Может оказаться, что пламень, пригодный при определении одного компонента, неприменим при определении в этой же навеске других компонентов, и т. д.

Вообще, указать здесь все случаи, какие могут встретиться в практике анализа минералов и горных пород, невозможно. О некоторых из них будет упомянуто в дальнейшем, в соответствующих местах книги.

Ниже приводится описание веществ, применяющихся при анализе силикатов для различных случаев разложения, и способы сплавления с ними.

### Сплавление с углекислым натрием

Углекислый натрий (сода)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  является одним из важнейших плавней при анализах большинства силикатных минералов и горных пород, а также и многих других объектов минерального сырья.

Для сплавления употребляется самый чистый, безводный углекислый натрий. Температура плавления его  $852^\circ$ . Обычными примесями в нем являются кремнекислота, алюминий, железо, кальций, магний, сера, хлор. Чистота реактива проверяется определением указанных элементов в 5—10 г соды<sup>1</sup>. Если результат контроля удовлетворительный, банку с реактивом снабжают этикеткой с перечислением количественного содержания всех его примесей и реактив используют по назначению. При вычислении анализов в них вносят, если это необходимо, соответствующие поправки.

При содержании в 5 г 0,5 мг примесей соду следует считать удовлетворительной и при анализах можно не вносить поправок на загрязнение, так как при навеске анализируемой пробы в 1 г это составит ошибку в 0,05%, которая распределится между несколькими составными частями. Если содержание примесей в 5 г соды превышает 2—3 мг, такая сода для точного анализа не пригодна.

Процесс, протекающий при сплавлении силиката с углекислым натрием, носит сложный характер и зависит как от состава силиката, так и от температуры. При сплавлении с большим избытком щелочи силикаты разлагаются и превращаются в смесь богатых щелочами силикатов вместе с щелочными

<sup>1</sup> Методы испытания  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  см. ГОСТ 83—41.

алюминатами, манганатами и т. д., которые легко разлагаются кислотами<sup>1</sup>.

Одновременно со сплавлением происходит окисление некоторых элементов, входящих в состав пробы. В отношении большинства силикатных минералов и горных пород это окисление при сплавлении их с содой доходит до конца само собой, и только в немногих случаях приходится прибегать к прибавлению окислителя. В качестве окислителей чаще всего применяют  $\text{KNO}_3$  и  $\text{KClO}_3$ , прибавляя самое минимальное их количество, необходимое для окисления окисляющихся элементов пробы.

Сплавление с углекислым натрием производится в платиновом тигле при соблюдении условий, обеспечивающих необходимую окислительную атмосферу внутри тигля. При несоблюдении этих условий, в особенности когда в пробе присутствуют способные восстанавливаться вещества, как, например, сульфиды (пирит), почти всегда наблюдается их восстановление, и на внутренних стенках тигля нередко остается (после выщелачивания сплава и прокаливания тигля) темный налет, образовавшийся от действия на платину восстановленного железа (восстановленное железо образует с платиной сплав)<sup>2</sup>.

При сплавлении пород, содержащих сульфиды и углеродистые вещества, этого явления (а также прибавления окислителя) можно избежать, если пробу перед сплавлением осторожно обжечь и прокалить для окисления ее кислородом воздуха. При большом содержании пирита обжиг следует производить в фарфоровом тигле.

Во избежание порчи платинового тигля для сильно железистых пород, в частности для железных руд, применяют комбинированный метод разложения, заключающийся в том, что навеску пробы обрабатывают вначале в стаканчике при нагревании соляной кислотой, затем, когда значительная часть железа перейдет в раствор, его разбавляют горячей водой и фильтруют. Остаток промывают, высушивают и прокаливают, после чего его можно сплавить уже без опасения, что платиновый тигель пострадает. Полученный раствор сплава присоединяют к ранее полученному солянокислому фильтрату, выпаривают, определяют кремнекислоту и т. д.

К окислительному сплавлению при анализах силикатов прибегают редко, чаще с ним приходится встречаться при анали-

<sup>1</sup> Г. Б а с с е т. Теория количественного анализа. Л., 1932, стр. 134.

<sup>2</sup> Удаление налета производят, чередуя прокалывание тигля с нагреванием в нем соляной кислоты или сплавления в нем пиросульфат калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Однократного сплавления при этом обычно бывает недостаточно.

зах сульфидов и арсенидов. Сплавление с окислительной смесью в этих случаях проводится очень осторожно, при медленном повышении температуры, чтобы не вызвать сразу бурной реакции и не потерять вещества.

Так как платиновый тигель разъедается тем сильнее, чем больше взято окислителя, последний не следует применять в слишком избыточном для данного случая количестве. Предельно допустимое отношение веса  $\text{KNO}_3$  к весу  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  равняется 1:4, а веса  $\text{KClO}_3$  к весу  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — 1 : 5.

Сплавление силиката с углекислым натрием производится практически следующим образом: в прокаленный и взвешенный платиновый тигель помещают 0,5—1,0 г тонкоизмельченной в порошок пробы и смешивают ее в тигле, при помощи платинового шпателя или тонкой оплавленной на конце стеклянной палочки, с 5—6-кратным количеством безводного углекислого натрия. Перемешивание следует производить аккуратно, чтобы не вызвать распыления частиц смеси и чтобы навеска пробы не осталась не смешанной на дне. При этой операции рекомендуется тигель помещать на листке глянцевого бумаги. По окончании перемешивания шпатель (или стеклянную палочку) вытирают, чтобы снять с него приставшие частицы пробы, о небольшую щепотку углекислого натрия, помещенную на глянцевого бумаге, после чего этот углекислый натрий высыпают в тигель. Затем тигель помещают на фарфоровый треугольник, покрывают крышкой и начинают нагревать на слабом пламени газовой горелки.

Вначале нагревают одну сторону тигля, затем, постепенно повышая температуру и перемещая пламя к середине, накалывают тигель до температуры, при которой смесь начинает спокойно плавиться. Нагревать тигель сразу со дна не рекомендуется, так как слой смеси, прилегающий ко дну, начнет при этом плавиться и выделяющаяся двуокись углерода может легко унести из тигля легкие частицы вышележащего слоя смеси.

Нагревание следует вести пламенем, направленным ко дну тигля под углом и не охватывающим всего тигля, чтобы внутри его была окислительная атмосфера.

Процесс сплавления обычно продолжается 30—40 мин. и заканчивается, когда прекратится выделение пузырьков  $\text{CO}_2$ .

К температуре паяльной горелки прибегать при сплавлении приходится не всегда. Об окончании сплавления можно судить по внешнему виду расплавленного сплава; последний при сплавлении кислых силикатов должен быть стекловидно прозрачным, не содержащим темных неразложившихся частиц.

При высокоосновных силикатах сплав остается более или менее мутным и производит впечатление, будто сплавление не закончено. В подобных случаях эти внешние признаки не характерны для суждения о полноте сплавления пробы.

Для уверенности под конец сплавления рекомендуется прибегнуть к действию пламени паяльной горелки; при этом иногда замечается небольшое вспенивание от выделения двуокиси углерода, которое происходит от дальнейшего действия углекислой щелочи на пробу, но чаще от разложения щелочно-земельных карбонатов, реагирующих с другими составными частями расплавленной массы.

По окончании сплавления тиглю дают охладиться, после чего приступают к извлечению из него сплава.

Если охлажденный сплав имеет сине-зеленую окраску, это служит указанием на присутствие в пробе марганца. Окраска обуславливается окислением марганца в марганцовистую кислоту (образуется марганцовистокислый натрий, или, иначе, манганат натрия  $\text{Na}_2\text{MnO}_4$ ). Иногда, несмотря на присутствие марганца, окрашивания сплава не происходит (чаще при малых количествах марганца); в этом случае сплавление, очевидно, было недостаточно окислительным.

В присутствии хрома сплав окрашивается в желтый цвет (образуется хромат натрия  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ). При одновременном присутствии марганца желтая окраска хрома маскируется окраской от марганца.

Для того чтобы извлечь из тигля сплав, тигель перевертывают вверх дном и легким постукиванием по дну пальцем заставляют сплав вывалиться в виде лепешечки в фарфоровую или платиновую чашку<sup>1</sup>. Если достигнуть этого не удастся, тигель со сплавом вновь нагревают для расплавления только наружной части сплава, прилегающей непосредственно к стенкам тигля. После этого охлажденный сплав из тигля удаляется легко.

<sup>1</sup> Если анализируемая проба содержит марганец, хром или ванадий в более чем обычных количествах, растворение сплава в  $\text{HCl}$  следует производить в фарфоровой чашке. Указанные элементы при сплавлении окисляются соответственно до манганатов, хроматов и ванадатов, вследствие чего растворение сплава происходит с выделением элементарного хлора. Например, при растворении в  $\text{HCl}$  сплава, содержащего манганат, марганец восстанавливается до двухвалентного, а  $\text{HCl}$  окисляется с выделением хлора. Так как хлор сильно действует на платину, пользоваться платиновой чашкой в этом случае нельзя.

Хлорное железо  $\text{FeCl}_3$  также заметно действует на платину, переводя ее в раствор в виде хлорида. Поэтому солянокислые растворы с большим содержанием железа следует выпаривать в фарфоровых чашках.

Успешное извлечение сплава из тигля зависит от состояния его внутренней поверхности: при хорошо отполированной внутренней поверхности сплав легко отделяется от тигля.

Другой способ извлечения сплава заключается в следующем: по окончании сплавления тигель берут за края щипцами с платиновыми наконечниками и осторожным наклонно-вращательным движением стараются распределить в нем сплав тонким слоем по стенкам. Затем горячий тигель погружают на половину его высоты в холодную дистиллированную воду, налитую в фарфоровую чашку. При этом нужно следить, чтобы вода случайно не попала внутрь тигля на горячий сплав. Охлаждаясь, сплав растрескивается и при легком (осторожном) сдавливании стенок тигля легко извлекается из него.

Для переведения сплава в раствор в чашку с находящимся в ней сплавом приливают 10—15 мл дистиллированной воды, а затем, накрыв ее часовым стеклом, небольшими порциями— избыток (около 20 мл) концентрированной соляной кислоты<sup>1</sup>. Приливание соляной кислоты регулируют так, чтобы реакция растворения, сопровождающаяся обильным выделением углекислого газа, протекала возможно спокойнее. Приливание кислоты удобно производить через специальную маленькую воронку, изогнутый конец которой подводится под часовое стекло.

По мере растворения сплава отдельные его кусочки покрываются пленкой выделяющейся кремнекислоты, которая замедляет процесс растворения; поэтому время от времени эту пленку необходимо разрушать стеклянной палочкой.

Когда кусочки сплава растворятся полностью, часовое стекло удаляют и тщательно обмывают над чашкой горячей водой из промывалки. В прозрачном растворе в это время можно ясно видеть белый студенистый осадок выделившейся кремнекислоты  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Иных частиц, имеющих вид песчинок и хрустящих при легком надавливании на них стеклянной палочкой, в растворе не должно быть. Если такие частицы обнаружатся, это будет указывать на неполноту проведенного сплавления. В этом случае следует взять новую навеску пробы и сплавить ее, удливив время и увеличив температуру сплавления.

Чтобы извлечь частицы сплава, приставшие к стенкам тигля, в него наливают 8—10 мл разбавленной соляной кислоты и сейчас же прикрывают крышкой. Через несколько минут, когда

<sup>1</sup> Описание переведения сплава в раствор дано в предположении, что разлагаемая навеска пробы предназначена для определения  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ .

частицы сплава растворятся, крышку снимают, тигель наклоняют и поворачивают так, чтобы кислотой смочить всю внутреннюю поверхность тигля, после чего раствор переводят в чашку, а тигель обмывают внутри из промывалки горячей водой, держа его над чашкой.

Для растворения частичек сплава, которые при сплавлении могли попасть в виде брызг на крышку тигля, нижнюю ее поверхность смачивают 1—2 каплями соляной кислоты и по растворении обмывают водой над чашкой.

### Сплавление с углекислым калием

Углекислый калий  $K_2CO_3$  для сплавления употребляется редко. Так как он гигроскопичен, перед употреблением его обезвоживают.

Температура плавления углекислого калия  $891^\circ$ . Некоторые элементы после сплавления с ним образуют более растворимые соединения, чем при сплавлении с углекислым натрием.

Отрицательной стороной является склонность калиевых солей, в большей мере, чем натриевых, увлекаться осадками, из которых их значительно труднее отмыть.

### Сплавление с углекислым калием-натрием]

Углекислый калий-натрий  $KNaCO_3$  употребляется главным образом при определении хлора и фтора, когда требуется более низкая температура плавления.

Температура плавления смеси углекислого калия-натрия (5 ч.  $K_2CO_3$  и 4 ч.  $Na_2CO_3$ ) около  $700^\circ$ , т. е. значительно ниже температуры плавления каждого карбоната в отдельности (температура плавления  $K_2CO_3$   $891^\circ$ ,  $Na_2CO_3$   $852^\circ$ ). Для сплавления употребляется безводный углекислый калий-натрий. Реактив высушивают в платиновой чашке, не доводя его до плавления, растирают в агатовой ступке и хранят в банке с притертой пробкой.

### Сплавление с пирокислым калием

Пирокислый калий  $K_2S_2O_7$  для разложения силикатов употребляется редко, так как большинство из них при этом разлагается медленно и не полностью.

В силикатном анализе пиросульфат калия применяется главным образом для разложения получающихся в ходе анализа прокаленных смешанных осадков для определения их компонентов.

Он часто применяется также при анализах ниобатов и танталатов.

Окисляющее действие пиросульфата калия слабее, чем  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , почему он и применяется только для сплавления окисленных веществ.

Окисление двухвалентного железа при пиросульфатном сплавлении происходит сравнительно легко. Двухвалентный марганец и трехвалентный хром при этом не окисляются.

Действующим веществом при пиросульфатном сплавлении является серный ангидрид  $\text{SO}_3$ , освобождающийся при температуре около  $450^\circ$ . В результате сплавления металлы, входившие в состав разлагаемого вещества, переводятся в растворимые сульфаты.

Употребляемый для сплавления пиросульфат калия должен быть в достаточной степени чистым и не содержать тех элементов, которые подлежат определению анализом.

Для проверки  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  на содержание кремнекислоты и образующегося от аммиака осадка растворяют в небольшом количестве воды 5 г  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , приливают 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , раствор выпаривают и нагревают до появления паров серного ангидрида. Охлаждают, приливают 100 мл воды, несколько капель метилового красного и нагревают до кипения. Горячий раствор нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до перехода розовой окраски индикатора в желтую, нагревают 2—3 мин. и фильтруют. Осадок промывают горячим 2%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  или  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (в промывной раствор необходимо прибавить 2—3 капли аммиака). Затем осадок прокаливают и взвешивают. Вес его не должен превышать 0,001 г. Если вес осадка превышает 0,0005 г, его смачивают одной каплей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и несколькими каплями HF, выпаривают, прокаливают и вновь взвешивают. Разность в весе представляет количество кремнекислоты.

Обычно пользуются продажным пиросерноокислым калием, но многие аналитики предпочитают готовить его сами, при помощи слабого прокаливания кислого серноокислого калия (бисульфата калия)  $\text{KHSO}_4$ . Для этого кислый серноокислый калий нагревают в платиновой чашке до расплавления и держат в таком состоянии, пока не испарится вода (не прекратится вспенивание) и не начнут выделяться белые пары  $\text{SO}_3$ . Затем сплав разливают в 2—3 приготовленные чашки, дают остыть, разбивают на небольшие кусочки и сохраняют в склянке.

Пиросерноокислый калий можно приготовить и другим способом, а именно: смешать и сплавить в платиновой чашке эквивалентные количества серноокислого калия и серной кислоты, пока не испарится вода и не начнут выделяться пары  $\text{SO}_3$ .

Иногда для сплавления вместо  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  применяют  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Одним из недостатков этого плавня является более медленное разложение, а также затруднение в наблюдении за разложением

вследствие склонности  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  к образованию корки (пленки) на поверхности сплава.

При сплавлении некоторых прокаленных осадков, например  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , пиросульфат натрия действует более энергично, чем пиросульфат калия, и образует легкорастворимые соли.

Сплавление с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  обычно ведут в платиновом тигле, но для некоторых работ вполне пригоден кварцевый тигель (при сплавлении в кварцевом тигле из последнего в сплав переходят самые ничтожные количества кремнекислоты). Платиновый тигель при пиросульфатном сплавлении теряет некоторое количество платины, которое переходит в сплав. Эта потеря тем больше, чем дольше продолжается сплавление. В среднем при обычном сплавлении теряется около 1—2 мг платины. Перешедшую в раствор платину иногда необходимо бывает удалить в одной из последующих стадий анализа.

Операцию сплавления с пиросульфатом следует производить при осторожном нагревании. Вначале нужно пользоваться небольшим пламенем и повышать температуру постепенно, чтобы избежать разбрызгивания сплава<sup>1</sup>. Приблизительно при  $300^\circ$   $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  плавится, а при  $450^\circ$  начинают выделяться пары  $\text{SO}_3$ . Поэтому существенно важно регулировать температуру при сплавлении так, чтобы как можно меньше улетучивалось  $\text{SO}_3$ .

При слишком быстром повышении температуры  $\text{SO}_3$  будет улетучиваться, не успев прореагировать с разлагаемым веществом, а пиросульфат калия будет превращаться в сульфат, который не обладает разлагающим действием. Сильное и продолжительное сплавление способствует также образованию труднорастворимых при последующей операции солей некоторых элементов, как, например, титана, циркония, хрома, ниобия, тантала.

В начале сплавления тигель полезно прикрыть крышкой и вести нагревание так, чтобы наблюдалось лишь самое слабое выделение паров  $\text{SO}_3$ . Через 10—15 мин. температуру несколько повышают (но не выше темнокрасного каления дна тигля) и прокаливают до тех пор, пока в сплаве не исчезнут неразложившиеся частицы.

<sup>1</sup> Другой вариант, имеющий целью предотвратить потерю вещества при сплавлении вследствие разбрызгивания, заключается в том, что в платиновом тигле обезвоживают предварительно требуемое количество  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  или  $\text{KHSO}_4$  до образования спокойного сплава и начала выделения паров  $\text{SO}_3$ . По охлаждении в тигель на застывший пиросульфат калия помещают навеску анализируемого вещества и разлагают, как указано.

В процессе сплавления содержимое тигля время от времени перемешивают посредством вращательного движения тигля (следует пользоваться только щипцами с платиновыми наконечниками).

К концу сплавления, по мере выделения серного ангидрида, активность плавня понижается, в результате чего разложение замедляется и точка плавления массы повышается. При длительном сплавлении разложение может совсем приостановиться, если почти весь  $K_2S_2O_7$  превратится в  $K_2SO_4$ . В таких случаях, чтобы довести до конца разложение, тигель охлаждают, прибавляют еще некоторое количество  $K_2S_2O_7$  и продолжают сплавление. Активность плавня можно восстановить также прибавлением к охлажденному сплаву нескольких капель концентрированной серной кислоты, после чего тигель осторожно нагревают до расплавления содержимого, тщательно перемешивают и продолжают сплавление. При определении конца разложения тигель несколько охлаждают; тогда расплавленная масса на некоторый момент становится совершенно прозрачной, и сквозь прозрачный сплав при хорошем освещении сверху удастся видеть дно тигля. Если при этом в сплаве не будут обнаружены неразложившиеся частицы, сплавление заканчивают. Жидкий сплав распределяют посредством вращения тонким слоем по стенкам тигля, где он, охлаждаясь, и застывает.

Следует иметь в виду, что при охлаждении сплав расширяется и тигель подвергается изнутри некоторому растяжению, которое может вызвать образование в тигле трещин. Для предотвращения этого рекомендуется к несколько охлажденному сплаву, перед тем как окончить сплавление, прибавить 1—2 небольших кусочка  $K_2S_2O_7$ . После расплавления и перемешивания содержимое тигля охлаждают.

### Сплавление с перекисью натрия

Перекись натрия  $Na_2O_2$  в анализах силикатов употребляется редко; ее применяют главным образом при отдельных определениях некоторых элементов (Cr, V, Mo, Sn и др.) в различных рудах и минералах, а также в технических анализах. Перекись натрия является энергичным плавнем, производящим одновременно и сильное окисляющее действие, поэтому она применяется в тех случаях, когда требуется окисление какого-либо элемента, например при анализах сульфидов, арсенидов и др. Сера окисляется при этом до сульфата, а мышьяк — до арсената. Преимущество окислительного сплавления с

$\text{Na}_2\text{O}_2$  заключается также и в том, что оно дает возможность произвести при выщелачивании сплава водой разделение некоторых элементов.

Сплавление с  $\text{Na}_2\text{O}_2$  производится в железных, никелевых или серебряных тиглях. И те и другие при сплавлении сильно разъедаются, при этом в сплав переходит значительное количество материала тигля. Так как железные тигли нередко содержат хром и марганец, то при определении этих элементов в исследуемой пробе тигли следует предварительно проверить на содержание хрома и марганца сплавлением в них  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . При сплавлении с  $\text{Na}_2\text{O}_2$  неокисленных веществ необходимо соблюдать большую осторожность, так как в результате бурно происходящей реакции нередко случаи разбрызгивания и выбрасывания из тигля горячей плавящейся массы.

Операция сплавления с  $\text{Na}_2\text{O}_2$  производится следующим образом. Навеску пробы перемешивают в тигле при помощи тонкой стеклянной палочки с требующимся количеством сухой неразложившейся (желтой) перекиси натрия. Поверх смеси насыпают еще тонкий слой перекиси натрия и для удаления воды нагревают тигель на электрической плитке или газовой горелкой на асбестовой сетке. Затем тигель помещают на фарфоровый треугольник и начинают осторожно нагревать, обводя тигель пламенем горелки. Температуру сплавления следует повышать постепенно во избежание разбрызгивания.

Расплавленную массу время от времени перемешивают при помощи вращения тигля. Когда нагрев тигля достигнет темно-красного каления ( $600\text{--}700^\circ$ ) и сплав примет совершенно спокойный вид, сплавление продолжают еще 5—10 мин., после чего тигель закрывают крышкой и охлаждают.

Сплавление с  $\text{Na}_2\text{O}_2$  можно производить также в специально отведенном для этого электрическом муфеле при постепенном его разогреве до  $600\text{--}700^\circ$ . Когда содержимое тигля расплавится, тигель захватывают за края длинными тигельными щипцами и, вынув из муфеля, перемешивают осторожным вращением тигля. После этого, обычно минут через 5—10, сплавление оканчивают.

Если для сплавления приходится пользоваться уже разогретым муфелем, то тигель следует вводить в муфель посредством постепенного перемещения в более нагретую часть.

Сплавление с гидроксидами натрия и калия

Гидроксиды натрия и калия  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  являются энергичными плавнями, которые применяются главным образом при отдельных определениях некоторых элементов.

Для сплавления с NaOH и KOH применяются серебряные тигли, так как они менее, чем платиновые, поддаются разрушению этими плавнями; все же небольшое количество серебра при этом переходит в сплав, где оно в случае необходимости может быть учтено. Для некоторых работ могут быть применены никелевые и железные тигли. Сплавление в серебряных тиглях производится при более низкой температуре, так как температура плавления серебра  $960,5^{\circ}$ . Во избежание порчи серебряного тигля от прямого соприкосновения его с пламенем, рекомендуется стенки и дно обернуть снаружи тонким асбестовым листком.

При сплавлении с NaOH или KOH поступают следующим образом: вначале расплавляют в тигле требуемое анализом количество NaOH или KOH и нагревают до получения спокойного сплава. По охлаждении на застывший сплав помещают навеску анализируемой пробы и, прикрыв тигель крышкой, начинают сплавливать при постепенном увеличении температуры. Расплавленную массу время от времени перемешивают вращательным движением тигля, следя за тем, чтобы в нем не было комочков или приставших ко дну и стенкам тигля корок неразложившейся пробы.

Производить сплавление анализируемой пробы с необезвоженным предварительно плавнем не рекомендуется, так как при выделении воды, которое сопровождается вспениванием и разбрызгиванием, всегда возможны потери. Этих потерь можно, однако, избежать, если нагревание тигля производить вначале на электрической плитке или при помощи горелки на асбестовой сетке в течение 10—15 мин. Большая часть воды, содержащейся в щелочи, удалится за это время, и сплавление пройдет спокойно.

### Сплавление с бурой

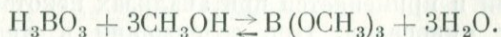
Бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  принадлежит к числу сильных (не окисляющих) плавней и применяется при анализах некоторых трудно-разлагаемых минералов. При содержании в анализируемой пробе летучих составных частей некоторое их количество при сплавлении может быть потеряно.

Значительным недостатком этого плавня является необходимость удаления бора перед началом аналитических операций. Для сплавления употребляется предварительно обезвоженная и сплавленная бура. Так как продажная бура бывает иногда недостаточно чистой, ее подвергают повторной перекристаллизации. Для получения безводной буры ее нагревают в плати-

новой чашке вначале на водяной бане, а затем посредством постепенного увеличения температуры на паяльном огне при 700—800° (чашку следует прикрыть платиновой пластинкой). Бесцветная бора при 740° плавится, превращаясь при охлаждении в бесцветную стекловидную массу, называемую плавленной бурой. Плавленная бора несколько гигроскопична. Сохраняют ее в склянках с притертой пробкой.

Сплавление с бурой производится в платиновых тиглях. Для этого в платиновом тигле расплавляют требуемое количеством плавленной буры; после охлаждения на застывшую бору вносят навеску пробы, тигель закрывают крышкой и нагревают, постепенно повышая температуру, на паяльном огне. Расплавленную, вязкую массу время от времени перемешивают короткой толстой платиновой проволокой, которая на все время сплавления остается в тигле. В зависимости от состава анализируемой пробы получаются сплавы различной чистоты, до почти прозрачных. Продолжительность сплавления составляет в среднем 30—40 мин. Об окончании сплавления судят по спокойному состоянию и чистоте (прозрачности) сплава. По окончании сплавления вязкий сплав распределяют по стенкам при помощи вращения тигля и дают ему несколько застыть, затем тигель охлаждают при закрытой крышке, чтобы избежать потерь от растрескивания сплава.

Охлажденный сплав переносят из тигля в платиновую или фарфоровую чашку. Извлечение сплава производится посредством легкого сдавливания стенок тигля и постукивания по дну пальцем. За этим следует операция удаления бора в виде борнометилового эфира  $B(OCH_3)_3$ , представляющего собой жидкость, кипящую при 65°. Для этого чашку накрывают часовым стеклом и, прилив к сплаву около 50 мл насыщенного раствора хлористого водорода в метиловом спирте, нагревают для растворения при помешивании на водяной бане. Затем часовое стекло обмывают и удаляют и упаривают раствор в чашке досуха для удаления эфира:



Частицы сплава, оставшиеся на стенках тигля, обрабатывают таким же образом и по их растворении присоединяют к раствору, находящемуся в чашке. Сухой остаток в чашке вновь смачивают тем же реактивом, стараясь при этом особенно тщательно смыть образовавшиеся по краям чашки налеты, вновь выпаривают до сухого состояния. Эту операцию, чтобы быть уверенным в полном удалении бора, полезно повторить еще один или два раза, прибавляя каждый раз неболь-

шие порции реактива. Сухой остаток обрабатывают далее кислотой, высушивают для выделения кремнекислоты и т. д.

Неполнота выделения бора неблагоприятно сказывается при последующем анализе, внося в него неточности. Оставшийся бор будет сопровождать кремнекислоту, и при обработке осадка кремнекислоты фтористоводородной и серной кислотами для кремнекислоты получится завышенный результат.

Бор попадает также в осадок алюминия и железа при осаждении их аммиаком. Освободиться от него не удастся даже при трехкратном переосаждении осадка. Бор взвешивается в осадке от аммиака и будет принят за алюминий. На определение СаО и MgO небольшие количества бора не влияют.

Так как отгоняемый на воздух борнометиловый эфир при соприкосновении с влагой разлагается и борная кислота отлагается на окружающих предметах, следует при удалении бора следить, чтобы он не загрязнял другие близко находящиеся анализы (на время удаления бора их лучше убрать из-под тяги).

Насыщенный раствор хлористого водорода в метиловом спирте готовится пропусканием в охлаждаемый метиловый спирт (250 мл) в течение 1—2 час. быстрого тока сухого хлористого водорода. Для получения последнего рекомендуется следующий простой и удобный способ.

100 г NaCl помещают в коническую колбу из стекла «ширекс» емкостью 500 мл и закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями. Через одно отверстие проходит узкая стеклянная отводная трубка, ведущая в колбу с метиловым спиртом, через другое отверстие проходит капельная воронка с длинной трубкой, нижний конец которой находится в маленькой пробирке с 95%-ной серной кислотой, помещенной на дне колбы, причем конец трубки немного погружен в серную кислоту.

Через воронку приливают время от времени, для непрерывного выделения сильного тока хлористого водорода, 95%-ную  $H_2SO_4$  (порциями по 5—10 мл) до тех пор, пока объем прибавленной  $H_2SO_4$  не достигнет 100 мл. После этого для усиления реакции смесь нагревают на электрической плитке (температура не должна превышать 80°).

После насыщения метилового спирта хлористым водородом выделение газа прекращают погружением колбы в холодную воду. Прибор для получения хлористого водорода сохраняют в собранном виде для следующих опытов. Так как вначале хлористый водород очень сильно поглощается спиртом, следует опасаться обратного засасывания метилового спирта в прибор для получения хлористого водорода. Обратному засасыванию препятствует конец воронки, погруженный в серную кислоту и действующий как предохранитель.

Нагревание колбы следует регулировать таким образом, чтобы выделялась быстрая струя газа. Это также уменьшает опасность обратного засасывания и уменьшает время, необходимое для насыщения метилового спирта хлористым водородом. Применение концентрированной серной кислоты устраняет необходимость в высушивании образующегося хлористого водорода<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> А. Нойс и В. Брэй. Качественный анализ редких элементов. М., 1936, стр. 227.

### Сплавление с борным ангидридом

Борный ангидрид  $B_2O_3$  представляет собой несколько менее энергичный плавень, чем бура, тоже не окисляющий. Применяется при анализе некоторых трудносплавляемых минералов.

Некоторым преимуществом борного ангидрида перед бурой является то, что при этом в анализ не вводится нелетучих веществ. Кроме того, сплавление с  $B_2O_3$  позволяет наряду с кремнекислотой произвести в той же пробе определение щелочных металлов. Нужно только иметь в виду, что при той высокой температуре, какая требуется при сплавлении с  $B_2O_3$ , некоторое количество щелочных металлов, возможно, улетучится. Борат натрия может медленно, но нацело улетучиться при нагревании на пламени паяльной горелки. При высокой температуре сплавления с  $B_2O_3$  возможны потери и других летучих веществ; так, например, фтор улетучивается почти полностью в виде трехфтористого бора  $BF_3$  (без потери кремнекислоты).

Операция сплавления с борным ангидридом и последующее удаление бора те же, что и при применении буры.

Употребляемый для сплавления борный ангидрид должен быть достаточно чистым. Для его приготовления чистую борную кислоту  $H_3BO_3$  перекристаллизовывают несколько раз из сильно разбавленной азотной кислоты и, наконец, из воды. Кристаллы обезвоживают сначала высушиванием, а затем сплавлением в платиновой чашке на паяльном огне. По охлаждении сплав измельчают и сохраняют в плотно закрывающейся склянке. Обезвоженный борный ангидрид гигроскопичен.

### Сплавление с кислыми фторидами

Кислые фториды (обычно  $KHF_2$ ) употребляются главным образом для разложения некоторых трудноплавких минералов, как, например, циркона, ниобатов, танталатов. Так как при этом сплавлении происходит удаление кремния, то в случае необходимости определить кремнекислоту ее определяют в навеске, разложенной другим плавнем.

Сплавление с  $KHF_2$  производится в платиновых тиглях; оно требует более низкой температуры и значительно меньшего времени, чем сплавление с другими плавнями, так как фториды некоторых металлов более или менее летучи, температура и время сплавления должны быть сведены к возможному минимуму, в особенности в присутствии титана, циркония, ниобия и тантала.

## 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКСИ КРЕМНИЯ ( $\text{SiO}_2$ )

Определение кремнекислоты в силикатах производится из так называемой «главной навески», после сплавления ее с углекислым натрием и переведения полученного сплава в раствор. Из этой же навески, кроме  $\text{SiO}_2$ , последовательно определяют  $\text{R}_2\text{O}_3$  ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , общее содержание железа в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ . При растворении сплава в соляной кислоте образовавшиеся при сплавлении щелочные силикаты разлагаются, кремнекислота при этом частично выделяется в виде белых студенистых хлопьев (гидрогель), частично же остается в коллоидальном состоянии в растворе (гидрозоля). Помимо указанных форм состояния — гидрозоля и гидрогеля — кремнекислота в момент образования (при действии на  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  соляной кислоты) может находиться также в состоянии молекулярного растворения, из которого она очень быстро переходит в состояние золя. Для того чтобы кремнекислота из коллоидального раствора могла выделиться в осадок более или менее количественно, одного присутствия соляной кислоты недостаточно; для этого раствор необходимо выпарить и выпавший гидрогель кремневой кислоты перевести высушиванием в нерастворимую форму (необратимый коллоид).

При высушивании гидратированная кремнекислота постепенно теряет воду, растворимость ее вследствие этого понижается, и, наконец, она переходит в малорастворимую или почти нерастворимую в кислотах форму. Высушивание сухого остатка при температуре выше  $110^\circ$  не рекомендуется, так как при этом, в случае присутствия больших количеств магния и бериллия, могут образоваться соответствующие им силикаты, которые легко растворимы в соляной кислоте. Кроме того, при высокой температуре высушивания осадок кремнекислоты получается более загрязненным различными примесями.

Как показывает качественный анализ, эти примеси, составляющие обычно 2—3 мг, зависят от состава силиката и являются главным образом из алюминия, титана, железа, фосфора и марганца. Сюда могут быть отнесены также реже встречающиеся цирконий, торий, ниобий, тантал, олово, вольфрам и некоторые другие. При основных породах содержание

титана в осадках кремнекислоты может иногда доходить до  $\frac{1}{4}$  всего его количества и даже несколько больше. Если в силикате одновременно присутствуют титан и фосфор, то они образуют очень труднорастворимое в разбавленных кислотах соединение — фосфат титана, который в заметном количестве остается в осадке кремнекислоты.

Ранее было принято высушивать кремнекислоту в течение продолжительного времени, теперь, однако, в соответствии с имеющимися исследованиями, считают, что для этого вполне достаточно  $\frac{3}{4}$ —1 часа. Более длительное высушивание бесполезно.

При выпаривании раствора, для обезвоживания кремнекислоты, обычно применяют соляную кислоту. Азотная и серная кислоты также пригодны для этой цели, но надо иметь в виду, что при употреблении азотной кислоты нередко образуются труднорастворимые основные соли, а при употреблении серной кислоты — мало или почти нерастворимые сульфаты щелочноземельных металлов (а также свинца, хрома), которые загрязняют осадок кремнекислоты. Виллард и Кейк<sup>1</sup> рекомендуют для обезвоживания кремнекислоты хлорную кислоту  $\text{HClO}_4$  (60—70%), так как этим путем можно достичь более полного выделения кремнекислоты и притом в более чистом виде, чем при применении соляной кислоты. К тому же операция обезвоживания с хлорной кислотой требует меньшей затраты времени.

При анализе минералов и горных пород с большим содержанием титана применение для обезвоживания кремнекислоты хлорной или серной кислоты представляет еще и то преимущество, что титан при этом может быть более полно удержан в растворе.

### Выделение и обезвоживание кремнекислоты

После того как сплавление силиката с углекислым натрием закончено и сплав переведен водой и соляной кислотой в раствор, последний выпаривают в фарфоровой или платиновой чашке на водяной бане до сухого состояния<sup>2</sup>. Это необходимо для того, чтобы выделить из раствора удерживающуюся еще в нем кремнекислоту и перевести ее в нерастворимое состояние.

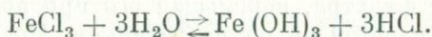
<sup>1</sup> Н. Н. Willard a. W. E. C a k e. J. Am. Soc., 1920, 42, 2208.

<sup>2</sup> Шинкай (S. Shinkai. J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1926, 29, 303) рекомендует для коагуляции кремнекислоты прибавлять в солянокислый раствор к концу выпаривания 3—4 г хлористого аммония.

Сухой остаток высушивают на кипящей водяной бане в течение  $\frac{3}{4}$ —1 часа. Для облегчения и ускорения высушивания сухой остаток время от времени подвергают легкому раздавливанию и перемешиванию при помощи стеклянной палочки, сплюснутой на конце в виде пестика (палочка все время должна находиться в чашке).

При силикатах, очень богатых кальцием, обезвоживание геля кремнекислоты рекомендуется производить на воздушной бане при 110—115°, так как хлористый кальций очень гигроскопичен и оказывает значительное сопротивление высушиванию.

По окончании высушивания сухой остаток смачивают концентрированной соляной кислотой и оставляют стоять не более 5—10 мин. для растворения образовавшихся при высушивании, вследствие гидролиза, основных солей алюминия, железа, титана и др.



Затем в чашку приливают около 50 мл горячей дистиллированной воды, перемешивают стеклянной палочкой, нагревают почти до кипения и сейчас же фильтруют через фильтр средней плотности (красная лента). Фильтрат собирают в стакан емкостью 250—300 мл.

Незначительное количество кремнекислоты, которое обычно остается приставшим к стенкам чашки, не следует стараться полностью перенести на фильтр, так как в этой же чашке таким же методом будет производиться вторичное выделение кремнекислоты из фильтрата.

Осадок кремнекислоты на фильтре тщательно промывают сначала горячей соляной кислотой (1 : 20), а под конец 2—3 раза водой. Промывать осадок одной только водой нельзя — это вызвало бы гидролиз солей алюминия, железа, титана и др., вследствие чего осадок кремнекислоты оказался бы загрязненным малорастворимыми основными солями этих металлов.

При обработке высушенного остатка соляной кислотой (для растворения солей), небольшая часть выделившейся в осадок кремнекислоты снова переходит в раствор. Хоулей<sup>1</sup> показал, что концентрированная соляная кислота в меньшей мере растворяет кремнекислоту, чем 18—25%-ная кислота, и что количество растворяющейся кремнекислоты пропорционально

<sup>1</sup> F. G. Hawley. Eng. Mining. J., 1917, 103, 541.

количеству примененной соляной кислоты. В литературе<sup>1</sup> имеются указания, что на кремнекислоту растворяющее действие оказывают и некоторые из присутствующих солей, в особенности хлористый натрий. Нагревание раствора также способствует увеличению перехода кремнекислоты в раствор, поэтому его не следует подвергать излишнему нагреванию.

Для того чтобы кремнекислоту, перешедшую в раствор под влиянием вышеуказанных причин, перевести в нерастворимое состояние, фильтрат с промывными водами подвергают в той же самой чашке вторичному выпариванию и высушиванию. Сухой остаток сушат в течение  $\frac{3}{4}$  — 1 часа, смачивают концентрированной соляной кислотой, через 5—10 мин. приливают около 30 мл горячей воды, нагревают для растворения солей и фильтруют через новый, меньшего размера фильтр. Для удаления кремнекислоты, приставшей к стенкам чашки, внутреннюю поверхность ее протирают влажным, сложенным вдвое кусочком фильтра, перемещая его при помощи стеклянной палочки с надетой на конце резинкой. После протирания эти кусочки переносят на фильтр. Осадок кремнекислоты вторичного выделения в большинстве случаев бывает незначительным и имеет грязноватый вид. Его промывают холодной 1%-ной соляной кислотой, а затем 2—3 раза водой.

Фильтрат с промывными водами сохраняют для дальнейших определений  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ .

Несмотря на такое двукратное выделение кремнекислоты и тщательность работы, незначительные количества ее все же еще остаются в растворе. Обычно ими пренебрегают и третьего выделения кремнекислоты не производят, считая, что эта относительно малая ошибка более чем компенсируется кремнекислотой, извлеченной из посуды и реактивов.

Оставшаяся в растворе кремнекислота в дальнейшем ходе анализа при осаждении аммиаком попадает в осадок гидроксидов алюминия, железа и т. п., где ее и учитывают в случае точных анализов. При этом, если осадок от аммиака мал и кремнекислота предварительно была выделена недостаточно полно, может случиться, что часть кремнекислоты не удержится осадком гидроксидов и останется в растворе<sup>2</sup>. При отсутствии в растворе осаждаемых аммиаком элементов можно прибавить 0,1 г  $FeCl_3$  или  $AlCl_3$ , осадить аммиаком и в полученном

<sup>1</sup> Перечень литературы по этому вопросу см. в книге В. Ф. Гиллебранд и Г. Э. Лендель. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., 1935, стр. 584—585, примеч. 15 и 16.

<sup>2</sup> В. Ф. Гиллебранд и Г. Э. Лендель. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., 1935, стр. 582, 767.

осадке гидроокисей определить кремнекислоту, как указано ниже.

Количество кремнекислоты, находимой в осадках гидроокисей, обычно колеблется в пределах 0,3—1,5 мг. О выделении кремнекислоты из осадка гидроокисей алюминия, железа и т. д. см. стр. 77.

Если для обезвоживания кремнекислоты применяют хлорную кислоту, то слав растворяют вначале в воде, а затем приливают 10 мл  $\text{HClO}_4$ . Вместо чашки здесь лучше пользоваться стаканом (из стекла «пирекс»). Содержимое стакана выпаривают сначала на водяной, а затем на песчаной бане или электрической плитке до обильного выделения паров хлорной кислоты. Затем стакан покрывают часовым стеклом (для уменьшения потери кислоты) и кипятят 10—15 мин. Содержимое стакана все время должно находиться в жидком состоянии. В случае выпадения солей (перхлоратов)<sup>1</sup> в стакан приливают еще хлорной кислоты, иначе кремнекислота может выделиться неполностью. К раствору (при охлаждении раствор затвердевает) приливают 4—5 объемов воды, нагревают до кипения и фильтруют. Осадок кремнекислоты промывают сначала горячей разбавленной соляной кислотой (1 : 20), а затем 2—3 раза водой. Фильтр с осадком высушивают, прокачивают и взвешивают, как описано ниже.

При анализах минералов, разлагаемых кислотами, выделение и обезвоживание кремнекислоты посредством хлорной кислоты осуществляют следующим образом. Если минерал не содержит органических веществ и непосредственно разлагается хлорной кислотой, навеску в 0,5—1,0 г обрабатывают в стакане 30 мл  $\text{HClO}_4$  (1 : 2). В противном случае для разложения употребляют другую кислоту (соляную или азотную), а затем уже приливают требуемое количество хлорной кислоты. Раствор выпаривают до обильного выделения паров последней и т. д.

### Прокаливание кремнекислоты

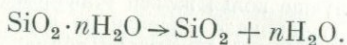
Кремнекислоту, выделенную двукратно из раствора, помещают вместе с фильтрами в платиновый тигель, ставят на асбестовую сетку и нагревают снизу полным пламенем сначала одной, а затем двух газовых горелок.

Ввиду чрезвычайной легкости порошка кремнекислоты в высушенном состоянии следует переносить фильтры с осадками кремнекислоты в тигель, когда они еще влажны. По этой же причине не следует допускать вспыхивания фильтров при озолении, так как это влечет за собой вынос из тигля мельчайших частичек кремнекислоты.

Озление фильтров на асбестовой сетке удобно в том отношении, что при этом не расходуется внимание аналитика, фильтры истлевают постепенно, не давая вспышек, при дальнейшем прокаливании уголь фильтра легко и быстро сгорает и осадок кремнекислоты получается совершенно белый.

<sup>1</sup> В присутствии большого количества алюминия и калия некоторое их количество в виде перхлоратов всегда выделяется из горячего раствора.

Быстро же обугленный фильтр (в особенности при закрытой крышке тигля) дает плохо выгорающий уголь, остатки (следы) которого чрезвычайно трудно, а иногда и невозможно удалить даже при продолжительном прокаливании. Для прокаливания тигель с осадком помещают на фарфоровый треугольник, прикрывают немного крышкой и прокаливают вначале слабо, пока не выгорит весь уголь, а затем при 1000—1200°, с закрытой крышкой в течение 20—30 мин.



Если газовые горелки не дают требуемой температуры, то прокаливание следует заканчивать на паяльной горелке.

Прокаливание кремнекислоты можно производить также в электрическом муфеле.

По окончании прокаливания тигель с осадком переносят для охлаждения в эксикатор и через 25—30 мин. взвешивают. Взвешивание производят по возможности быстро, так как прокаленная кремнекислота заметно гигроскопична.

Повторное прокаливание осадка кремнекислоты (для достижения постоянного веса) проводится в течение 15—20 мин. Осадок кремнекислоты после прокаливания должен быть снежно-белым и не иметь оплавлений. Если таковые имеются, это указывает на неполное удаление щелочных солей при промывании осадка.

#### Проверка осадка кремнекислоты на чистоту

Кремнекислота, обладая большой адсорбционной способностью, всегда бывает в большей или меньшей степени загрязнена примесями солей алюминия, железа, титана и некоторыми другими, которые невозможно удалить из осадка обычным путем. Поэтому, чтобы установить истинный вес двуокиси кремния, взвешенный в тигле осадок смачивают несколькими каплями воды, приливают 4—5 капель серной кислоты (1:2) и в зависимости от величины осадка 5—10 мл фтористоводородной кислоты. Тигель ставят на электрическую плитку с закрытой спиралью или водяную баню и выпаривают (под тягой!), не доводя до кипения.

При малом процентном содержании  $\text{SiO}_2$  следует употреблять серную кислоту в несколько большем количестве, чтобы обеспечить полный перевод всех примесей осадка в сульфаты, а также предотвратить потерю титана (в виде  $\text{TiF}_4$ ), содержание которого возрастает с увеличением основности породы.

Указанного количества фтористоводородной кислоты в большинстве случаев вполне достаточно для полного удаления кремния в виде  $\text{SiF}_4$ , и только иногда приходится прибегать к повторному добавлению.

Чистота применяемой фтористоводородной кислоты имеет существенное значение. О проверке  $\text{HF}$  на чистоту см. стр. 25.

После того как  $\text{SiF}_4$  и избыточная  $\text{HF}$  удалены выпариванием, приступают к удалению серной кислоты. Этого можно достичь осторожным нагреванием тигля на голом пламени горелки, следя за тем, чтобы не было вскипания (разбрызгивания). После удаления серной кислоты тигель с остатком прокаливают на сильном пламени в течение 5—10 мин., охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

При прокаливании сульфаты алюминия, железа, титана и другие превращаются в окислы, в виде которых они были взвешены первоначально, вместе с двуокисью кремния.

Разность двух взвешиваний — первого, до обработки осадка двуокиси кремния фтористоводородной и серной кислотами, и второго, после указанной обработки — представляет вес чистой  $\text{SiO}_2$ . К полученному весу  $\text{SiO}_2$  в дальнейшем нужно будет прибавить вес двуокиси кремния, выделенной из осадка гидроокисей алюминия, железа, титана и др. (см. стр. 77).

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{a \cdot 100}{b},$$

где  $a$  — вес двуокиси кремния,

$b$  — взятая для анализа навеска.

Здесь следует отметить, что если сплавление силиката с содой произошло недостаточно полно, неразложившаяся часть силиката попадет в осадок кремнекислоты и внесет в ее определение ошибку. Обработка фтористоводородной и серной кислотами не устранит этой ошибки, так как вес сопровождающих двуокись кремния веществ до и после обработки этими кислотами редко остается неизменным. Так, например, если в состав неразложившейся части силиката входили кальций, магний или щелочные металлы, то после обработки осадка фтористоводородной и серной кислотами они перейдут в трудно-разложимые прокаливанием сульфаты, что увеличит вес остатка после обработки этими кислотами и, следовательно, уменьшит вес  $\text{SiO}_2$ .

Колебания между параллельными определениями  $\text{SiO}_2$  при тщательном выполнении анализа не должны превышать 0,1%.

Взвешенный остаток, после проверки  $\text{SiO}_2$  на чистоту, далее сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия

или соды. Сплав выщелачивают при нагревании водой и соляной кислотой и раствор присоединяют к фильтрату от кремнекислоты, сохраненному для определения алюминия, железа, титана, кальция и магния.

### А. Влияние некоторых элементов на определение $\text{SiO}_2$

Некоторые из элементов, если не учитывать их присутствия, могут влиять на результат определения  $\text{SiO}_2$ , а также и на дальнейший ход анализа, внося в него те или иные погрешности.

Для того чтобы избежать этих погрешностей или свести их к минимуму, необходимо принять к сведению следующие замечания об этих элементах.

**Фтор.** Определение двуокси кремния при содержании фтора не выше 0,3% производится обычным образом. При выпаривании солянокислого раствора часть кремния теряется в виде летучего четырехфтористого кремния  $\text{SiF}_4$ . Если принять, что весь фтор улетучится в виде  $\text{SiF}_4$ , то потеря кремния будет равна  $\frac{3}{4}$  веса фтора. Практически она будет значительно меньше, так как некоторое количество фтора теряется при сплавлении в виде фторида щелочного металла, а также потому, что  $\text{SiF}_4$  в присутствии влаги (при выпаривании раствора) распадается и некоторое количество фтора при этом теряется в виде  $\text{HF}$ . Большая часть фтора связывается в кремнефтористые соли; последние при прокаливании кремнекислоты подвергаются частичному разложению, при обработке же фтористоводородной и серной кислотами содержащийся в них металл (обычно натрий), если он не улетучился при прокаливании, взвешивается в виде сульфата. Во всяком случае, указанную ошибку можно не принимать во внимание, так как она падает на составную часть, присутствующую в большом количестве.

Потерю кремния можно значительно уменьшить, если растворение сплава производить в насыщенном растворе борной кислоты, но тогда выделенную обычным путем кремнекислоту необходимо перед прокаливанием обработать для удаления бора метиловым спиртом, насыщенным хлористым водородом (см. стр. 38).

Влияния фтора можно почти совсем избежать, если пробу сплавить с борным ангидридом (стр. 40). Фтор при сплавлении улетучится почти полностью в виде трехфтористого бора  $\text{BF}_3$ , а фтор, перешедший в раствор, свяжется в фтороборную кислоту  $\text{HBF}_4$ . (Выделение кремнекислоты и удаление из нее бора

производится так же, как и при растворении содового сплава в насыщенном растворе борной кислоты.)

При больших количествах кремнекислоты этот метод дает вполне удовлетворительные результаты. При малом же количестве кремнекислоты и большом количестве фтора результаты получаются низкими. В этом случае определение двуокиси кремния следует производить, как указано на стр. 261.

**Б о р.** Если в минерале или горной породе присутствует бор, то он всегда сопровождает кремнекислоту. При обработке осадка  $\text{SiO}_2$  фтористоводородной и серной кислотами, бор улетучивается в виде  $\text{BF}_3$ , и вследствие этого для  $\text{SiO}_2$  получаются завышенные результаты. Если в пробе присутствуют заметные количества бора, он всегда будет содержаться в осадке от аммиака и будет приниматься за алюминий. Поэтому при определении  $\text{SiO}_2$  бор необходимо удалить обработкой выпаренного почти досуха раствора сплава метиловым спиртом, насыщенным хлористым водородом.

**Щ е л о ч н ы е с о л и.** В хорошо промытой кремнекислоте не должно быть щелочных солей. Присутствие их в кремнекислоте нежелательно, так как при прокаливании последней некоторое количество щелочной соли улетучивается, оставшаяся же часть при высокой температуре разлагается с образованием щелочного силиката, который при обработке осадка  $\text{SiO}_2$  фтористоводородной и серной кислотами разлагается и щелочной металл взвешивается вместо окиси в виде сульфата; вследствие этого результат для  $\text{SiO}_2$  получается несколько заниженным. Если остаток после обработки осадка  $\text{SiO}_2$  фтористоводородной и серной кислотами прокаливается при слишком высокой температуре, то щелочной сульфат улетучивается, и для  $\text{SiO}_2$  получается завышенный результат.

Чтобы уменьшить указанные ошибки (в идеальном случае все примеси к осадку  $\text{SiO}_2$  должны иметь как до обработки его фтористоводородной и серной кислотами, так и после, один и тот же вес), осадок кремнекислоты перед прокаливанием можно смочить несколькими каплями разбавленной серной кислоты (1 : 4); однако устранить ошибку полностью этим путем нельзя, так как при прокаливании может образоваться силикат щелочного металла.

Присутствие в осадке кремнекислоты сульфатов щелочноземельных металлов также нежелательно так как при прокаливании кремнекислоты они могут образовывать силикаты ( $\text{CaSO}_4$  начинает разлагаться при  $1200^\circ$ ,  $\text{BaSO}_4$  при  $1510^\circ$ . В присутствии  $\text{SiO}_2$  температура разложения их понижается).

**Титан и цирконий.** Эти элементы попадают в осадок кремнекислоты частично вследствие большой склонности солей этих элементов к гидролизу. Если одновременно с титаном и цирконием присутствует фосфорная кислота, то кремнекислота загрязняется ими в виде соответствующих фосфатов. В дальнейшем ходе анализа титан и цирконий попадают в осадок от аммиака, и если их не учитывать, то они будут сочтены за алюминий.

**Ниобий и тантал.** При обычном ходе анализа большая часть ниобия и тантала выделяется вместе с кремнекислотой. После обработки осадка фтористоводородной и серной кислотами оба элемента остаются в остатке в виде пятиоксидей. В дальнейшем ниобий и тантал попадают в осадок от аммиака, и если их не принять во внимание, то они будут сочтены за алюминий. При определении в осадке от аммиака остаточной кремнекислоты ниобий и тантал вновь выделяются.

**Фосфор.** В присутствии фосфатов удаление серной кислоты после обработки осадка двуокиси кремния фтористоводородной и серной кислотами следует производить при возможно более низкой температуре, чтобы уменьшить потерю фосфорной кислоты.

**Вольфрам.** Если присутствует вольфрам, то он частично выделяется вместе с кремнекислотой. При малых количествах вольфрама выделение его может не произойти совсем. Кремнекислота от выделенной вольфрамовой кислоты окрашивается в желтый цвет.

При прокаливании кремнекислоты и остатка после обработки  $\text{SiO}_2$  фтористоводородной и серной кислотами большая часть вольфрама теряется, потому что окись вольфрама  $\text{WO}_3$  при температуре выше  $850^\circ$  летуча. Вольфрам, перешедший в раствор, попадает далее почти полностью в осадок от аммиака.

**Олово.** При выпаривании солянокислого раствора сплава олово частично улетучивается, оставшаяся же в растворе часть вследствие гидролиза выпадает в осадок вместе с кремнекислотой. При обработке осадка  $\text{SiO}_2$  фтористоводородной и серной кислотами продукты гидролиза солей олова изменяют свой состав и вносят, таким образом, ошибку в определение  $\text{SiO}_2$ . Для отделения олова от кремнекислоты обезвоживание последней производят с серной или хлорной кислотой.

**Свинец.** При малых количествах свинца обычный ход анализа не нарушается. Для отделения больших количеств свинца от кремнекислоты обезвоживание ее рекомендуется производить с хлорной кислотой (свинец в фильтрате осаждают сероводородом).

## Б. Определение $\text{SiO}_2$ в минералах и породах с высоким содержанием кремнекислоты

При анализе минералов и пород с высоким содержанием кремнекислоты, как кварц, халцедон, кварцевые пески<sup>1</sup> и т. п., определение  $\text{SiO}_2$  может быть выполнено достаточно быстро и точно посредством прямой отгонки кремния в виде  $\text{SiF}_4$ .

Применение этого метода ограничивается, однако, теми случаями, когда анализируемый материал содержит небольшое количество примесей, причем вес этих примесей после прокаливании пробы и после отгонки кремния в виде  $\text{SiF}_4$  остается одним и тем же.

Предлагаемый метод по точности равноценен общепринятому методу (сплавление с содой, двукратное выделение кремнекислоты), а в отношении быстроты выполнения значительно превосходит его, в особенности при серийных анализах.

Присутствие в анализируемой пробе примесей силикатов щелочных металлов, например полевых шпатов, слюд и т. п., нежелательно, так как при обработке пробы фтористоводородной и серной кислотами они разлагаются. При прокаливании же остатка после обработки этими кислотами щелочные соли улетучиваются, что приводит к повышенному для  $\text{SiO}_2$  результату. Если этих примесей немного, указанной ошибкой можно пренебречь.

Определение  $\text{SiO}_2$  методом прямой отгонки кремния фтористоводородной кислотой выполняется следующим образом. В платиновый тигель отвешивают 1 г тонкоизмельченной пробы и прокаливают ее на паяльной горелке до постоянного веса. После взвешивания навеску в тигле смачивают несколькими каплями воды, приливают 3 мл азотной кислоты и 6 мл фтористоводородной кислоты. Тигель закрывают крышкой и ставят для разложения на не слишком горячую электрическую плитку с закрытой спиралью. Спустя некоторое время, крышку удаляют и содержимое тигля медленно выпаривают до сухого состояния. Иногда для полного разложения пробы и удаления кремния такой однократной обработки может оказаться недостаточно, тогда в тигель приливают еще 1—2 мл  $\text{HNO}_3$  и 6 мл  $\text{HF}$  и повторяют выпаривание.

Следует отметить, что кремнекислота кристаллической формы по сравнению с осажденной кремнекислотой и большинством

<sup>1</sup> П. И. Васильев и И. И. Ромм. Анализ стеклопромышленных песков. Тр. Инст. прикл. мин., М., 1932.

силикатных минералов подвергается значительно труднее действию фтористоводородной кислоты.

По окончании выпаривания к сухому остатку приливают 3 мл азотной кислоты и снова выпаривают до сухого состояния. Это выпаривание, имеющее целью полное удаление фтора, повторяют два или три раза. Затем тигель с сухим остатком нагревают для разложения азотнокислых солей и, наконец, прокалывают и взвешивают. Разность между весом первоначально прокаленной пробы и конечным (после удаления кремния в виде  $\text{SiF}_4$ ) представляет вес  $\text{SiO}_2$ .

Примеси (в виде окислов), оставшиеся в тигле, если позволяет их количество, определяют обычными методами силикатного анализа. В большинстве случаев для их определения приходится брать большую навеску (2—10 г) и проводить разложение в платиновой чашке.

При отсутствии в пробе щелочных и щелочноземельных металлов разложение пробы может быть произведено также смесью фтористоводородной и серной кислот, что дает не менее хорошие результаты. При наличии щелочноземельных металлов разложение таким способом не может быть рекомендовано, потому что полное переведение сульфатов щелочноземельных металлов в окислы совершается крайне медленно и требует высоких температур ( $\text{MgSO}_4$  начинает разлагаться при  $890^\circ$ ,  $\text{CaSO}_4$  при  $1200^\circ$ ,  $\text{BaSO}_4$  при  $1510^\circ$ ).

О поведении сульфатов щелочных металлов при прокаливании см. стр. 49.

## 6. ОБРАБОТКА РАСТВОРА (ПОСЛЕ ВЫДЕЛЕНИЯ КРЕМНЕКИСЛОТЫ) СЕРОВОДОРОДОМ

После выделения кремнекислоты может возникнуть необходимость в обработке полученного фильтрата сероводородом. Так как в силикатных горных породах осаждаемые сероводородом элементы встречаются редко, обработка фильтрата сероводородом может потребоваться только в отдельных случаях. Наиболее часто к ней приходится прибегать при анализах минералов или материалов неизвестного состава.

Независимо от того, присутствуют ли в фильтрате элементы сероводородной группы, обработку его сероводородом часто приходится производить вследствие перехода некоторого количества платины в раствор из платиновых тиглей и чашек. Если сплавление с карбонатом натрия производилось на пламени горелки в отсутствие окислителя (селитры), то платины в растворе может совсем не оказаться или ее будет лишь незначительное количество, которым можно вполне пренебречь. Однако платина может попадать в раствор и косвенным путем, например при действии соляной кислоты на манганаты, хроматы и ванадаты натрия, образующиеся при сплавлении. Этого можно избежать, употребляя при выщелачивании и выпаривании фарфоровые чашки. Платина может попадать в раствор также вследствие восстановления  $\text{FeCl}_3$  до  $\text{FeCl}_2$  платиной чашки, в особенности при большом содержании в растворе железа. Применения платиновых чашек в этих случаях следует избегать.

Осаждение платины сероводородом производится из кислых растворов с широким интервалом кислотности. Обычно для этого вполне пригодной оказывается та кислотность, которую раствор уже имеет, т. е. 3—5%  $\text{HCl}$  (по объему). Если желательно уменьшить кислотность раствора, не следует производить его нейтрализацию аммиаком, так как образующиеся комплексные аммиачные платиновые соединения обладают большой стойкостью и осаждение платины сероводородом из таких растворов практически невозможно. Избыток кислоты лучше всего удалить выпариванием.

Для осаждения платины сероводородом через нагретый до 85—90° раствор в течение 30—45 мин. пропускают ток

сероводорода, поддерживая раствор в горячем состоянии. Выделившийся осадок отфильтровывают через фильтр средней плотности и промывают сероводородной водой, слегка подкисленной соляной кислотой (или же 1—2%-ным раствором хлористого аммония, содержащим немного сероводорода и слегка подкисленным соляной кислотой).

Так как после обработки раствора сероводородом значительная часть железа будет находиться в виде двухвалентного, то прежде чем продолжать анализ, необходимо перевести все железо в трехвалентную форму.

Следует иметь в виду, что некоторое, весьма незначительное, количество железа может быть восстановлено также в том случае, если выпаривание и выделение кремнекислоты производится в платиновой чашке.

Окисление двухвалентного железа производят после предварительного кипячения раствора для удаления сероводорода, при помощи перекиси водорода, брома или азотной кислоты. Избыток окислителя ( $H_2O_2$ , Br) удаляется кипячением.

После удаления из раствора металлов, осаждаемых сероводородом, или без их удаления, если обработка раствора сероводородом была признана излишней, приступают к осаждению элементов группы полоторных окислов.

## 7. ОСАЖДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

При анализах минералов и горных пород в осадке после осаждения этой группы могут встретиться в весомых и открываемых количествах следующие элементы: титан, цирконий, алюминий, железо, хром, ванадий, фосфор и из реже встречающихся элементов — уран, бериллий, ниобий, тантал и редкие земли.

К этому перечню следует отнести также:

1. Кремний — те небольшие его количества, которые остаются в растворе после выделения главной массы кремнекислоты и захватываются затем осадком гидроокисей. Эта кремнекислота может быть выделена из осадка и определена, как указано на стр. 77.

2. Марганец, частично попадающий в осадок при неправильно проведенном осаждении (аммиаком), в особенности при большом его содержании в пробе.

3. Бор, если он присутствует в заметном количестве. В этом случае бор должен быть удален в начале анализа (см. стр. 38).

4. Магний и щелочноземельные металлы, которые при некоторых обстоятельствах могут частично также попадать в осадок гидроокисей.

Осаждение элементов этой группы и некоторые, часто встречающиеся в этой стадии анализа методы разделения элементов основаны на регулировании величины концентрации водородных ионов раствора, так как выпадение гидроокиси того или иного элемента происходит только при определенной величине рН раствора. Значения рН, при которых происходит осаждение гидроокисей некоторых металлов из разбавленных растворов этих солей, показаны на рис. 4. При пользовании этими цифрами для количественного разделения металлов в виде их гидроокисей следует иметь в виду, что эти цифры не совсем точны, а имеют среднее значение. Так, осаждение гидроокиси алюминия аммиаком начинается при рН, равном 3, и полностью заканчивается при рН, равном 4,1. Присутствие в растворе других солей оказывает влияние на величину рН. Кроме того, в присутствии некоторых ионов, как, например,  $SO_4^{2-}$ , при осаждении могут образоваться основные соли, рН выделения которых будет несколько иным.

Чем больше разница в значениях рН, при которых выделяются гидроокиси, тем более полно можно отделить их друг от друга. Так, например, марганец (рН=8,7), никель (рН=6,7) и кобальт (рН=6,8) можно полностью отделить от алюминия (рН=4,1), железа (рН=2,0) и хрома (рН=5,3), если тщательно установить концентрацию водородных ионов раствора. При небольшой разнице между величинами рН разделения достичь невозможно, так как при установлении желаемой концентрации

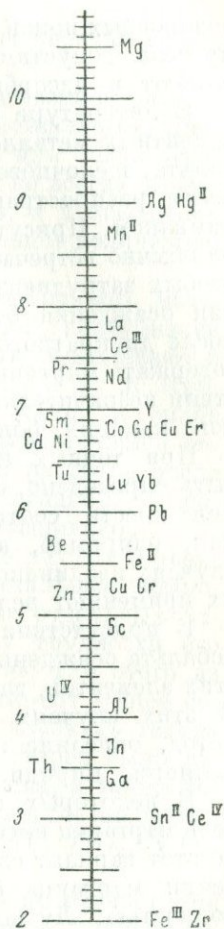


Рис. 4. Величины рН выделения различных гидроокисей<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Х. Т. Бриттон. Водородные ионы. ОНТИ, М., 1936; Э. А. Остроумов. Зав. лаб., 1947, 13, № 4; Э. А. Остроумов. Журн. аналит. химии, 1948, 3, вып. 3.

водородных ионов нельзя в раствор ввести осадитель, не перейдя предела допустимого значения рН. На полноту разделения влияют и адсорбционные свойства осадка.

В литературе описаны различные методы осаждения трехвалентных металлов и отделения их от марганца, никеля, кобальта, щелочноземельных металлов, магния и щелочей. Наиболее распространенным из них является метод осаждения аммиаком. Присутствие марганца в тех количествах, в каких он обычно встречается в силикатных горных породах, не вносит особых затруднений при применении этого метода. Если условия осаждения были соблюдены точно, осадок гидроокисей, после двукратного осаждения аммиаком, практически не будет содержать марганца, он будет находиться в растворе. Впоследствии незначительная его часть попадет в осадок щавелевокислого кальция, большая же часть — в осадок фосфата магния.

При точных анализах это количество марганца должно быть определено, с тем чтобы можно было в результате для магния внести соответствующее исправление. Другие методы, как, например, ацетатный, янтарнокислый, дают в разных случаях неодинаково удовлетворительные результаты, а потому их применяют редко.

В присутствии больших количеств марганца, никеля или кобальта осаждение аммиаком не приводит к полному отделению этих элементов, даже после двукратного переосаждения осадка. В этих случаях применяют пиридиновый или бензоатный метод, описание которых приводится ниже. Лучшим из них является пиридиновый метод.

В некоторых случаях представляется рациональным осадить марганец вместе с гидроокисями алюминия, железа и т. п., но этот вариант следует применять с осторожностью. При окислении марганца бромом осаждение его не всегда происходит полностью. Лучшие результаты получаются при окислении марганца персульфатом аммония, но он может внести в анализ некоторые затруднения. Отмечая недостатки этого метода, необходимо заметить, что применение его в ряде случаев может значительно упростить анализ, и его следует иметь в виду в особенности при анализах практического значения.

Несмотря на большое количество элементов, которые могут входить в состав осадка группы полуторных окислов, дальнейший анализ его не встречает больших затруднений.

В основном осадок гидроокисей большинства силикатных горных пород слагается обычно из алюминия и железа; в значительно меньшем количестве могут присутствовать титан и фосфор, реже цирконий, ванадий и хром. Случай же одновре-

менного присутствия всех или большинства из перечисленных выше элементов очень редки.

В практике силикатного анализа непосредственное определение в этом осадке всех составляющих его компонентов применяется в редких случаях, главным образом при очень ограниченном количестве материала. Такой анализ не всегда бывает прост, требует значительно большего времени, а в отношении некоторых компонентов, присутствующих в малом количестве, является и недостаточно точным.

Обычно (при достаточном количестве анализируемого материала) поступают следующим образом: осадок гидроокисей  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Ti(OH)_4$  и т. п. прокаливают, взвешивают и получают вес суммы окислов  $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2$  и т. д. Прокаленный осадок сплавляют с пиросульфатом калия и сплав растворяют в разбавленной серной кислоте. Выделившийся небольшой осадок кремнекислоты (оставшейся в растворе после выделения главной ее массы и захваченной осадком гидроокисей) отфильтровывают, прокаливают и взвешивают.

В фильтрате определяют общее содержание железа (объемным путем) и титан (колориметрически). Остальные компоненты осадка суммы окислов определяются из отдельных навесок<sup>1</sup>. Содержание алюминия ( $Al_2O_3$ ), ввиду трудности его прямого определения, вычисляют «по разности»; для этого из веса прокаленного осадка смеси окислов вычитают общее содержание железа, выраженное в виде  $Fe_2O_3$ , двуокись титана и то небольшое количество кремнекислоты, которое было извлечено при растворении пиросульфатного сплава, а также содержание других компонентов, которые входили в состав осадка и были определены из отдельных навесок ( $P_2O_5$ ,  $ZrO_2$ ,  $V_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , редкие земли и др.).

Определение содержания алюминия ( $Al_2O_3$ ) по разности не может считаться точным, так как при таком исчислении на окись алюминия падают все ошибки отдельных определений. Однако, несмотря на это, вычисление  $Al_2O_3$  по разности, установившееся в практике анализа горных пород, может быть оправдано тем, что и при прямом определении алюминия ошибка может быть не меньшей вследствие трудности его отделения от примесей, а также и значительной затраты времени, какое требуется на его прямое определение.

Примечания. 1. Применяемый к осадку полуторных окислов термин «гидроокиси» металлов не вполне точен.

<sup>1</sup> Приведенной схемы анализа приходится придерживаться не всегда, иногда в этом осадке определяют также ванадий и хром.

Под гидроокисью металла обычно понимают соединение, имеющее постоянный состав, отвечающий его химической формуле, например  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$  и т. п.

В нашем случае мы этого не имеем. Первичные частицы осадка в процессе его образования, соединяясь друг с другом, образуют более крупные частицы, которые удерживают большое количество воды. Часть этой воды связана химически, часть же удерживается физическими силами (адсорбцией), причем общее ее количество в осадке не является постоянным. Поэтому осадки гидроокисей четырех-, трех- и многих двухвалентных металлов было бы правильнее рассматривать как гидроокиси с присоединенным неопределенным количеством воды.

2. Объем аморфного осадка в зависимости от условий осаждения может колебаться в широких пределах.

С увеличением поверхности аморфного осадка адсорбционная способность его возрастает, а, следовательно, увеличивается и загрязнение веществами, находящимися в растворе. При общепринятом способе осаждения осадки получаются большими по объему и плохо отстаивающимися. Декантация таких осадков затруднительна. Фильтруются и промываются они также плохо. Поэтому при осаждении необходимо стремиться получить осадок более плотной модификации с меньшей адсорбционной способностью.

Н. А. Тананаев<sup>1</sup> предлагает с практической точки зрения придерживаться деления всех осадков, при всем их индивидуальном различии, на две группы: аморфные и кристаллические. Различие в характере и свойствах этих осадков обуславливает разницу и в ряде условий их получения.

Н. А. Тананаев рекомендует производить осаждение аморфных осадков из концентрированных растворов на том основании, что осадок по объему будет тем меньшим, чем меньше объем раствора, из которого он выделяется. Осаждение ведется по возможности быстро, не очень разбавленным осадителем. Раствор с осадком тщательно перемешивают, чтобы осадитель возможно полнее прореагировал с осаждаемым веществом в неразбавленном виде, после чего объем доводится водой до обычных 150—200 мл. При таком осаждении (из практически допустимых концентрированных растворов) осадки получаются плотными, отстаивающимися через 2—3 мин. Они фильтруются и промываются значительно быстрее. Адсорбционная способность их незначительна.

Строго говоря, резкую границу между аморфным и кристаллическим веществом провести нельзя. Между ними имеется постепенный переход, причем нередко в веществе могут одновременно присутствовать в разных количественных соотношениях обе эти формы.

Употребление терминов «аморфный» и «кристаллический» основывается обычно только на внешних морфологических признаках вещества. При помощи рентгеноанализа установлено, что многие «аморфные» осадки имеют на самом деле более или менее резко выраженную кристаллическую структуру, которую не удастся обнаружить простым путем (микроскопом), так как размеры мельчайших частиц осадка лежат за пределами длины волны видимого света.

Морфологический вид и свойства осадков зависят не только от их структуры, но и от других факторов, как, например, степени дисперсности, гидратации, т. е. адсорбции частицами осадка молекул воды, температуры, при которой происходит образование осадка, и др.

<sup>1</sup> Н. А. Тананаев. Весовой анализ. Харьков, Гос. научно-техн. изд. Украины, 1934; Н. А. Тананаев. Зав. лаб., 1935, 4, № 11.

Рентгенографическое исследование некоторых аморфных осадков<sup>1</sup> показало, что осадки тем более приближаются к аморфным, чем выше концентрации реагирующих растворов. Дисперсность же их оказывается выше, чем при обычном осаждении из разбавленных растворов. Уменьшение удельного объема осадка (при осаждении из концентрированных растворов) объясняется меньшей сольватацией частиц и более плотным их сближением благодаря недостатку жидкой фазы.

### А. Осаждение аммиаком (без марганца)

Число металлов, осаждаемых аммиаком, довольно велико. Поэтому осадки от аммиака, получающиеся при анализах минералов, горных пород, руд и др., могут иметь сложный состав. Как уже указывалось, отделение гидроокисей металлов этой группы от марганца, никеля, кобальта, щелочноземельных металлов и магния, при тех небольших количествах, в которых они обычно присутствуют в горных породах, происходит практически полностью. На количественную сторону этого отделения существенное значение имеет следующее:

1. Для большинства случаев достаточно бывает одного переосаждения осадка. При большом содержании магния необходимо его двукратное переосаждение.

2. Раствор должен содержать достаточное количество аммонийной соли (2—3 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на каждые 100 мл раствора). В большинстве случаев того количества хлористого аммония, которое образуется в результате нейтрализации раствора аммиаком, оказывается достаточным, и только в некоторых случаях его приходится увеличивать (например при большом содержании магния). Вместо прибавления твердой соли, которая редко бывает чистой, в раствор приливают соляную кислоту и нейтрализуют ее чистым аммиаком.

Присутствие в растворе большого количества аммонийной соли ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) необходимо по следующим причинам. Аммонийная соль при осаждении гидроокисей действует как буфер, способствуя приведению рН раствора к требуемой величине. Ее присутствие предотвращает осаждение гидроокисей магния и марганца, которое может произойти, если концентрация  $\text{OH}^-$  в растворе будет высокой. Прибавление  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , увеличивая содержание иона аммония, влечет за собой подавление ионизации  $\text{NH}_4\text{OH}$  и, следовательно, уменьшение концентрации  $\text{OH}^-$ . Аммонийная соль уменьшает адсорбцию кальция, магния, марганца, никеля, кобальта, щелочей и некоторых других

<sup>1</sup> И. П. Алимарин. К вопросу о строении осадков, получающихся в химическом анализе. Журн. прикл. химии, 1937, 10, вып. 1.

элементов<sup>1</sup>. Увеличение концентрации ионов аммония вызывает большую адсорбцию ионов аммония, понижая соответственно этому адсорбцию других катионов. Другими словами, ионы аммония играют роль замещающих ионов. Следует отметить, что это замещение имеет место и при промывании осадка разбавленным раствором аммонийной соли (обменная адсорбция). Наконец, аммонийная соль способствует коагуляции выпадающего осадка.

3. При осаждении гидроокисей в присутствии марганца (величина рН раствора не должна превышать 7) важно, чтобы фильтрация производилась сейчас же после окончания осаждения, так как марганец в щелочной среде легко окисляется кислородом воздуха и при долгом соприкосновении с воздухом начинает выделяться в осадок в виде гидрата двуокиси.

Ниже приводятся краткие сведения о поведении элементов группы полуторных окислов при осаждении их аммиаком.

**Т и т а н и ц и р к о н и й.** В обычном ходе анализа силикатов титан и цирконий выпадают частично вследствие гидролиза их солей в осадок кремнекислоты. В дальнейшем они попадают в осадок от аммиака.

$Ti(OH)_4$  и  $Zr(OH)_4$  в избытке аммиака не растворяются. Если присутствует фосфорная кислота, то цирконий, в зависимости от содержания последней, частично или полностью осаждается в виде нерастворимого фосфата с кремнекислотой.

**А л ю м и н и й.** В присутствии алюминия осаждение аммиаком необходимо производить при тщательном регулировании концентрации водородных ионов. Значение рН, отвечающее минимальной растворимости  $Al(OH)_3$ , лежит в пределах 6,5—7,5. При большом избытке аммиака происходит обратное растворение гидроокиси алюминия, которое становится значительным при величине рН=9. Некоторая потеря алюминия при осаждении вследствие его растворимости вызывает ошибки в определении кальция и магния, так как алюминий, перешедший в раствор, осаждается отчасти с кальцием, большей же частью с магнием, еще более увеличивая и без того наблюдающиеся при их определении ошибки.

В присутствии фтора и органических веществ алюминий осаждается аммиаком неполностью. Неполное осаждение алюминия происходит также в присутствии очень больших коли-

<sup>1</sup> Адсорбция металлов возрастает с увеличением валентности и с уменьшением растворимости их гидроокисей. Так, адсорбция кальция и магния происходит сильнее, чем калия, натрия и аммония.

ществ фосфатов. Малые количества алюминия могут в этом случае не выпасть в осадок.

**Ж е л е з о.** Выпадение гидроокиси железа при осаждении аммиаком начинается еще до наступления щелочной реакции раствора. Растворимость гидроокиси железа незначительна, поэтому, если аммиаком хотят осадить только одно железо или если железо сопровождается титаном, цирконием и фосфором (причем фосфор присутствует в количестве, не превышающем то, которое может быть связано с железом), то точная нейтрализация раствора не имеет того значения, как при осаждении гидроокиси алюминия. При отделении же от магния, марганца, никеля и кобальта осаждение производится так же, как и в присутствии алюминия.

**Х р о м.** Осаждение гидроокиси хрома требует тех же условий, что и осаждение гидроокиси алюминия.

**В а н а д и й.** При осаждении аммиаком элементов группы полуторных окислов ванадий выделяется в осадок в виде нерастворимых соединений с железом и алюминием (ванадатов). При том небольшом количестве ванадия, которое встречается в обычных горных породах, он полностью переходит в осадок от аммиака, если только содержание  $R_2O_3$  велико и железо преобладает. Когда преобладает алюминий, осаждение его менее полно. Один ванадий аммиаком не осаждается.

**Ф о с ф о р.** При осаждении аммиаком фосфор выделяется в осадок в виде фосфата с одним или несколькими из присутствующих элементов (Fe, Ti, Al). При большом содержании фосфора его осаждение не полно. Фосфор в большем или меньшем количестве осаждается в виде фосфатов щелочно-земельных металлов и магния. Поэтому влияние фосфора необходимо учитывать, иначе определения алюминия по разности, а также и щелочноземельных металлов (в фильтрате после осаждения аммиаком) могут оказаться ошибочными. Следует также иметь в виду, что некоторое количество фосфора в начальной стадии анализа попадает в осадок кремнекислоты в виде фосфатов титана, циркония и тория, если эти элементы присутствуют.

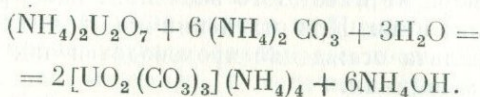
**Б е р и л л и й.** Бериллий в условиях, указанных для алюминия, осаждается аммиаком количественно.

**Н и о б и й и т а н т а л.** В обычном ходе анализа силикатов большая часть ниобия и тантала попадает в осадок кремнекислоты. В последующей стадии анализа ниобий и тантал попадают в осадок от аммиака.

**Р е д к и е з е м л и.** При отсутствии или небольшом количестве аммонийных солей в растворе редкие земли переходят в осадок от аммиака количественно.

У р а н. Уран в осадок от аммиака переходит полностью в том случае, если в растворе отсутствуют мешающие осажде-нию углекислота и органические вещества. Уран осаждается аммиаком в виде ураната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ .

Аммиак для осаждения необходимо применять свежепере-гнаный, не содержащий углекислоты; в противном случае осаждение урана не будет количественным, так как содержа-щийся в аммиаке углекислый аммоний растворяет уранат аммо-ния по реакции:

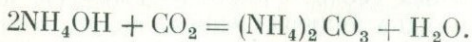


Реакция осаждения урана аммиаком протекает в три фазы: вначале образуется гидроокись уранила  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ , затем происходит отщепление воды и переход в урановую кислоту  $2\text{UO}_2(\text{OH})_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ , последняя же, реагируя с аммиа-ком, образует уранат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ .

О с а ж д е н и е. Солянокислый фильтрат от кремнекис-лоты, содержащий достаточное количество аммонийной соли, объемом не более 70—100 мл, нагревают почти до кипения и, прибавив несколько капель индикатора (метиловый красный), приливают в него, при помешивании стеклянной палочкой, свежеперегнаный 10%-ный аммиак до нейтральной или слабо-щелочной реакции. Реакция раствора определяется по изме-нению окраски индикатора из розово-красной в желтую.

При большом осадке гидроокисей (в присутствии железа) установить таким путем нейтральную реакцию бывает затруд-нительно, так как осадок гидроокисей, начинающий выделяться еще в слабокислой среде, распределяется по всему объему рас-твора и мешает наблюдению за переходом окраски раствора. В этом случае аммиак следует приливать до слабого запаха. Избытка аммиака, вследствие частичного растворения в нем гидроокиси алюминия, следует избегать. Небольшой избыток аммиака удаляют непродолжительным нагреванием, большой же избыток, который мог быть внесен случайно, — осторожной нейтрализацией соляной кислотой.

Употреблять для осаждения неперегнаный (обычный реак-тивный) аммиак нельзя, так как он всегда содержит некоторое количество углекислого аммония, который образуется от дей-ствия  $\text{CO}_2$  воздуха



При употреблении такого аммиака вместе с гидроокисями будут частично осаждаться и карбонаты щелочноземельных металлов. После осаждения раствор с выпавшим осадком нагревают еще 2—3 мин., после чего сейчас же, дав осадку немного отстояться, фильтруют через фильтр малой плотности (красная лента). Во время фильтрования раствор с осадком поддерживают в горячем состоянии, не ниже 60—70°. Нагревание раствора при осаждении способствует коагуляции коллоидального осадка и получению его в легко фильтруемой форме. Кипятить раствор после осаждения не следует, так как осадок может стать слизистым и плохо фильтруемым.

Промывание осадка производится 2%-ным раствором азотно-кислого аммония, к которому прибавлено несколько капель аммиака. Промывание коллоидального осадка одной водой влечет за собой его пептизацию и прохождение сквозь фильтр.

Так как осадок гидроокисей вследствие адсорбции оказывается всегда загрязненным присутствующими обычно кальцием, магнием, марганцем, щелочами и некоторыми другими элементами, которые не могут быть удалены из осадка промыванием, то его подвергают переосаждению. (При переосаждении не следует добиваться количественного перенесения на фильтр тех частиц осадка, которые плотно пристали к стенкам стакана; излишняя также и тщательная промывка осадка, ее можно сократить до 3—4 раз.) Чтобы переосадить осадок, его переносят с фильтра при помощи стеклянной палочки в стакан, в котором производилось первое осаждение; стакан подставляют под воронку, а оставшуюся часть осадка на фильтре растворяют горячей 10%-ной соляной (азотной) кислотой, приливая ее небольшими порциями из промывалки; стекающая с носика воронки кислота одновременно будет растворять и осадок в стакане.

По растворении осадка фильтр промывают несколько раз горячей водой, подкисленной соляной (азотной) кислотой, и, наконец, 2—3 раза чистой водой. Полученный раствор нагревают до кипения и вновь осаждают свежеперегнанным 10%-ным аммиаком при соблюдении тех же условий. Осадок отфильтровывают через тот же фильтр, через который фильтровали в первый раз. На этот раз частицы осадка, приставшие к стенкам стакана, переносят на фильтр количественно, протирая его при помощи стеклянной палочки кусочками фильтра. Если частицы осадка пристали очень плотно, их растворяют в нескольких каплях соляной или азотной кислоты, приливают 2—3 мл воды, нагревают, осаждают аммиаком (из капельницы) и присоединяют к основному осадку.

Осадок на фильтре промывают горячим 2%-ным раствором азотнокислого аммония, стараясь взмучивать его тонкой струей промывной жидкости при каждом новом наполнении фильтра. Оставляя осадок на фильтре не вполне промытым даже на короткое время ни в коем случае не следует, так как он, уплотняясь и сморщиваясь, образует каналы и трещины. При возобновлении промывания промывная жидкость стекает по ним, не вымывая из осадка примесей.

Для ускорения и улучшения промывания осадка в раствор, после того как образовался осадок, рекомендуется прибавить немного мацерированной фильтровальной бумаги (кашицы) и хорошо перемешать. Благодаря ее присутствию осадок при прокаливании получается рыхлым и легко окисляющимся. При другом варианте растворение осадка производят, не отделяя его от фильтра; фильтр вместе с осадком гидроксидом помещают в стакан, в котором производилось первое осаждение, и растворяют в горячей 10%-ной соляной (азотной) кислоте, разрывая фильтр на мелкие частицы стеклянной палочкой.

После пересаживания влажный еще осадок помещают вместе с фильтром во взвешенный платиновый тигель, высушивают и озоляют на асбестовой сетке, после чего прокачивают, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокачивание ведут до постоянного веса. О прокачивании осадка см. стр. 75.

Фильтраты с промывными водами от первого и второго осаждения аммиаком соединяют вместе и выпаривают до объема 200—250 мл. Если при выпаривании выделяется хлопья гидроксидов, то их отфильтровывают через маленький фильтр, промывают и присоединяют к основному осадку.

В фильтрате определяют затем кальций и магний. Если в анализируемой пробе присутствовал марганец, то он в очень малом количестве попадет в осадок кальция, большая же часть его осядет в виде фосфата вместе с магнием. Ошибкой, происходящей на окись кальция, обычно пренебрегают, в вес же осадка пирофосфата магния вносят поправку. При большом содержании марганца определение кальция и магния производится после предварительного выделения его из раствора.

Приготовление мацерированной фильтровальной бумаги (кашицы). Бумажную кашицу готовят из беззольной фильтровальной бумаги (обычно из обрезков беззольных фильтров) следующим образом. Бумажную массу обрабатывают в течение не более 2—3 мин. концентрированной соляной кислотой, затем разбавляют водой и хорошо перемешивают, чтобы разделить бумагу на отдельные частицы и волокна. Фильтруют и хорошо промывают до удаления всей кислоты. Сохраняют в воде в виде суспензии.

По другому способу бумажную кашку готовят так. Бумажную массу заливают водой и нагревают в течение 1 часа, время от времени встряхивая. Сменив воду, вновь нагревают. Эту операцию повторяют до тех пор, пока вода не будет бесцветной. Слив воду, бумажную массу растирают в большой фарфоровой ступке, после чего приливают воды и сохраняют в виде суспензии.

### Перегонка аммиака

Обычный реактивный аммиак очищают перегонкой при умеренном нагревании. Чтобы удержать  $\text{CO}_2$ , к нему прибавляют немного гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Газообразный аммиак пропускается через промывную склянку с небольшим количеством воды в охлаждаемую снаружи бутылку, наполненную на  $\frac{2}{3}$  прокипяченной дистиллированной водой. С прекращением просакивания в промывной склянке пузырьков газа нагревание прекращают.

Чистый аммиак значительно проще получить насыщением прокипяченной дистиллированной воды газообразным аммиаком из баллона, где он находится под давлением.

В некоторых лабораториях (особенно в полевых) применяют следующий способ.

Большой эксикатор «заряжают» концентрированным аммиаком с несколькими граммами едкого натра и ставят в него кристаллизационную чашку с прокипяченной дистиллированной водой. Эксикатор закрывают и оставляют стоять 2—3 дня для насыщения воды газообразным аммиаком.

Испытание на присутствие углекислоты производится прибавлением к вдвое разбавленному раствору аммиака раствора хлористого кальция. Допустимо лишь незначительное образование муты.

### Б. Осаждение пиридином

В аналитической химии пиридин получил широкое применение только в последнее время, в особенности после работ Э. А. Остроумова<sup>1</sup>.

Пиридин, как осадитель, по своему действию аналогичен аммиаку. Являясь слабым органическим основанием, пиридин  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  позволяет довольно точно регулировать величину рН раствора при проведении гидролиза. Кроме того, он является для некоторых металлов хорошим комплексообразователем.

Добавлением пиридина к слабокислоте раствору достигается концентрация водородных ионов, соответствующая величине  $\text{pH} = 6,5$ .

Вследствие повышения величины рН раствора некоторые металлы выделяются при этом в осадок: алюминий, хром, железо, галлий, индий, титан, цирконий и торий в виде

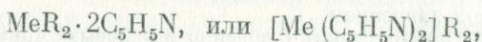
<sup>1</sup> Э. А. Остроумов. Новые методы химического анализа с применением пиридина и гексаметилентетрамина. Госгеоллиздат. М., 1940; Э. А. Остроумов. Зав. лаб., 1945, 11, № 2—3, 5, 11—12; 1946, 12, № 7—8, 9—10; 1947, 13, № 4

гидроокисей, уран, вероятно, в виде урановой кислоты  $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7^1$ , тогда как марганец, кобальт, никель, медь, цинк и кадмий остаются в растворе в виде растворимых комплексных соединений.

Значения pH, при которых происходит выделение гидроокисей различных металлов, см. стр. 55.

Наиболее устойчивые комплексные соединения образуются при вышеуказанном значении pH. С понижением величины pH, т. е. с повышением кислотности раствора, они переходят в менее прочные соединения.

В описываемых ниже условиях осаждения металлов пиридином, т. е. в сравнительно разбавленных водных растворах, состав образующихся комплексов перечисленных металлов имеет следующую общую формулу:



где Me — двухвалентный металл, дающий с пиридином комплекс, а R — кислотный остаток  $\text{Cl}^-$  или  $\text{NO}_3^-$ .

Метод осаждения пиридином, в отличие от осаждения аммиаком, позволяет производить количественное отделение элементов группы полуторных окислов не только от кальция, стронция, бария, магния и щелочей, но также и от больших количеств марганца, никеля, кобальта и некоторых других металлов.

Осаждение пиридином имеет большое преимущество по сравнению с осаждением аммиаком в отношении чистоты отделения, так как выделяющиеся осадки гидроокисей металлов отличаются плотной формой и обладают незначительной адсорбционной способностью. Это обстоятельство позволяет во многих случаях обходиться однократным осаждением осадка, не прибегая к его переосаждению.

Пиридин не образует соединений с углекислотой, что имеет большое значение при отделении полуторных окислов от кальция, стронция и бария.

Влияние аммонийных солей на осаждение

Присутствие аммонийных солей ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) ускоряет коагуляцию осадка и уменьшает диссоциацию комплекса, т. е. уменьшает количество ионов металла в растворе, вследствие чего равновесие реакции смещается в сторону обра-

<sup>1</sup> Пиридин выделяет сначала гидрат окиси уранила  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ , далее две молекулы последнего теряют одну часть воды и переходят в урановую кислоту:  $2\text{UO}_2(\text{OH})_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ .

При прокаливании урановая кислота переходит в закись-окись урана  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

зования комплекса и разделение происходит полнее. Обычно в раствор вводят аммонийную соль той кислоты, в среде которой производится осаждение. Лучшие результаты получаются при работе с солянокислыми растворами и при введении хлористого аммония, так как образующиеся пиридино-хлоридные комплексы менее диссоциированы, чем нитратные.

Употребления растворов, содержащих сульфаты (например, после сплавления с  $K_2S_2O_7$ ), следует избегать, так как в их присутствии осадок гидроокиси сильно загрязняется образующимися при осаждении основными сульфатами, из которых некоторые имеют довольно большую растворимость. Вследствие этого осаждение некоторых металлов, в частности железа (в присутствии значительных количеств сульфатов), не будет количественным, так как в дальнейшем основная соль неполностью переходит в гидроокись. Полному переходу основной соли в гидроокись препятствует то обстоятельство, что концентрация  $OH^-$  в растворе, создаваемая пиридином, недостаточна для перехода всех основных сульфатов в гидроокиси даже при кипячении.

В присутствии сульфатов осадки получают высокодисперсными, обладающими повышенной адсорбционной способностью. Они плохо отстаиваются и при фильтровании проходят через фильтр. Изменение окраски индикатора из красной в желтую происходит лишь после введения в раствор большого избытка пиридина (расход пиридина с увеличением количества сульфатов возрастает).

Для того чтобы свести образование основных сульфатных солей при осаждении к минимуму, а также обеспечить переход их в гидроокиси, в раствор перед осаждением вводят достаточное количество хорошо диссоциирующей аммонийной соли, лучше всего  $NH_4Cl$ . Аммонийная соль уменьшает диссоциацию сульфата и тем самым понижает количество находящихся в растворе сульфат-ионов. Осадок в этом случае быстро коагулирует, выделяется в более плотной форме и почти не содержит основных солей.

При содержании на 200 мл раствора не свыше 2—3 г сернокислых калия, натрия или аммония осаждение будет количественным, если в раствор прибавить 10—20 г  $NH_4Cl$ . Однако рекомендуется все же избегать введения в раствор сульфатов и работать с солянокислыми растворами. Присутствие сульфатов мешает осаждению гидроокиси тория, делая его неполным вследствие образования сульфоториевого комплекса. При небольшом количестве сульфатов (2 г) их влияние можно устранить введением в раствор избытка хлористого аммония. При большом же содержании сульфатов (5 г) гидроокись тория не

осаждается количественно, даже в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Особенно неблагоприятно присутствие сульфатов отражается на осаждении большого количества урана, которое начинается при введении в раствор только значительного избытка пиридина. При высоком содержании сульфатов уран количественно не выделяется.

**О с а ж д е н и е.** Солянокислый раствор, содержащий достаточное количество аммонийной соли (не менее 3 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), нейтрализуют на холоду аммиаком до появления мути, которую затем устраняют прибавлением нескольких капель разбавленной соляной кислоты.

Раствор нагревают почти до кипения и, прибавив 2—3 капли метилового красного, осаждают 20%-ным раствором пиридина, приливая его по каплям при постоянном помешивании до перехода окраски раствора в желтый цвет, после чего приливают избыток его в количестве 15—20 мл.

Раствору с осадком дают вскипеть, затем переносят на водяную баню или электрическую плитку, покрытую асбестом, и оставляют стоять до полной коагуляции осадка (20—30 мин.).

Нагревание способствует быстрому переходу осадка в более плотную модификацию, в результате чего адсорбционные свойства осадка уменьшаются.

При стоянии на бане или электрической плитке раствор иногда окрашивается индикатором в красный цвет вследствие того, что часть пиридина при нагревании улетучивается. В этом случае в раствор прибавляют еще несколько миллилитров 20%-ного раствора пиридина. После отстаивания горячий раствор фильтруют через фильтр небольшой плотности (красная лента). Осадок на фильтре промывают горячим 3%-ным раствором азотнокислого или хлористого аммония, к которому прибавлено несколько капель пиридина.

Как уже указывалось, метод осаждения пиридином позволяет обходиться, благодаря чистоте отделения, однократным осаждением осадка, но в некоторых случаях, как, например, при большом содержании марганца, никеля или кобальта, а также при анализах большой точности, осадки рекомендуется переосаждать. Переосаждение осадка производится так же, как при аммиачном методе, но в качестве осадителя при втором осаждении применяют не пиридин, а аммиак.

Фильтраты с промывными водами от 1-го осаждения пиридином и 2-го осаждения аммиаком соединяют вместе и выпаривают до объема 200—250 мл. Если при выпаривании выделяется хлопья гидроокисей, то их отфильтровывают через маленький фильтр, промывают и присоединяют к главному осадку.

В фильтрате далее определяют кальций и магний (кальций — осаждением щавелевокислым аммонием, магний — фосфатным методом). Находящийся в растворе пиридин осаждению не мешает, а, судя по наблюдениям, даже способствует образованию более крупнокристаллических осадков как щавелевокислого кальция, так и аммонийно-фосфорнокислого магния.

Если при осаждении пиридином преследовалась цель отделения полуторных окислов от большого количества марганца, последний должен быть удален из раствора до осаждения кальция и магния.

В случае же отделения полуторных окислов от никеля последний может быть удален и, если это требуется, количественно определен из полученного фильтрата осаждением диметилглиоксимом. Так как пиридин мешает осаждению никеля диметилглиоксимом (немного диметилглиоксима никеля остается в растворе), то для его удаления раствор кипятят, добавив немного соды, затем подкисляют и осаждают никель, как обычно (стр. 176). В фильтрате после отделения никеля определяют кальций и магний. Присутствие диметилглиоксима осаждению кальция и магния не мешает.

### Осаждение в присутствии больших количеств титана и циркония

В присутствии больших количеств титана и циркония осаждение пиридином протекает не так хорошо. В результате происходящего при нагревании слабокислого раствора гидролиза часть титана и циркония выделяется в виде основных солей высокодисперсной формы с большой адсорбционной способностью; вследствие этого осадки получаются загрязненными, и разделение оказывается недостаточно полным. При малых количествах титана и циркония осаждение пиридином проходит нормально.

Если осаждение пиридином вести в растворе более высокой кислотности, чтобы избежать гидролиза при нагревании, то после прибавления пиридина индикатор будет показывать кислую реакцию. Титан и цирконий выделяются при этом количественно, а алюминий, хром, железо и уран — неполностью. Поэтому этот вариант осаждения отпадает.

Поскольку указанного явления в условиях осаждения пиридином избежать невозможно, приходится стремиться к тому, чтобы получить выпадающие основные соли титана и циркония в более плотной модификации с меньшей адсорбционной спо-

способностью. Для этого рекомендуется осаждение пиридином производить в присутствии большого количества аммонийной соли, способствующей быстрой коагуляции осадка. Прибавление аммонийной соли производят перед нейтрализацией раствора на холоду аммиаком. На каждые 100 мл раствора необходимо прибавить 5—10 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Порядок осаждения изложен выше.

На осаждение титана и циркония пиридином присутствие сульфатов не оказывает влияния. Титан и цирконий выделяются количественно. В отношении же отделения их от других элементов, как, например, марганца, кальция и др., присутствие сульфатов сказывается в увеличении возможности образования основной соли, а следовательно, и в увеличении загрязнения осадка.

Для перевода основной сернокислой соли циркония в окись прокаливанием необходима температура паяльной горелки. Прокаливание на обычной газовой горелке приводит к завышенным результатам.

### В. Осаждение бензоатом аммония

Бензоатный метод<sup>1</sup> позволяет производить количественное отделение элементов группы полуторных окислов ( $\text{pH}=3,8$ ) от марганца, никеля, кобальта, цинка, щелочноземельных металлов, магния и щелочей. Чтобы достичь хорошего отделения, осадок гидроокисей переосаждают.

Ниже приводится пропись метода, рекомендуемая Э. А. Остроумовым и Р. И. Бомштейн<sup>2</sup>.

Солянокислый раствор после выделения кремнекислоты, объемом около 100 мл, содержащий достаточное количество аммонийной соли (3—5 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) или эквивалентное количество соляной кислоты, нейтрализуют аммиаком до появления слабой мути, не исчезающей при взбалтывании. Раствор подкисляют 2 мл 50%-ной уксусной кислоты и медленно приливают из капельной воронки (по каплям) 10%-ный раствор бензоата аммония из расчета 15 мл 10%-ного раствора бензоата аммония на 0,1 г полуторных окислов. Раствор нагревают до кипения и кипятят при перемешивании в течение 5 мин.

<sup>1</sup> I. M. Kolthoff, V. A. Stenger a. B. Moskovitz. J. Am. Soc., 1934, 56, 812.

<sup>2</sup> В. И. Лисицын и Р. Г. Лебова. Анализ марганцовых руд. М., Гостеолиздат., 1945, стр. 11.

В случае преобладания среди осаждаемых элементов хрома кипячение удлиняют до 10—15 мин.

Осадок отфильтровывают и промывают горячей промывной жидкостью, содержащей 1 мл ледяной уксусной кислоты и 10 мл 10%-ного раствора бензоата аммония в 100 мл дистиллированной воды.

Фильтрат присоединяют далее к фильтрату, полученному после переосаждения осадка гидроокисей, и выпаривают до объема 200 мл.

Если при выпаривании выделится немного хлопьев гидроокисей, то их отфильтровывают через маленький фильтр, промывают и присоединяют к основному осадку. Осадок вместе с фильтром помещают во взвешенный платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокалывают до постоянного веса.

В фильтрате, после выделения из него марганца (стр. 104), определяют кальций и магний обычным путем. Присутствие бензойной кислоты на определение кальция и магния не влияет.

Никель, в случае его присутствия, удаляют из фильтрата осаждением диметилглиоксимом.

## 8. ОСАЖДЕНИЕ ГИДРООКИСЕЙ АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА И Т. Д. ВМЕСТЕ С МАРГАНЦЕМ

В некоторых случаях, для упрощения анализа или по другим причинам методического характера, бывает желательно осадить весь присутствующий марганец вместе с гидроокисями алюминия, железа и т. д.

Этот вариант применяется обычно при небольших количествах марганца и основан на осаждении его аммиаком в виде  $MnO(OH)_2$  в присутствии избытка окислителя.

В качестве окислителей применяют персульфат аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$ , бром и перекись водорода. Последняя дает менее удовлетворительные результаты, а потому ее применяют сравнительно редко.

При большом содержании марганца этот вариант нельзя рекомендовать, так как прокаленная окись марганца имеет неопределенный состав, соответствующий примерно  $Mn_3O_4$ , а также и потому, что осадки гидроокисей нередко оказываются загрязненными щелочноземельными и некоторыми другими металлами.

Лучшие результаты получаются при окислении марганца персульфатом аммония. Окисление бромом не всегда приводит к положительным результатам.

В некоторых случаях рационально вносить следующее изменение в конечную стадию анализа: осадок гидроокисей переносят с фильтра в стакан, растворяют в соляной кислоте и пересаждают, для отделения марганца, пиридином или бензоатом аммония. Осадок прокалывают, взвешивают и в нем определяют алюминий, железо и титан; в фильтрате, если количество материала очень ограничено, определяют марганец. Небольшое количество марганца, которое остается неосажденным (при окислении как персульфатом аммония, так и бромом), в дальнейшем взвешивается с осадком магния в виде пирофосфата и может быть определено. Как правило, определение марганца производится из отдельной навески, результат пересчитывается на  $Mn_3O_4$  и вычитается из веса осадка  $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Mn_3O_4$  и т. д.

Следует заметить, что окисление марганца персульфатом аммония и бромом в щелочном растворе может быть применено также для удаления марганца из раствора перед осаждением кальция и магния. В этом случае перед осаждением марганца рекомендуется прибавить в раствор 0,01 г  $FeCl_3$ .

#### А. Осаждение аммиаком и пересульфатом аммония

При применении этого метода следует иметь в виду, что в случае значительного содержания бария и стронция последние в виде сульфатов частично попадают в осадок гидроокисей.

Кальций и небольшие количества стронция при двукратном осаждении осадка гидроокисей могут быть полностью удержаны в растворе, барий же может быть выделен снова вместе с кремнекислотой после сплавления осадка  $R_2O_3$  с пиросульфатом калия.

После отделения кремнекислоты к фильтрату, содержащему достаточное количество хлористого аммония или соляной кислоты, объемом не более 150 мл, приливают свежеперегнанный аммиак до выпадения мути, которую растворяют в нескольких каплях соляной кислоты. Затем прибавляют 1 г персульфата аммония, раствор нейтрализуют аммиаком до слабого запаха<sup>1</sup> и нагревают до кипения. Кипятят несколько минут до полной коагуляции осадка.

Персульфат аммония при нагревании разрушается с образованием сульфата аммония, свободной серной кислоты и кислорода. Поэтому при осаждении необходимо следить, чтобы

<sup>1</sup> Метилловый красный не может быть применен, так как он в присутствии окислителя быстро разрушается.

раствор все время сохранял запах аммиака, восполняя его расход (на нейтрализацию освобождающейся при разложении персульфата аммония серной кислоты) прибавлением новых порций. В противном случае выделившийся в осадок марганец будет переходить в раствор. (Марганец окисляется персульфатом аммония до четырехвалентного и осаждается аммиаком в виде  $MnO(OH)_2$ , правильнее  $MnO_2 \cdot xH_2O$ ).

Выпавший осадок гидроокисей быстро отфильтровывают и промывают 2—3 раза горячим 2%-ным раствором хлористого аммония, нейтрализованным несколькими каплями аммиака. Фильтрат сохраняют. Так как осадок всегда бывает загрязнен кальцием, магнием и некоторыми другими металлами, его необходимо переосадить. Для этого осадок гидроокисей переносят с фильтра в стакан, в котором производилось осаждение, и растворяют в нескольких миллилитрах концентрированной соляной кислоты.

Частицы осадка, приставшие к фильтру, растворяют в горячей соляной кислоте (1:3) с 2—3 каплями перекиси водорода (для растворения перекиси марганца), после чего фильтр тщательно промывают горячей водой. В полученном растворе вновь осаждают гидроокиси с соблюдением тех же условий. Чтобы улучшить фильтрацию и промывание осадка, в раствор, после выделения осадка, рекомендуется прибавить немного мацерированной бумаги. Раствор фильтруют через тот же фильтр, осадок промывают 5—6 раз горячим 2%-ным раствором хлористого аммония.

Если в породе присутствовал хром, он при этом осаждении частично окислится и перейдет в фильтрат. Его выделяют из фильтрата вместе со следами алюминия.

Фильтраты от первого и второго осаждения соединяют, выпаривают до объема 200—250 мл, подкисляют соляной кислотой, прибавляют для восстановления хромата 2—3 капли перекиси водорода, после чего приливают аммиак до слабого запаха и нагревают раствор, пока осадок не соберется в хлопья. Осадок отфильтровывают, переосаждают и присоединяют к основному осадку гидроокисей, который озоляют, прокалывают и взвешивают (марганец взвешивается в виде  $Mn_3O_4$ ).

Аммиачный фильтрат соединяют с ранее полученным фильтратом, выпаривают до объема 200—250 мл и в нем определяют кальций и магний.

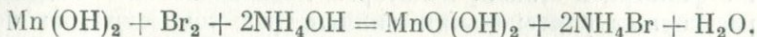
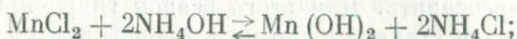
### Б. Осаждение аммиаком и бромом

Солянокислый раствор, полученный после отделения кремниевой кислоты, объемом 150—200 мл, нейтрализуют аммиаком до

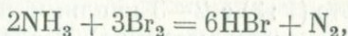
слабокислой реакции и нагревают до 70—80°; затем к нему приливают бромной воды до интенсивно бурой окраски (5—10 мл) и, при помешивании, свежеперегнанный аммиак до слабощелочной реакции. Реакцию раствора определяют по слабому аммиачному запаху или по лакмусовой бумаге.

Большого избытка аммиака следует избегать, чтобы не вызвать растворения гидроокиси алюминия.

Раствор умеренно нагревают в течение 5—10 мин. до полного обесцвечивания (удаления брома). Долго нагревать раствор не следует, так как осадок может получиться слизистым и трудно фильтруемым. Реакцию окисления и осаждения марганца можно представить в таком виде:



Так как бром окисляет частично и аммиак по реакции:



необходимо следить, чтобы раствор все время был слабощелочным, восполняя расход аммиака прибавлением новых его порций. Иногда приходится прибегать также и к добавлению бромной воды.

Выпавший осадок гидроокисей быстро отфильтровывают через фильтр малой плотности (красная лента), промывают 3—4 раза горячим 2%-ным раствором хлористого аммония, нейтрализованным несколькими каплями аммиака. Фильтрат проверяют на полноту осаждения и сохраняют. Осадок, вследствие его загрязнения присутствующим кальцием, магнием и некоторыми другими металлами, переосаждают. Для этого осадок с фильтра смывают горячей водой обратно в стакан, в котором производилось осаждение, и растворяют в небольшом количестве соляной кислоты. Фильтр промывают горячей соляной кислотой (1 : 3) с 2—3 каплями перекиси водорода (для растворения перекиси марганца) и, наконец, горячей водой. В полученном растворе вновь осаждают гидроокиси с соблюдением тех же условий.

Осадок отфильтровывают через тот же фильтр, промывают 5—6 раз горячим 2%-ным раствором хлористого аммония, переносят вместе с фильтром во взвешенный платиновый тигель, осторожно озоляют и прокалывают до постоянного веса.

Фильтраты от первого и второго осаждения соединяют вместе, выпаривают до объема 200—250 мл и в нем определяют кальций и магний.

## 9. ПРОКАЛИВАНИЕ ОСАДКА ГИДРООКИСЕЙ АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА, ТИТАНА И Т. Д.

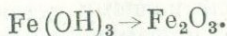
Прокаливание осадка гидроокисей алюминия, железа, титана и т. д. на пламени газовой горелки не может считаться общим для всех случаев. В зависимости от величины осадка, его качественного и количественного состава для прокаливания осадка требуются различное время и температура. В тех случаях, когда осадок незначителен, для прокаливания его на газовой горелке вполне достаточно 10—15 мин. При наличии большого осадка, в особенности же при большом содержании алюминия, достичь полного обезвоживания осадка на обычной газовой горелке невозможно даже при продолжительном прокаливании; в этих случаях к концу прокаливания необходимо прибегать к паяльной горелке (в течение 10—15 мин.).

Гидроокись алюминия в начале прокаливания при температуре до  $1000^{\circ}$  превращается в модификацию безводной окиси алюминия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , которая при дальнейшем прокаливании при  $1200^{\circ}$  переходит в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд). Гидроокись алюминия, прокаленная при  $1200^{\circ}$  до постоянного веса, почти полностью превращается в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , который почти совершенно не гигроскопичен; при дальнейшем повышении температуры до  $1440\text{—}1460^{\circ}$  осадок окиси алюминия уже не уменьшается в весе.

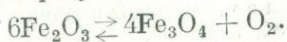
Если у аналитика нет уверенности в том, что при прокаливании вся окись алюминия переведена в негигроскопичную  $\alpha$ -форму, то при охлаждении прокаленного осадка в эксикаторе и взвешивании необходимо принять соответствующие меры, чтобы не внести в анализ ошибки, так как окись алюминия гигроскопична даже после прокаливания при  $1100\text{—}1150^{\circ}$ .

Охлаждение тигля с осадком следует производить в эксикаторе с едким кали или с другим энергичным высушивающим веществом. Как при охлаждении, так и при взвешивании следует тигель закрывать крышкой. Взвешивание надо производить по возможности быстро, чтобы не увеличить веса оставшейся еще очень гигроскопичной  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Гидроокись железа при сильном прокаливании ( $800\text{—}1000^{\circ}$ ) полностью превращается в безводную, мало гигроскопичную окись железа



Согласно литературным указаниям, сильное прокаливание неблагоприятно для окиси железа, так как при этом может частично образоваться магнитная окись железа, что влечет за собой понижение результата



Опыты, поставленные для проверки влияния сильного прокаливания на окись железа, показали, что при сжигании фильтра и прокаливании осадка в окислительных условиях не происходит частичного восстановления окиси железа.

Эти условия следующие: при прокаливании пламя горелки должно быть направлено не перпендикулярно ко дну тигля, а косо, и ни в коем случае не должно охватывать его полностью, тигель должен быть приоткрытым настолько, чтобы внутрь его был свободный доступ воздуха.

Сюда же следует отнести и прибавление при осаждении мацерированной бумаги<sup>1</sup>, способствующее при прокаливании тонкому распылению осадка и легкому его окислению.

Приводимый ниже цифровой материал<sup>2</sup> в достаточной мере подтверждает возможность применения сильного прокаливания окиси железа:

|  |          |
|--|----------|
| Теоретическое содержание $Fe_2O_3$ в навеске . . . | 0,4013 г |
| Обнаруженное после прокаливания в течение          |          |
| 1 часа на горелке Теклю . . . . .                  | 0,4033 » |
| То же на меккерсовской горелке . . . . .           | 0,4021 » |
| Обнаруженное после прокаливания в течение          |          |
| $1/4$ часа на паяльной горелке . . . . .           | 0,4015 » |

К подобному выводу безвредности прокаливания гидроокиси железа на паяльной горелке приходит и Н. А. Тананаев<sup>3</sup>. Так, например, два осадка, давшие при прокаливании на горелке Теклю 99,83 и 99,75 %, после прокаливания на паяльной горелке в течение  $1\frac{3}{4}$  часа показали 99,80 и 99,72 %. Вторичное прокаливание на паяльной горелке почти не изменило результатов: 99,82 и 99,75%. Из вышеприведенных цифр видно, что высокая температура прокаливания не является вредной для гидроокиси железа, если соблюдаются указанные выше условия.

Применение к концу прокаливания температуры паяльной горелки во многих случаях не только положительно, но и необходимо, например, при комковой структуре осадка, когда поверхность отдельных участков осадка ограничена тонкой коркой, препятствующей полному удалению воды из внутренних его частей. Правда, иногда действие высокой температуры

<sup>1</sup> Мацерированную бумагу прибавляют после выделения осадка и только при последнем из производящихся осаджений (переосаждений).

<sup>2</sup> E. Selch. Z. anal. Chem., 1915, 54, 457.

<sup>3</sup> Н. А. Тананаев. Весовой анализ. Харьков, Гос. научно-техн. изд. Украины, 1934, стр. 102.

может оказаться для этого недостаточным, и тогда для разрушения корок (пленок) приходится прибегать к обработке осадка несколькими каплями крепкой азотной кислоты.

При несоблюдении указанных выше предосторожностей во время прокаливания, т. е. при недостаточно открытом или совсем закрытом тигле и при охвате пламенем горелки значительной части тигля (до краев), восстановление может происходить и при менее высокой температуре прокаливания. В таких случаях обратное окисление осадка при помощи продолжительного прокаливания при свободном доступе воздуха внутрь тигля или смачивании осадка 2—3 каплями крепкой азотной кислоты требует значительной затраты времени и не всегда приводит к полному окислению. Утверждение, что присутствие в осадке гидроокисей хлористого аммония, остающегося после промывания, приводит при прокаливании осадка к частичному улетучиванию алюминия и железа в виде хлоридов, не основательно.

**Примечания.** 1. При прокаливании выше  $1200^{\circ}$  окись железа, находящаяся в контакте с платиной (соприкасающаяся со стенками тигля), может восстановиться до металла и образовать с платиной сплав. В частности этим объясняется слишком медленное и не всегда полное обратное окисление восстановленного железа, а также наблюдаемое нередко загрязнение тигля железом после прокаливании и сплавления.

2. Долгое прокалывание платинового тигля на паяльной горелке может значительно изменить его вес. Эту потерю в весе в точных анализах надо всегда учитывать; ее нельзя определить после сплавления прокаленного осадка окислов с пиросульфатом калия, так как при этом сплавлении несколько миллиграммов платины переходят из тигля в сплав. Чтобы проверить вес тигля, осадок переносят в другой платиновый тигель, а частицы осадка, плотно приставшие, переводят в раствор сплавлением с небольшим количеством пиросульфата калия и присоединяют к основному раствору сплава.

## 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОЙ КРЕМНЕКИСЛОТЫ В ОСАДКЕ ОКИСЛОВ АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА, ТИТАНА И Т. Д.

Как уже было указано, в прокаленном осадке окислов алюминия, железа, титана и т. д. обычно содержится и незначительное количество кремнекислоты, остающейся в растворе после двукратного ее выделения в начале анализа.

Для определения этой кремнекислоты прокаленный осадок окислов сплавляют с 5—7 г пиросульфата калия. Сплав по охлаждении переносят в небольшой стакан или чашку и растворяют при слабом нагревании в разбавленной серной кислоте (3 : 100), причем окончательный объем раствора не должен превышать 100 мл. Раствор выпаривают вначале на водяной бане,

затем на электрической плитке до выделения паров серного ангидрида. По охлаждении к влажной массе добавляют воду и нагревают на водяной бане для растворения солей. Когда все соли растворятся и на дне будет видна скоагулированная кремнекислота, ее отфильтровывают через маленький фильтр и промывают горячей водой. Фильтрат сохраняют. Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, сжигают, прокаливают и взвешивают.

В тигель с осадком прибавляют одну каплю концентрированной серной кислоты и несколько капель фтористоводородной кислоты. Выпаривают, прокаливают и снова взвешивают. Найденное количество кремнекислоты прибавляют к ранее определенному.

Если после обработки осадка фтористоводородной и серной кислотами в тигле окажется небольшой остаток, его сплавляют с пиросульфатом калия, сплав растворяют в разбавленной серной кислоте и присоединяют к основному фильтрату.

Следует заметить, что кремнекислота, определенная в осадке от аммиака, не всегда представляет все то количество, которое остается в растворе после двукратного ее выделения с соляной кислотой. Она попадает в осадок от аммиака в количестве, зависящем от величины осадка и от количества ее в растворе.<sup>1</sup> Небольшая часть кремнекислоты иногда оказывается совершенно потерянной, поэтому необходимо стремиться к тому, чтобы кремнекислота была возможно более полно, двукратно выделена в начале анализа.

## 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА В ОСАДКЕ ОКИСЛОВ АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА, ТИТАНА И Т. Д.

Железо в минералах и горных породах может присутствовать одновременно в двух формах — окисной и закисной. В общепринятой схеме силикатного анализа железо определяется из прокаленного осадка окислов алюминия, железа, титана и т. д. после сплавления его с пиросульфатом калия и перевода сплава в раствор. Содержание железа, полученное при таком определении, представляет во многих случаях общее количество железа (т. е. сумму окисного и закисного), выраженное в виде  $Fe_2O_3$ . Истинному содержанию окисного железа оно соответствует только в случае отсутствия в пробе закисного железа.

<sup>1</sup> Это количество, при двукратном выделении кремнекислоты в начале анализа, колеблется от 0,5 до 5 мг.

Закисное железо  $\text{FeO}$  определяется из отдельной навески (стр. 207), содержание его пересчитывается на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и вычитается из общего количества железа, выраженного в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

В зависимости от содержания железо определяют объемным или колориметрическим методом.

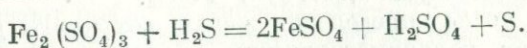
Из объемных методов определения железа приводятся перманганатный и бихроматный. Сущность этих методов заключается в том, что находящееся в растворе трехвалентное железо восстанавливают до двухвалентного и затем титруют раствором перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  или бихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Для восстановления железа до двухвалентного в качестве восстановителей применяют сероводород, двуокись серы, двухлористое олово, некоторые металлы (цинк, кадмий, свинец, алюминий) и некоторые амальгамы. Действие указанных восстановителей по отношению к другим присутствующим вместе с железом элементам различно, и потому с этим приходится считаться в каждом отдельном случае.

## А. Перманганатный метод определения железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

### а) Восстановление сероводородом

Фильтрат, полученный после выделения остаточной кремниевой кислоты, а если выделение последней не производилось, то раствор пиросульфатного сплава, содержащий 2—2,5% серной кислоты (по объему), переносят в коническую колбу и разбавляют водой до объема 100—150 мл. Раствор нагревают до кипения и, прекратив нагревание, пропускают через него в течение 20—25 мин. ток сероводорода. Находящееся в растворе трехвалентное железо восстанавливается сероводородом до двухвалентного:

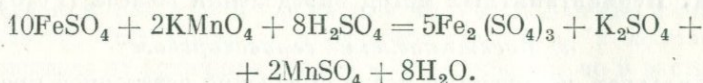


Выделившуюся при пропускании сероводорода через раствор серу, а также сернистую платину (перешедшую в раствор из тигля при сплавлении с пиросульфатом калия) отфильтровывают через фильтр, предварительно промытый разбавленной серной кислотой для удаления органических веществ, и промывают сероводородной водой, подкисленной серной кислотой. Так как двухвалентное железо при фильтровании раствора частично окисляется<sup>1</sup>, то через фильтрат при слабом

<sup>1</sup> Сернистые и сернистые растворы двухвалентного железа медленно окисляются кислородом воздуха.

его нагревании вновь пропускают в течение 10—15 мин. ток сероводорода. Затем, не отфильтровывая выделившейся серы (во второй раз серы выделяется немного), колбу закрывают пробкой с двумя вставленными в нее стеклянными трубочками, из которых одна оканчивается под пробкой, а другая доходит до дна, нагревают раствор до кипения и кипятят в течение 20 мин., пропуская одновременно через раствор ток углекислоты для полного удаления сероводорода. Выделившаяся сера при этом свертывается в хлопья, и раствор получается прозрачным. Выделяющиеся из трубочки пары испытывают на отсутствие в них сероводорода полоской фильтровальной бумаги, смоченной 3%-ным раствором уксуснокислого свинца (отсутствие коричневого окрашивания). После удаления сероводорода раствор, не прерывая тока  $\text{CO}_2$ , охлаждают, поместив колбу в кристаллизатор с холодной водой, а затем титруют 0,05 н. или 0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления бледнорозовой окраски раствора.

Реакция окисления двухвалентного железа выражается следующим уравнением:



Когда все двухвалентное железо будет окислено, раствор от введенной в него одной избыточной капли  $\text{KMnO}_4$  окрасится в бледнорозовый цвет, являющийся признаком конца реакции.

Процентное содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  вычисляют по количеству израсходованных на титрование миллилитров раствора  $\text{KMnO}_4$ , пользуясь следующим соотношением: 1 мл 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  соответствует 0,007984 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Раствор после определения железа сохраняют для определения в нем колориметрическим методом двуокиси титана.

Метод восстановления трехвалентного железа сероводородом приводит к нескольким повышенным результатам, так как реакция восстановления железа сероводородом сопровождается образованием устойчивых соединений серы (политионовые кислоты), которые титруются перманганатом калия<sup>1</sup>.

Присутствие ванадия также влияет на точность определения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ванадий восстанавливается сероводородом до четырехвалентного  $\text{V}_2\text{O}_4$ , а затем при титровании перманганатом окис-

<sup>1</sup> G. E. Lundell, H. B. Knowles. J. Am. Soc., 1921, 43, 1560.

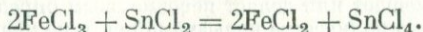
ляется до пентавалентного  $V_2O_5$ . При небольших количествах ванадия, какие обычно встречаются в силикатных породах, этой ошибкой можно пренебречь или же, если содержание ванадия известно, внести соответствующую поправку, исходя из того, что при восстановлении ванадия до четырехвалентного 1 мг  $V_2O_5$  эквивалентен 0,878 мг  $Fe_2O_3$ . При содержании ванадия в количестве, несколько большем обычного, или если требуется большая точность в анализе, ванадий необходимо предварительно отделить от железа. Для этого прокаленный осадок алюминия, железа, титана и т. д. сплавляют с содой, сплав выщелачивают водой и фильтруют. При выщелачивании содового сплава водой ванадий переходит в раствор. Однако нужно иметь в виду, что в раствор переходит также и небольшая часть железа. Это железо выделяют вместе с алюминием при нейтрализации содового фильтрата. Полученный осадок прокачивают, сплавляют с содой и выщелачивают водой. Осадок отфильтровывают, присоединяют к основной порции, растворяют в разбавленной серной кислоте, после чего продолжают анализ, как выше изложено. В соединенных фильтратах определяют ванадий.

О приготовлении 0,1 н. раствора  $KMnO_4$  и установке его титра см. стр. 84.

**б) Восстановление двуххлористым оловом  
(метод Циммерман — Рейнгардта)**

Фильтрат после выделения остаточной кремнекислоты или, если выделение последней не производилось, раствор пиросульфатного сплава окислов алюминия, железа, титана и т. д. переносят в коническую колбу емкостью 500 мл и выпаривают до небольшого объема.

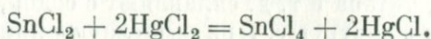
К раствору приливают 5—7 мл соляной кислоты уд. в. 1,19, нагревают почти до кипения ( $80-90^\circ$ ) и прибавляют по каплям при непрерывном помешивании раствор двуххлористого олова до исчезновения желтой окраски раствора от ионов трехвалентного железа



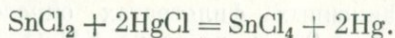
Если в растворе присутствуют следы платины, которая вносится в анализ при работе в платиновой посуде, то ее удаляют осаждением сероводородом, так как присутствие платины мешает определению<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> При восстановлении трехвалентного железа двуххлористым оловом и титровании перманганатом калия определению железа мешает также ванадий, который восстанавливается до четырехвалентного и затем окис-

Для уверенности в полном восстановлении железа до двухвалентного к раствору приливают еще 1—2 (не более) избыточные капли двуххлористого олова, затем, разбавив раствор холодной дистиллированной водой до 100—120 мл, быстро приливают 10 мл насыщенного раствора хлорной ртути (сулемы) и дают постоять 5 мин. Хлорная ртуть прибавляется для окисления введенного в раствор избытка двуххлористого олова (которое титруется  $\text{KMnO}_4$ ); при этом из раствора выделяется белый шелковистый осадок хлористой ртути (каломели)



Этот осадок не должен быть слишком значительным, так как он может частично окислиться перманганатом или трехвалентным железом. Наконец, при большом избытке в растворе двуххлористого олова может произойти восстановление  $\text{HgCl}$  до металлической ртути, мельчайшие капельки которой придут осадку с серый цвет



В этом случае железо не может быть определено, так как ртуть в состоянии такого мелкого раздробления окисляется перманганатом.

Вследствие этого в раствор следует вводить минимальный избыток двуххлористого олова<sup>1</sup>. Если после прибавления хлорной ртути осадок совсем не появится, это указывает на недостаточное количество прибавленного двуххлористого олова; в этом случае содержание железа будет определено неверно.

После выпадения осадка  $\text{HgCl}$  раствор разбавляют холодной дистиллированной водой до объема 300—350 мл, приливают

ляется  $\text{KMnO}_4$  до пятивалентного. Устранение влияния ванадия производится так же, как в методе восстановления железа сероводородом. Вольфрам восстанавливается двуххлористым оловом неполностью; раствор при этом синее, что мешает или делает невозможным определение конца восстановления. Малые количества вольфрама почти не мешают определению.

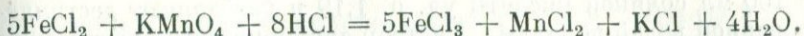
Молибден, так же как и вольфрам, восстанавливается  $\text{SnCl}_2$  не количественно.

Титан, хром и уран не восстанавливаются  $\text{SnCl}_2$ .

Титрованию перманганатом мешают органические вещества, но их влияние при определении железа из прокаленного осадка алюминия, железа, титана и т. д. исключается.

<sup>1</sup> Случайно внесенный большой избыток  $\text{SnCl}_2$  можно безвредить, прибавив к раствору несколько капель раствора  $\text{KMnO}_4$  или 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  до появления желтой окраски от  $\text{FeCl}_3$ . Раствор нагревают и снова повторяют, более аккуратно, восстановление  $\text{FeCl}_3$  двуххлористым оловом.

25 мл смеси Рейнгардта (см. ниже) и затем медленно титруют 0,05 или 0,1 н. раствором перманганата до появления не исчезающей в течение 30 сек. розовой окраски раствора. При быстром титровании результаты получаются повышенными. Происходящая реакция может быть выражена следующим уравнением:



Процентное содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  вычисляют по количеству израсходованных на титрование миллилитров  $\text{KMnO}_4$ ; 1 мл 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  соответствует 0,007984 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Прибавление к титруемому раствору смеси Рейнгардта вызывается следующими причинами. При титровании солянокислых растворов, содержащих закись железа, реакция между перманганатом и двухвалентным железом индуцирует окисление соляной кислоты перманганатом с образованием хлора и хлорноватистой кислоты  $\text{HClO}$ . Вследствие этого для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  получаются несколько завышенные результаты, так как перманганат расходуется не только на окисление двухвалентного железа, но и на окисление соляной кислоты. Эта реакция объясняется тем, что часть двухвалентного железа окисляется перманганатом до более высокой, чем трехвалентная, степени окисления; последнее неустойчиво и немедленно окисляет не только находящееся еще в растворе двухвалентное железо, но и соляную кислоту. Окисление соляной кислоты можно предотвратить, если ввести в раствор сернокислый марганец, защитное действие которого Кольтгоф и Сендэл<sup>1</sup> объясняют тем, что марганец, очевидно, окисляется указанным соединением железа высокой степени окисления до трех- или четырехвалентного и сейчас же реагирует с ионами двухвалентного железа, предупреждая или сильно уменьшая, таким образом, окисление хлор-ионов.

Однако в присутствии большого количества соляной кислоты установить конечную точку титрования затруднительно. Розовая окраска быстро исчезает, так как избыток перманганата все же медленно окисляет соляную кислоту. Входящие в состав смеси Циммерман—Рейнгардта фосфорная и серная кислоты имеют назначение способствовать более отчетливому концу реакции: хлорное железо окрашивает раствор в желтый цвет,

<sup>1</sup> И. М. Кольтгоф и Е. Б. Сендэл. Количественный анализ. Госхимиздат, М., 1941, стр. 446; см. также Н. А. Ш и л о в. Объемный анализ, М., ГИЗ, 1929, стр. 149.

мешающий отчетливому переходу окраски в розовую, фосфорная же кислота образует с ионами трехвалентного железа бесцветное комплексное соединение.

### Приготовление реактивов

1. *Раствор двухлористого олова.* Растворяют 50 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл соляной кислоты уд. в. 1,19 и разбавляют дистиллированной водой до 500 мл. Раствор двухлористого олова можно приготовить также из чистого металлического олова. Для этого 25 г чистого металлического олова растворяют при слабом нагревании в 200 мл соляной кислоты уд. в. 1,19 в конической колбе и разбавляют дистиллированной водой до 500 мл. Чтобы ускорить растворение олова, можно в колбу опустить кусочек платиновой проволоки, которая действует каталитически на реакцию растворения олова. Раствор двухлористого олова сохраняется недолго. Рекомендуется употреблять свежеприготовленный раствор.

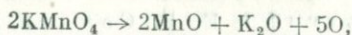
2. *Раствор хлорной ртути (насыщенный).* Растворяют 20—25 г  $\text{HgCl}_2$  при нагревании в 500 мл дистиллированной воды. По охлаждению раствор фильтруют.

3. *Смесь Рейнгардта.* Растворяют 70 г  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 500 мл дистиллированной воды, прибавляют 130 мл серной кислоты уд. в. 1,84 и 130 мл ортофосфорной кислоты уд. в. 1,70; по охлаждению разбавляют дистиллированной водой до 1 л. К приготовленной смеси прибавляют по каплям (из бюретки) раствор перманганата до слабо заметной устойчивой розовой окраски для окисления содержащихся в ней примесей.

4. *0,1 н. раствор  $\text{KMnO}_4$ .* Приготовить раствор перманганата калия точно определенной концентрации (нормальности) посредством растворения навески перманганата калия в определенном количестве воды нельзя, так как он редко бывает совершенно чистым, а также и потому, что в дистиллированной воде почти всегда содержатся окисляющиеся органические вещества, аммиак и т. п. Происходящие в растворе перманганата калия реакции окисления органических веществ изменяют его крепость, а вследствие этого свежеприготовленный раствор  $\text{KMnO}_4$  употреблять нельзя.

Раствор приобретает устойчивость только после 7—10 дней стояния. Образующаяся в растворе в результате реакций окисления двуокись марганца каталитически разлагает перманганат калия с выделением кислорода, и должна быть удалена из раствора. Поэтому растворы перманганата калия готовят заранее и выделившуюся двуокись марганца отфильтровывают.

Как известно, окисление перманганатом калия в кислом растворе протекает по следующей схеме:



т. е. марганец из семивалентного переходит в двухвалентный.

2 г-молекулы  $\text{KMnO}_4$  выделяют 5 г-атомов O, эквивалентных 10 г-атомам H.

Отсюда расчет эквивалента  $\text{KMnO}_4$  (определяемого по изменению валентности, которое происходит при реакции окисления) будет следующим:

$$\frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{158,03}{5} = 31,606.$$

Следовательно, для приготовления нормального (1 н.) раствора  $\text{KMnO}_4$  в 1 л воды надо растворить 31,61 г  $\text{KMnO}_4$ , а для 0,1 н. раствора — 3,161 г  $\text{KMnO}_4$  в 1 л.

Обычно для приготовления приблизительно 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  на каждый его литр отвешивают несколько больше теоретически рассчитанного количества, а именно: 3,2—3,3 г химически чистого  $\text{KMnO}_4$ , и растворяют в дистиллированной воде. Растворение происходит медленно, поэтому раствор время от времени взбалтывают и затем оставляют стоять в закрытой склянке в течение 7—10 дней (в темном месте). По прошествии этого времени раствор переливают посредством стеклянного сифона в другую чистую склянку с притертой пробкой или фильтруют через специальную воронку со стеклянной пористой пластинкой.

0,1 н. раствор  $\text{KMnO}_4$ , освобожденный таким образом от  $\text{MnO}_2$ , сохраняется без заметного изменения в течение долгого времени при условии, что раствор защищен от действия солнечных лучей, а также попадания пыли и находящихся в воздухе лаборатории паров. Растворы, более слабые чем 0,1 н. (они готовятся при помощи соответствующего разбавления 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  хорошо прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой), менее устойчивы, и их следует готовить по мере надобности.

Для хранения растворов перманганата калия лучше всего употреблять склянки коричневого стекла. Можно также склянки обычного стекла покрыть черным лаком или обклеить черной бумагой. Склянки перед употреблением должны быть обезжирены хромовой смесью, промыты крепкой соляной кислотой для удаления осевшей на стенках двуокиси марганца и, наконец, тщательно прополосканы сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой.

Установка титра раствора  $\text{KMnO}_4$  обычно производится по безводному щавелевокислному натрию.

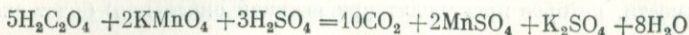
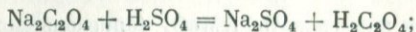
Сухая соль  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  сохраняется в закрытой стеклянной склянке без изменения в составе. Если имеется подозрение на присутствие влаги, то соль высушивают при 105—110°.

В продаже имеются чистые препараты  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , приготовленные по Зерсену.

Для установки титра 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  берут две навески  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  по 0,25 г<sup>1</sup> каждую с точностью до 0,1 мг и растворяют в стакане или в конической колбе емкостью 400 мл в 200 мл дистиллированной воды. Приливают 10 мл разбавленной серной кислоты (1 : 1), нагревают раствор до 80—90° и сейчас же титруют раствором перманганата калия при непрерывном перемешивании раствора (вращением колбы) до появления слабозеленой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

<sup>1</sup> Для растворов  $\text{KMnO}_4$ , слабее чем 0,1 н., берут соответственно меньшую навеску  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , а также меньше воды и кислоты.

Происходящую реакцию можно выразить следующим уравнением:



(в действительности реакция протекает сложнее).

Первые капли перманганата калия обесцвечиваются медленно, затем, когда в растворе в процессе титрования образуется некоторое количество ионов двухвалентного марганца, они каталитически ускоряют течение реакции, и скорость приливания  $\text{KMnO}_4$  можно увеличить до 10—15 мл в 1 мин.<sup>1</sup> Последние 0,5—1 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  приливают опять по каплям так, чтобы следующая капля прибавлялась после исчезновения окраски от предыдущей капли. Температура раствора к концу титрования не должна быть ниже 60°.

Чтобы определить количество перманганата калия, необходимого для получения окраски, принимаемой за конец реакции, проводят контрольный опыт, для чего в стакан или колбу приливают такое же количество кислоты и воды, нагревают до 70° и прибавляют раствор  $\text{KMnO}_4$  до такого же оттенка, как в оттитрованном растворе. Количество перманганата калия, расходуемое на образование окраски раствора, вычитают из количества перманганата калия, пошедшего на титрование. Это исправление необходимо вносить в результат каждого титрования.

Достигнутая при титровании слабозеленая окраска раствора в дальнейшем постепенно обесцвечивается. Это объясняется окислением перманганатом калия загрязнений из воздуха, а также восстановительным действием на него  $\text{Mn}^{II}$ .

Для перманганата калия необходимо употреблять бюретку со стеклянным краном и производить отсчеты не по нижнему, а по верхнему мениску.

Неиспользованный раствор не следует выливать обратно в склянку.

Концентрация раствора  $\text{KMnO}_4$  вычисляется следующим путем: если навеска  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0,2504$  г; эквивалентный вес  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 67,00$  и на титрование пошло 37,15 мл  $\frac{1}{2}\text{KMnO}_4$ , концентрация раствора  $\text{KMnO}_4$  будет равна

$$\frac{0,2504 \cdot 1000}{37,15 \cdot 67} = 0,1006 \text{ н.}$$

$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3} = \text{н.} \frac{159 \cdot 70}{2}$ , или 1 мл этого раствора  $\text{KMnO}_4$  отвечает н.  $\frac{159 \cdot 70}{2 \cdot 1000}$  г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , т. е. 0,008032 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Проверка титра 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  производится не реже чем через 2 мес., а более слабых растворов — значительно чаще.

## Б. Вихроматный метод определения железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Вихроматный метод предусматривает определение общего содержания железа и равноценен методу Циммерман — Рейгардта.

<sup>1</sup> Реакция окисления будет проходить быстро с самого начала, если перед титрованием прибавить в раствор несколько кристалликов сернокислого марганца.

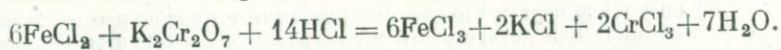
Он основан на количественном окислении  $\text{Fe}^{\text{II}}$  в  $\text{Fe}^{\text{III}}$  в кислом растворе ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<sup>1</sup> бихроматом калия (индикатор дифениламин).

Преимущества этого метода — возможность определять железо в присутствии соляной кислоты, которая при концентрации менее 1—2 н. не окисляется бихроматом калия, а также то, что присутствие в растворе органических веществ мешает меньше, чем при титровании перманганатом калия. При работе в экспедиционных условиях бихромату калия надо безусловно отдать предпочтение как более устойчивому окислителю по сравнению с перманганатом калия, сохраняющемуся без изменений неопределенно долгое время. Ценно также то, что растворы бихромата калия точно определенной концентрации можно готовить из навески  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , не прибегая к установке титра раствора.

Подготовительные операции к титрованию раствора следующие. Раствор пиросульфатного сплава окислов алюминия, железа, титана и т. д. выпаривают до небольшого объема, приливают 5—10 мл соляной кислоты уд. в. 1,19, нагревают почти до кипения и восстанавливают трехвалентное железо до двухвалентного при помощи двуххлористого олова, прибавляемого по каплям; избыток последнего окисляется раствором хлорной ртути (см. стр. 82).

Затем к раствору приливают 15 мл смеси фосфорной и серной кислот, 2—3 капли дифениламина и титруют 0,1 н. раствором бихромата калия до появления устойчивой, не исчезающей при взбалтывании сине-фиолетовой окраски раствора<sup>2</sup>.

Реакция окисления двухвалентного железа двуххромовокислым калием выражается следующим уравнением:



Образующийся при реакции  $\text{CrCl}_3$  окрашивает раствор в зеленый цвет, интенсивность которого возрастает с увеличением содержания железа (вследствие соответственно большего расхода на титрование  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) и делает переход окраски в сине-фиолетовую недостаточно отчетливым. Иногда для ослабления зеленой окраски прибегают к разбавлению титруемого раствора дистиллированной водой.

<sup>1</sup> Если раствор содержит только серную кислоту, то титрование предпочтительнее производить перманганатом калия, за исключением тех случаев, когда раствор содержит органические вещества. Азотная кислота (даже следы ее) должна отсутствовать.

<sup>2</sup> Если раствор перетитрован, возможно обратное титрование раствором соли Мора.

1 мл 0,1 н. раствора  $K_2Cr_2O_7$  соответствует 0,007984 г  $Fe_2O_3$ . Титан, уран и небольшие количества ванадия не мешают определению железа.

Действие индикатора дифениламина состоит в том, что он изменяет свою окраску в зависимости от собственного окисления или восстановления. Окисление дифениламина сопровождается образованием хиноидного соединения, окрашивающего раствор в синий цвет. Появляющаяся в конце титрования синяя окраска неустойчива, быстро бледнеет и исчезает. Это объясняется тем, что когда двухвалентного железа остается в растворе уже немного, прибавляемый раствор  $K_2Cr_2O_7$  начинает окислять сначала дифениламин; последний, окисляя в свою очередь двухвалентное железо, восстанавливается, и раствор снова делается бесцветным. Необходимо отметить, что образующееся в процессе титрования трехвалентное железо также частично окисляет дифениламин, вследствие чего переход окраски не очень отчетлив, и появляется она раньше, чем следует. Присутствие фосфорной кислоты снижает окислительный потенциал  $Fe^{III}/Fe^{II}$ , так как  $Fe^{III}$  связывается в бесцветный комплекс, не действующий на индикатор. Переход окраски в этом случае отчетлив и наступает точно в эквивалентной точке титрования.

Серная кислота увеличивает резкость перехода окраски. Вместо дифениламина в качестве индикатора можно применять дифениламиносульфонат натрия, который дает более отчетливый переход окраски.

**Примечания.** 1. Большие количества ванадия влияют на точность определения железа. Восстановительный потенциал находящегося в растворе четырехвалентного ванадия (при большом значении отношения  $V^{IV}: V^V$ ) настолько велик, что обесцвечивает синее окисленное соединение дифениламина. Вследствие этого на титрование расходуется больше  $K_2Cr_2O_7$ , и результат для железа получается несколько завышенным. Чтобы избежать влияния ванадия, в раствор вместо смеси фосфорной и серной кислот необходимо прибавить фтористый аммоний (3 г), связывающий четырехвалентный ванадий и трехвалентное железо в комплексные соединения <sup>1</sup>.

2. В 1936 г. Кирсановым и Черкасовым <sup>2</sup> был предложен новый окислительно-восстановительный индикатор — фенилантрапиловая кислота.

Сырокомский и Степин <sup>3</sup>, применив этот новый индикатор при титровании двухвалентного железа бихроматом калия, показали, что вследствие

<sup>1</sup> Ю. Ю. Лурье и В. М. Некрасова. Зав. лаб., 1932, № 8—9.

<sup>2</sup> А. В. Кирсанов и В. М. Черкасов. Зав. лаб., 1936, № 2.

<sup>3</sup> В. С. Сырокомский и В. В. Степин. Зав. лаб., 1936, № 2 и 3.

более высокого окислительного потенциала фенилантраниловой кислоты, чем у дифениламина и дифениламиносульфата, титрование можно производить без применения фосфорной кислоты; фенилантраниловая кислота не реагирует с образующимся в процессе титрования трехвалентным железом, и, следовательно, отпадает необходимость связывать его в комплексное соединение с фосфорной кислотой.

Определение железа бихроматным методом с применением в качестве индикатора фенилантраниловой кислоты производится с тем изменением, что вместо смеси фосфорной и серной кислот к раствору перед титрованием прибавляют 50 мл серной кислоты (1 : 1) и 3—5 капель 0,2%-ного раствора фенилантраниловой кислоты в 0,2%-ном растворе углекислого натрия.

Титрование бихроматом калия производится до перехода светлоселевой окраски раствора в розовую.

Температура раствора при титровании не должна быть выше 20°.

### Приготовление реактивов

1. *Раствор двухлористого олова.*
2. *Раствор хлорной ртути.*

} Приготавливаются,  
как указано  
на стр. 84.

3. *Раствор дифениламина (1%).* Растворяют 1 г дифениламина  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$  при помешивании в 100 мл серной кислоты уд. в. 1,84 или в 100 мл  $H_3PO_4$  уд. в. 1,70. Раствор сохраняется долго.

4. *Смесь фосфорной и серной кислот.* Смешивают 150 мл серной кислоты уд. в. 1,84 и 150 мл фосфорной кислоты уд. в. 1,70; приливают к 500 мл дистиллированной воды и разбавляют до 1 л.

5. *Раствор фенилантраниловой кислоты.* Готовят раствором при нагревании в 100 мл 0,2%-ного раствора углекислого натрия 0,2 г фенилантраниловой кислоты. В случае надобности раствор фильтруют. Раствор сохраняется без разложения месяцами.

6. *0,1 н. раствор  $K_2Cr_2O_7$ .* Приготавливают из химически чистой соли, перекристаллизованной из воды 2 или 3 раза. Раствор во время кристаллизации непрерывно помешивают для получения мелких, заключающих незначительное количество маточного раствора кристаллов. Выкристаллизовавшуюся соль отсасывают при помощи водоструйного насоса и сушат (в чашке) в сушильном шкафу при 130—150° до постоянного веса. Приготовленную соль сохраняют в банке с притертой пробкой.

Двуххромовокислый калий — соль постоянного состава, кристаллизующаяся без воды, поэтому приготовление раствора  $K_2Cr_2O_7$  точно определенной концентрации можно производить,

исходя из навески соли, не прибегая к установке титра раствора.

Для приготовления 0,1 н. раствора  $K_2Cr_2O_7$  отвешивают точно 4,9033 г этой соли и растворяют в мерной литровой колбе в 500 мл дистиллированной воды. Когда все кристаллы растворятся, раствор доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

Раствор двуххромовокислого калия сохраняется без изменения в склянке с притертой пробкой неопределенно долгое время.

### В. Колориметрический метод определения железа ( $Fe_2O_3$ )

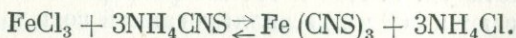
Ниже описываются два метода колориметрического определения железа:

- а) метод с роданистым аммонием (или калием) и
- б) метод с сульфосалициловой кислотой.

Более точный из них второй метод. Оба метода применимы при содержании  $Fe_2O_3$  не свыше 3%.

#### а) Метод определения железа с роданистым аммонием

Метод колориметрического определения железа с роданистым аммонием основан на том, что трехвалентное железо образует с роданистым аммонием или калием  $Fe(CNS)_3$  соединение, имеющее интенсивную красную (кровяно-красную) окраску



Так как эта реакция обратима, то для того чтобы ее равновесие сдвинуть вправо, т. е. направить реакцию в сторону образования малодиссоциированного соединения  $Fe(CNS)_3$ , в реакцию необходимо ввести избыток ионов  $CNS^-$ , иначе окраска раствора не будет пропорциональна всему количеству железа, присутствующему в растворе.

Следует заметить, что интенсивность окраски не всегда оказывается точно пропорциональной концентрации железа и в сильной степени зависит от состава раствора. Так, кислоты и соли влияют на эту окраску, снижая ее интенсивность, причем серная кислота снижает ее в большей мере, чем соляная и азотная.

Снижение интенсивности окраски происходит также вследствие происходящего процесса восстановления родановокислой окиси железа в родановокислую закись — соединение неокрашенное. Следовательно, чем быстрее происходит указанное

восстановление, тем заметнее идет снижение интенсивности окраски раствора. В солянокислой среде процесс восстановления протекает значительно энергичнее, чем в сернокислой; в сернокислой среде интенсивность окраски раствора остается постоянной в течение 15 мин., в солянокислой — в течение 6 мин.

Наилучшей средой для колориметрического метода определения железа родановым методом следует признать азотно-кислую, окраска в которой устойчива и не ослаблена.

При работе с солянокислыми и сернокислыми растворами рекомендуется исследуемый и стандартный растворы окрашивать одновременно и сравнивать их немедленно.

Действие, аналогичное таковому кислот, оказывают и присутствующие в растворе соли, в особенности те, которые образуют с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{CNS}^-$  малодиссоциирующие соединения, как, например, сульфаты, фосфаты, фториды и некоторые другие. Поэтому в сравниваемых растворах необходимо всегда соблюдать равенство концентраций как кислот, так и солей.

При определении колориметрическим методом железа в общем ходе анализа исходят из прокаленного осадка окислов  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  и т. д. Осадок сплавляют с небольшим отвешенным количеством пиросульфата калия (о сплавлении с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  см. стр. 32), сплав выщелачивают горячей водой и подкисляют 2 мл азотной (или серной) кислоты. Прозрачный раствор переводят в мерную колбу на 100 мл и, не доводя его до метки водой, оставляют на время в сторону.

В другую мерную колбу на 100 мл вносят точно отмеренное количество (5, 10, 15 мл) стандартного раствора железа, разбавляют его дистиллированной водой и для равенства условий прибавляют пиросульфат калия и азотную (или серную) кислоту в количестве, равном содержанию их в исследуемом растворе. Затем в ту и другую колбу приливают по 10 мл 10%-ного роданистого аммония или калия, доводят растворы дистиллированной водой до меток и, хорошо перемешав, сейчас же колориметрируют.

Если одновременно требуется произвести определение титана ( $\text{TiO}_2$ ), то раствор пиросульфатного сплава переводится в мерную колбу на 100 мл и делится на две части: в одной из них определяется  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в другой  $\text{TiO}_2$ . Титан можно определить также из отдельной навески. Если по ходу анализа не требуется определения веса прокаленного осадка  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  и т. д., то определение железа (а также и  $\text{TiO}_2$ ) может быть выполнено из раствора, полученного растворением осадка гидроокисей в кислоте непосредственно после осаждения их

аммиаком. Об определении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  из отдельной навески см. стр. 153.

При большом содержании железа для колориметрирования берут только определенную (аликвотную) часть исследуемого раствора, переводят ее в мерную колбу на 100 мл и далее поступают, как было указано. Исследуемый раствор в случае очень интенсивной окраски можно также перевести в мерную колбу большего объема (200—300 мл), увеличив соответственно его разведению количество роданистого аммония или калия.

Допустимый предел в содержании железа, при котором можно применять колориметрический метод определения, зависит от разведения. Так, если работать с растворами объемом 100 мл, определение будет вполне точным при содержаниях 0,02—0,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При помощи соответствующего разведения растворов (до 300—400 мл) можно определить до 2—3%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , сохраняя удовлетворительную точность.

При содержании 0,01%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  рекомендуется для точности определения уменьшать объем исследуемого раствора до 25—50 мл.

О способах колориметрирования см. стр. 317. Если сравнение интенсивности окрасок производится при помощи колориметра, то следует, перед тем как налить сравниваемые растворы в стаканчики колориметра, установить последний по отношению к источнику света так, чтобы оба полудиска в окуляре колориметра были освещены равномерно. Это достигается перемещением колориметра и изменением наклона зеркала.

После окончания работы те части колориметра, которые могли быть загрязнены, необходимо протереть сухой мягкой тряпочкой. Стаканчики колориметра должны быть тщательно вымыты и сполоснуты два раза дистиллированной водой. Сушить стаканчики в сушильном шкафу нельзя, их следует обтереть только снаружи полотенцем или тряпочкой.

**В ы ч и с л е н и е.** Пусть 1 мл стандартного раствора содержит  $a$  граммов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , тогда содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в 1 мл исследуемого раствора будет равно тому же количеству, умноженному на соотношение высот, т. е.  $\frac{a \cdot H}{h}$ , где  $H$  — высота столба стандартного раствора, а  $h$  — высота столба исследуемого раствора.

Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в граммах во всем объеме  $v$  исследуемого раствора будет равно  $\frac{a \cdot H \cdot v}{h}$ . Чтобы выразить содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в процентах, полученную величину делят на навеску  $n$  и умножают на 100.

Таким образом, окончательная формула вычисления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (в %) будет иметь следующий вид:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{a \cdot H \cdot v \cdot 100}{h \cdot n}.$$

### Приготовление реактивов

1. *Стандартный раствор железа.* 3,502 г перекристаллизованной соли Мора  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в мерной колбе на 500 мл в 100 мл воды, приливают 15 мл серной кислоты и окисляют закисное железо прибавлением 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  до появления розовой окраски. Раствор доводят дистиллированной водой до метки и хорошо перемешивают. 100 мл этого (основного) раствора переносят в мерную колбу на 1 л, доводят дистиллированной водой до метки и хорошо перемешивают. 1 мл этого раствора содержит 0,0001 г Fe, или 0,000143 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

2. *10%-ный раствор роданистого аммония (или калия).* Приготавливается растворением 10 г химически чистого роданистого аммония (или калия) в 100 мл дистиллированной воды.

### б) Метод определения железа с сульфосалициловой кислотой

Этот метод основан на реакции образования комплексного соединения трехвалентного железа с сульфосалициловой кислотой, которое в щелочной среде обладает интенсивной желтой окраской, пропорциональной содержанию железа. Окраска устойчива и не изменяется в течение продолжительного времени (несколько месяцев). Реакция с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде была применена впервые Лорбером<sup>1</sup> для колориметрического определения железа в биологических препаратах.

Медь, никель, кобальт и хром, в случае значительного их содержания, мешают определению железа этим методом, сообщая растворам свои окраски.

Марганец и церий в аммиачном растворе окисляются кислородом воздуха, образуя коричнево-красное окрашивание (бурые гидраты окисей). При небольших количествах их влияние может быть устранено прибавлением, перед нейтрализацией исследуемого раствора аммиаком, солянокислого гидроксилamina или гидразина. Некоторые элементы, не образующие с сульфоса-

<sup>1</sup> L. Loberg. Biochem. Z., 1927, 181, 391.

лициловой кислотой окрашенных комплексных соединений, но связывающие ее при подходящих условиях (рН), влияют на определение железа, так как вследствие уменьшения в растворе концентрации свободной сульфосалициловой кислоты окраска раствора от железа не достигает своей предельной интенсивности<sup>1</sup>. В этих случаях необходимо употреблять избыток реактива. Эти элементы следующие: алюминий, кальций, магний, редкие земли, торий, бериллий и некоторые другие.

Так, большие количества кальция, при прибавлении аммиака в количестве, необходимом только для перехода бурой окраски железа в желтую, оказывают слабое влияние, но это влияние резко возрастает при употреблении аммиака в большем количестве. В этом случае, при недостатке сульфосалициловой кислоты, окрашивания раствора может совсем не произойти, несмотря на присутствие железа. Аналогично кальцию ведут себя и другие перечисленные элементы.

Обычно количество прибавляемой сульфосалициловой кислоты считается достаточным, если после приливания аммиака не происходит помутнения раствора (выпадения гидроокисей).

Однако для получения предельной интенсивности окраски железа рекомендуется вводить в раствор еще некоторый избыток реактива (в особенности при большом количестве алюминия и кальция). Наконец, следует иметь в виду, что окрашенные соединения с сульфосалициловой кислотой в нейтральной и слабощелочной среде дают также титан (слабожелтое), уран (бурое) и некоторые платиновые металлы.

Хлориды, сульфаты, нитраты, фосфаты и фториды на результаты определения железа с сульфосалициловой кислотой не влияют.

*Определение.* Прокаленный и взвешенный осадок  $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2$  и т. д. сплавляют в платиновом тигле с небольшим количеством пиросульфата калия. Сплав растворяют в горячей воде, подкисляют несколькими каплями серной кислоты и переводят в мерную колбу на 100 мл.

Приливают 15—20 мл 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и затем по каплям 25%-ный аммиак до получения неизменяющейся желтой окраски и сверх того — еще 5 мл избытка его.

Если при этом раствор помутнеет (от выпадения гидроокисей), то в него прибавляют еще немного сульфосалициловой кислоты до полного просветления раствора и затем — снова аммиак.

<sup>1</sup> В. И. Кузнецов. Зав. лаб., 1946, 12, № 3.

В присутствии марганца в раствор перед приливанием аммиака добавляют 0,5—1,0 г солянокислого гидроксилamina. Окрашенный в желтый цвет раствор доводят до метки дистиллированной водой и через 5 мин. сравнивают в колориметре со стандартным раствором. При малом содержании железа измерение интенсивности окраски рекомендуется производить в фотоколориметре.

В случае значительного содержания железа для колориметрирования берут только определенную (аликвотную) часть исследуемого раствора, переводят ее в мерную колбу на 100 мл и далее поступают так, как указано выше. Очень интенсивно окрашенный раствор можно разбавить водой, переведя его в мерную колбу большего объема (200—300 мл).

Стандартный раствор готовится следующим путем: в мерную колбу на 100 мл отмеривают пипеткой или микробюреткой определенное (рассчитанное) количество миллилитров стандартного раствора железа (приготовление его описано на стр. 93), приливают те же количества сульфосалициловой кислоты и аммиака, что и в исследуемый раствор, и доводят дистиллированной водой до метки.

Вычисление содержания  $Fe_2O_3$  см. стр. 92.

Определение  $Fe_2O_3$  может быть выполнено и из отдельной навески, после разложения 0,5—1,0 г пробы в платиновом тигле фтористоводородной и серной кислотами, как обычно. Удалив нагреванием серную кислоту, остаток прокаливают, сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия и далее поступают, как указано выше. Минералы и горные породы, содержащие небольшое количество кремнекислоты, можно разлагать сплавлением с пиросульфатом калия непосредственно.

## 12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА ( $TiO_2$ )

### В ОСАДКЕ ОКИСЛОВ АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА И Т. Д.

Определение двуокиси титана в общем ходе анализа силикатных горных пород выполняется из прокаленного осадка  $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2$  и т. д. после определения его веса. В большинстве случаев титан определяется колориметрическим методом, которым с достаточной точностью можно определить до 3—4%  $TiO_2$ .

Если в осадке одновременно с титаном присутствуют ванадий и хром, их необходимо предварительно отделить. Для этого осадок ( $R_2O_3$ ) сплавляют с содой и сплав выщелачивают водой; ванадий и хром переходят при этом в раствор, титан же остается

в остатке. При определении двуокиси титана из прокаленного осадка  $R_2O_3$  возможны следующие варианты.

1. Осадок  $R_2O_3$  сплавляют с пиросульфатом калия. Сплав растворяют в 5%-ной серной кислоте<sup>1</sup> и переводят в мерную колбу на 100—200 мл. Раствор доводят дистиллированной водой до метки и делят на две части. В одной из них определяют  $TiO_2$ , в другой —  $Fe_2O_3$  (общее содержание железа, т. е. окисное и закисное, выраженное в виде  $Fe_2O_3$ ).

2. Осадок  $R_2O_3$  сплавляют с пиросульфатом калия. Сплав растворяют в 2%-ной по объему серной кислоте и в полученном растворе определяют железо по сероводородному методу (стр. 79). После определения железа раствор выпаривают до 70—100 мл, переводят в мерную колбу на 100—200 мл и определяют титан колориметрическим методом.

3. Осадок  $R_2O_3$  сплавляют с пиросульфатом калия. В полученном 5%-ном серноокислом растворе сплава определяют титан колориметрическим методом. Раствор после определения титана переносят из стаканчика колориметра и мерной колбы в стакан, накрывают часовым стеклом и кипятят до обесцвечивания раствора. В растворе определяют железо.

Кроме приведенных вариантов возможны и другие, однако в практике анализа к ним прибегают не всегда, отдавая предпочтение определению двуокиси титана из отдельной навески. Колориметрический метод определения титана см. стр. 132.

### 13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ( $Al_2O_3$ )

Определение  $Al_2O_3$  в анализах минералов и горных пород обычно производится по разности.

В общем ходе анализа алюминий осаждается аммиаком вместе с другими элементами ( $Fe$ ,  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $P$ ,  $V$  и т. д.). Осадок гидроокисей прокаливается и взвешивается. Определив в нем железо, титан и другие присутствующие элементы<sup>2</sup>, вычисляют содержание  $Al_2O_3$  по разности.

Такой метод определения  $Al_2O_3$  весьма несовершенен. Во-первых, чтобы вычислить по разности содержание  $Al_2O_3$ , не-

<sup>1</sup> Если при растворении сплава обнаружится нерастворимый остаток — следы кремнекислоты, его отфильтровывают, проверяют обработкой фтористоводородной кислотой, прокаливают и найденный вес прибавляют к весу ранее определенной  $SiO_2$ .

<sup>2</sup> В осадке обычно определяют железо и титан. Определение других, входящих в состав осадка от аммиака, элементов производится из отдельных навесок.

обходимо определить все другие, входящие в состав осадка от аммиака, элементы; во-вторых, все ошибки, которые были получены при определениях этих элементов, переносятся в этом случае на результат вычисленного по разности алюминия.

При большом содержании железа и малом алюминия относительно небольшая ошибка в определении железа обуславливает относительно большую ошибку в количестве алюминия. Если не учитывать содержания таких элементов, как цирконий, хром, бериллий, торий, скандий, редкие земли, ниобий и тантал, они будут сочтены за алюминий. За алюминий может быть принята также и кремнекислота, увлеченная осадком гидроксидов.

Неучитывание ванадия приводит к повышенным результатам для алюминия и железа, так как ванадий при восстановлении железа сероводородом, двухлористым оловом или двуокисью серы восстанавливается до четырехвалентного, в виде которого 1 мг  $V_2O_5$  соответствует 0,878 мг  $Fe_2O_3$ .

На вычисляемое по разности содержание алюминия могут оказывать влияние и другие факторы. Так, например, присутствие хрома вызывает повышенные результаты для  $Al_2O_3$  вследствие того, что при прокаливании  $Cr_2O_3$  несколько окисляется, тогда как из прокаленного осадка хром вычитается в виде  $Cr_2O_3$ .

Ошибка в определении  $Al_2O_3$  по разности может быть значительно уменьшена, если в общепринятый ход анализа внести некоторые изменения, а именно произвести осаждение железа, титана, циркония и ванадия купфером (стр. 98) или применить электролитическое осаждение  $Fe, Cr (Mn)$  на ртутном катоде в сочетании с осаждением купфером.

Метод прямого определения  $Al_2O_3$  в анализах минералов и горных пород применяется редко, большей частью в специальных случаях. Об определении  $Al_2O_3$  прямым путем см. стр. 98.

#### 14. АНАЛИЗ ОСАДКА ОКИСЛОВ АЛЮМИНИЯ И Т. Д. С ПРИМЕНЕНИЕМ КУПФЕРОНА И ЭЛЕКТРОЛИЗА С РТУТНЫМ КАТОДОМ

В практике анализа силикатных горных пород анализ вышеуказанного осадка обычно ограничивается определением общего содержания железа в виде  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  (по разности). Определение других присутствующих в осадке элементов производят из отдельных навесок.

Такой метод не всегда оказывается рациональным. В некоторых случаях в сложном по составу осадке могут быть

определены если не все, то по крайней мере большая часть присутствующих элементов, с не меньшей точностью, чем из отдельных навесок. Сложность анализа обуславливается не только качественным составом осадка, но и количественным соотношением составляющих его компонентов.

При анализах таких сложных по составу осадков нередко бывает, что намеченная схема анализа оказывается не совсем правильной, и ее приходится изменять в соответствии с встретившимся осложнением уже в процессе анализа.

Нередко неправильным оказывается и выбранный метод определения того или иного элемента.

При затруднениях в разрешении некоторых вопросов, связанных с анализом осадка  $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2$  и т. д., аналитик должен иметь в виду возможность применения купферона и электролиза с ртутным катодом. Применение этих двух методов значительно упрощает анализ, экономит время и дает прекрасные результаты.

Ниже приводятся наиболее характерные варианты разделения элементов в осадке окислов  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  и т. д., не выходящего по своему составу за рамки не очень сложного анализа.

**В а р и а н т I.** а) Прокаленный и взвешенный осадок окислов  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $V_2O_5$  и  $Cr_2O_3$  сплавляют с пиросульфатом калия. Сплав переводят в раствор и осаждают купфероном железо, титан, цирконий и ванадий. Отфильтрованный осадок прокаливают и взвешивают.

Разность в весе между осадками (осадком от аммиака и осадком от купферона) представляет вес окислов  $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$  и  $Cr_2O_3$ . Определение по разности  $Al_2O_3$  в этом случае более точно.

При отсутствии фосфора и хрома можно определить алюминий прямым методом — осаждением его аммиаком или оксихинолином в фильтрате от осаждения купфероном (прокаленный и взвешенный осадок  $Al_2O_3$  рекомендуется проверить на содержание в нем марганца). Осаждение алюминия аммиаком можно производить без предварительного разрушения купферона.

Отделение хрома от алюминия производится электролизом с ртутным катодом.

б) Осадок от купферона (содержащий железо, титан, цирконий и ванадий) прокаливают и взвешивают. При наличии ванадия осадок сплавляют с содой<sup>1</sup>. Сплав выщелачивают водой. В фильтрате определяют ванадий.

<sup>1</sup> Осадок перед сплавлением рекомендуется перенести в агатовую или яшмовую ступку и тщательно растереть с 10-кратным количеством соды, поместив ступку на листке глянцевой бумаги.

Остаток от выщелачивания прокаливают, сплавляют с пиросульфатом калия и переводят в раствор. В полученном растворе последовательно определяют  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  (железо восстанавливают  $\text{H}_2\text{S}$  и титруют  $\text{KMnO}_4$ ; после определения железа раствор доводят выпариванием до объема 90 мл и в нем колориметрическим методом определяют титан, а затем цирконий осажждением в виде фосфата).

Отделение железа от титана, циркония и ванадия можно производить электролизом с ртутным катодом.

**В а р и а н т II.** Прокаленный и взвешенный осадок окислов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и т. д. сплавляют с пиросульфатом калия. Сплав переводят в раствор и подвергают электролизу с ртутным катодом (для отделения железа и хрома). После электролиза в растворе осаждают купферомом титан, цирконий и ванадий. Фильтруют. Осадок прокаливают, сплавляют с содой, выщелачивают водой и определяют в фильтрате ванадий, а в остатке — титан и цирконий.

В фильтрате от купферона определяют прямым методом алюминий (осаждением аммиаком или оксихинолином).

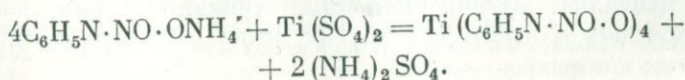
### А. Осаждение купферомом

Купферон  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\cdot\text{NO}\cdot\text{ONH}_4$  представляет весьма ценный реактив для разделения элементов группы полоторных окислов. В кислом растворе он количественно осаждает железо, титан, цирконий, ванадий, ниобий, тантал, олово и четырехвалентный уран, отделяя эти элементы от алюминия, бериллия, фосфора, хрома, марганца, никеля, бора и шестивалентного урана. Редкие земли осаждаются частично.

Определению мешают торий, церий, вольфрам, серебро, ртуть, висмут, которые также в некоторой мере выпадают в осадок.

Присутствие в растворе в больших количествах кремневой кислоты, фосфора, щелочноземельных и щелочных металлов также нежелательно.

Осаждение купферомом производится в растворе, содержащем свободную минеральную или органическую кислоту, и заключается в реакции замещения аммонийного радикала реактива металлами. Так, например, в случае осаждения титана реакция выражается следующим уравнением:



Осаждение купферона производится следующим образом. К охлажденному примерно до  $10^{\circ}$  раствору объемом 150—200 мл, содержащему 15—20 мл серной кислоты, медленно приливают при энергичном помешивании свежеприготовленный 6%-ный водный раствор купферона, пока не прекратится выпадение осадка (не смешивать с быстро исчезающим белым осадком, появляющимся от избыточного купферона). Закончив осаждение, раствору время от времени перемешивают и через 15—20 мин. фильтруют. Перед фильтрованием рекомендуется прибавить в раствор немного мацерированной бумаги. Осадок на фильтре тщательно промывают не менее 10 раз холодной 10%-ной (по объему) серной (или соляной) кислотой, содержащей немного купферона. Затем осадок с фильтром переносят во взвешенный платиновый тигель, осторожно высушивают, прокаливают (под тягой) и взвешивают в виде окисей металлов. Дальнейшая обработка производится соответственно его составу и цели.

Если в фильтрате от осаждения купферона предполагается произвести некоторые определения и купферон необходимо разрушить, то сернокислый фильтрат выпаривают до небольшого объема, прибавляют 20—25 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают до появления паров серного ангидрида. При неполном разрушении органических веществ производят вторичную обработку. Азотную кислоту удаляют полностью.

6%-ный водный раствор купферона готовят по мере надобности. Реактив в сухом виде сохраняют в темном прохладном месте в закрытой банке вместе с небольшим количеством углекислого аммония, помещенного в бумажный пакетик.

## Б. Электролиз с ртутным катодом

Электролиз с ртутным катодом является прекрасным методом для отделения (удаления из раствора) железа, хрома, меди, цинка, никеля, кобальта, олова, свинца, молибдена, кадмия, сурьмы, висмута, серебра, золота, ртути, платины, индия, таллия и галлия, которые при электролизе слабосернокислого раствора количественно выделяются на ртутном катоде, образуя с ртутью амальгамы, и таким образом отделяются от оставшихся в растворе (электролите) алюминия, титана, циркония, ванадия, урана, тория, бериллия, ниобия, тантала, фосфора, мышьяка, магния, кальция, стронция, бария, щелочных металлов и некоторых других редко встречающихся элементов.

Марганец отлагается частично на аноде, по всей вероятности в виде гидрата двуокиси, частично на катоде. Выделить марганец из раствора полностью удастся только при небольших его количествах.

Установка для электролиза с ртутным катодом состоит из источника тока, реостата (для регулирования силы тока и напряжения), амперметра (на 10 а), вольтметра (на 10 в) и сосуда для электролиза (электролизера).

В качестве источника постоянного тока применяют аккумуляторы (чаще всего щелочные, так как они дают более равномерный ток) и выпрямители (преобразователи переменного тока в постоянный). Из выпрямителей наиболее удобны купроксные и селеновые.

Электролизер (рис. 5) представляет собой стеклянный сосуд указанной на рисунке формы. На дне сосуда помещается около 200—250 г чистой ртути, находящейся в контакте с впаянным в дно сосуда кусочком платиновой проволоки, служащей для присоединения подводки постоянного тока. Анодом служит платиновая проволока диаметром 1 мм, нижний конец которой свернут в горизонтальную спираль. Анод помещают по возможности ближе к поверхности раствора.

Электролиз проводится при силе тока 1—6 а и напряжении 2—7 в следующим образом. Приготовленный для электролиза слабосернистый раствор<sup>1</sup> объемом 100—150 мл, содержащий не более 1% по объему серной кислоты, переводят в электролизер с ртутью и накрывают, во избежание разбрызгивания электролита, двумя половинками

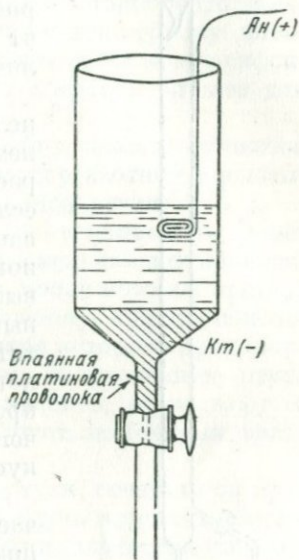


Рис. 5. Прибор для электролиза с ртутным катодом

<sup>1</sup> Сернистый раствор для электролиза может быть получен: а) сплавлением прокаленного и взвешенного осадка окислов  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  и т. д. с пиросульфатом калия и раствором полученного сплава в 1%-ной по объему серной кислоте; б) выпариванием имеющегося раствора для удаления других кислот с серной кислотой до паров  $SO_3$ .

часового стекла с отверстием по середине. Затем включают постоянный ток и ведут электролиз до исчезновения в извлеченной капле раствора реакции на удаляемый элемент.

В зависимости от содержания удаляемого из раствора элемента электролиз продолжают от 1 до 2 час., а иногда и больше. С уменьшением силы тока продолжительность электролиза увеличивается. При перемешивании электролита процесс электролиза ускоряется. Ртуть также рекомендуется время от времени перемешивать стеклянной палочкой.

Об окончании электролиза, кроме капельных реакций, судят также по внешнему признаку — полному обесцвечиванию раствора. Но следует иметь в виду, что если в большом количестве присутствует ванадий или титан, то они, будучи восстановлены в процессе электролиза, могут вызвать окраску раствора: четырехвалентный ванадий — голубую и трехвалентный титан — фиолетовую. Обычно после полного обесцвечивания раствора электролиз продолжают еще минут 20—25, после чего производят соответствующую капельную реакцию.

В наиболее часто встречающемся случае удаления железа контрольную реакцию производят смешением капли электролита с каплей свежеприготовленного 1%-ного раствора  $K_3Fe(CN)_6$  (железо к концу электролиза находится в двухвалентной форме). Эту реакцию лучше всего выполнять так: на кусочек фильтровальной бумаги при помощи стеклянной палочки наносят каплю раствора  $K_3Fe(CN)_6$ , а затем на образовавшееся пятно — каплю электролита. Появление синей окраски указывает на присутствие двухвалентного железа.

По окончании электролиза, не прерывая тока, спускают, сначала ртуть и затем электролит в отдельные стаканы. Электролизер и половинки часового стекла споласкивают из промывалки водой. Ртуть в стакане также промывают 2—3 раза водой. Электролит и промывные воды соединяют вместе, фильтруют и далее поступают согласно требованиям анализа.

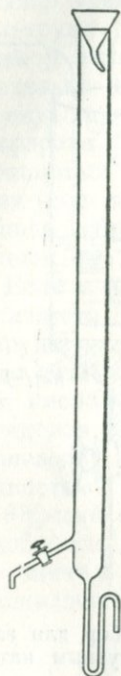


Рис. 6. Прибор Оствальда для очистки ртути

**О ч и с т к а р т у т и.** Очистка бывшей в употреблении ртути производится следующим образом. Ртуть помещают в склянку с притертой пробкой или делительную воронку и встряхивают с слегка нагретой азотной кислотой (1 : 5). Через некоторое время загрязненную кислоту сменяют и обработку повторяют. Очистку ртути продолжают до тех пор, пока из нее не перестанут извлекаться примеси. Затем ртуть промывают несколько раз встряхиванием с дистиллированной водой.

Очистку ртути можно производить также в приборе Оствальда (рис. 6), который представляет стеклянную трубку высотой 70 см и диаметром 3,5 см, оканчивающуюся на конце сифонной трубкой. Боковая отводная трубка с краном служит для выливания промывной жидкости.

Перед началом очистки сифонную трубку заполняют чистой ртутью. В прибор наливают 8%-ный раствор азотной кислоты, содержащий в 1 л 30 г азотнокислой закиси ртути.

Загрязненная ртуть промывается пропусканием ее через столб промывной жидкости прибора в виде мельчайших капелек. Это осуществляется при помощи воронки, конец которой оттянут почти в капилляр и смещен несколько в сторону, или при помощи воронки со складчатым фильтром, в центре которого проколото 2—3 отверстия диаметром около 0,8 мм. Загрязненную ртуть пропускают через прибор 5—6 раз и, наконец, промывают ее в этом же приборе водой (2—3 раза). Сушат листочками фильтровальной бумаги.

Гораздо лучше производить очистку ртути, сочетая оба приведенных способа, т. е. сначала очищать ртуть встряхиванием с кислотой, а затем в приборе Оствальда. При отсутствии прибора очистку ртути можно вести в бюретке на 100 мл.

**П р и м е ч а н и е.** Все операции с ртутью, а также и электролиз с ртутным катодом необходимо производить в специально отведенном помещении.

## 15. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

В общем ходе анализа определение кальция и магния производится из фильтрата после выделения осадка гидроокисей алюминия, железа, титана и т. д.

Кальций определяется осаждением в виде оксалата. В фильтрате после отделения кальция определяют магний осаждением в виде фосфата.

Если в анализируемой пробе присутствует марганец, он в большей части окажется осажденным в виде фосфата с магнием и лишь в незначительном количестве попадет в осадок гидроокисей и оксалата кальция<sup>1</sup>. Ошибкой, приходящейся на долю последних, ввиду ее незначительности пренебрегают, в вес же осадка пирофосфата магния вносят поправку.

При большем, чем обычно, содержании марганца осаждение кальция и магния производится только после предварительного выделения марганца из раствора. Для этой цели применяют следующие методы: 1) осаждение марганца сернистым аммонием, 2) осаждение марганца посредством аммиака и брома, 3) электролиз с ртутным катодом, 4) осаждение марганца сероводородом в присутствии гексаметилентетрамина. Наилучшим из них следует считать последний. Первые три не дают вполне удовлетворительных результатов — незначительное количество марганца почти всегда остается в растворе, и его приходится затем учитывать в осадке пирофосфата магния для внесения поправки.

### А. Отделение марганца от кальция и магния сернистым аммонием

Фильтрат после выделения гидроокисей алюминия, железа, титана и т. д. переводят в колбу на 200—250 мл, приливают 2—3 мл аммиака и насыщают сероводородом. После насыщения раствора сероводородом приливают еще 2—3 мл аммиака, наполняют колбу до горлышка дистиллированной водой, закрывают пробкой и оставляют стоять в течение 12—24 час. Выделившийся

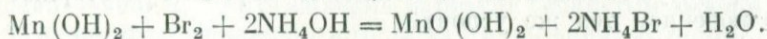
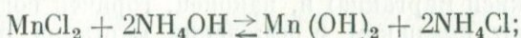
<sup>1</sup> Присутствие в прокаленном осадке окиси кальция даже очень малых количеств марганца легко обнаруживается по коричневатой окраске окислов марганца или зеленоватой манганата кальция.

осадок сернистого марганца  $MnS^1$  довольно быстро окисляется и при промывании легко проходит сквозь фильтр. Поэтому осадок отфильтровывают по возможности быстро и промывают холодным 2%-ным раствором хлористого аммония, содержащим немного сернистого аммония. Во время фильтрования воронку рекомендуются держать прикрытой часовым стеклом. Осадок переосаждают. Марганец выделяется значительно быстрее и лучше, если его осаждение производить свежеприготовленным сернистым аммонием<sup>2</sup>.

При ограниченном количестве анализируемого материала выделенный осадок  $MnS$  может быть использован для определения марганца. Если в растворе присутствуют никель и кобальт, они будут также осаждены сернистым аммонием.

### Б. Отделение марганца от кальция и магния посредством аммиака и брома

Если к слабоаммиачному раствору, содержащему марганец, прибавить бромной воды, то некоторое количество марганца немедленно осаждается в виде гидрата двуокиси по реакции:



Вследствие окисления бромом аммиака и аммонийных солей ( $2NH_3 + 3Br_2 = 6HBr + N_2$ ) раствор через некоторое время приобретает кислую реакцию, и осаждение марганца приостанавливается. При подщелачивании раствора аммиаком осаждение марганца возобновляется. Следовательно, для того чтобы осаждение марганца протекало нормально, необходимо, чтобы раствор сохранял все время слабощелочную реакцию и содержал возможно меньше аммонийных солей. При содержании в растворе большого количества аммонийных солей их следует разрушить<sup>3</sup>. Осаждение марганца аммиаком и бромом

<sup>1</sup> Светлорозовый осадок сернистого марганца при нагревании в присутствии избытка сернистого аммония и аммиака переходит в более бедную водой зеленую модификацию, которая менее растворима и отличается стабильностью.

<sup>2</sup> Сернистый аммоний  $(NH_4)_2S$  готовят пропуская сероводорода в 200 мл аммиака уд. в. 0,90 в склянке, охлаждаемой проточной или ледяной водой, до полного насыщения. Затем приливают еще 200 мл аммиака уд. в. 0,90 и разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

<sup>3</sup> Удаление из раствора аммонийных солей рекомендуется производить следующим образом. Для удаления  $NH_4Cl$  раствор подкисляют азотной кислотой, выпаривают в стакане до небольшого объема, прили-

производится следующим образом. Фильтрат после выделения осадка гидроокисей алюминия, железа, титана и т. д., содержащий возможно меньшее количество аммонийных солей, приводят к объему 100—150 мл, нагревают до 70—80°, приливают бромной воды до интенсивно бурой окраски (30—40 мл) и затем при помешивании свежеперегнанный аммиак до слабощелочной реакции. Раствор умеренно нагревают в течение 10—15 мин. до полного обесцвечивания (удаления брома), следя за тем, чтобы раствор был все время слабоаммиачным.

Иногда, при большом количестве марганца, приходится прибегать к добавочному прибавлению бромной воды или к повторному выделению марганца из фильтрата. Выделившийся осадок  $MnO(OH)_2$  быстро отфильтровывают и промывают 3—4 раза горячим 2%-ным раствором хлористого аммония, содержащим несколько капель аммиака.

Так как осадок почти всегда содержит кальций и магний, его пересаждают. Для этого осадок с фильтра смывают горячей водой в стакан, в котором производилось осаждение, и растворяют в соляной кислоте. Фильтр промывают горячей соляной кислотой (1 : 3) с 2—3 каплями перекиси водорода (для растворения перекиси марганца) и, наконец, горячей водой. Раствор нейтрализуют аммиаком и осаждение марганца повторяют с соблюдением тех же условий.

Осадок после промывки отбрасывают. Фильтраты от первого и второго осаждения соединяют вместе и выпаривают до объема 200—250 мл; в нем далее определяют кальций и магний.

## В. Отделение марганца от кальция и магния электролизом с ртутным катодом

Метод отделения марганца от кальция и магния посредством электролиза с ртутным катодом значительно проще предыдущих и дает вполне удовлетворительные результаты.

Описание электролиза с ртутным катодом дано на стр. 100. Небольшие количества марганца, оставшегося в растворе после

---

вают 5 мл азотной кислоты, стакан накрывают часовым стеклом и осторожно нагревают до прекращения сильного выделения пузырьков газа. Затем приливают еще 5 мл азотной кислоты и т. д. до полного прекращения реакции, после чего раствор выпаривают досуха. На удаление 1 г  $NH_4Cl$  требуется около 3—4 мл азотной кислоты.

Для удаления  $NH_4NO_3$  применяют реакцию, обратную описанной, т. е. раствор подкисляют соляной кислотой, выпаривают до небольшого объема, приливают соляную кислоту и т. д.

Разрушение  $NH_4NO_3$  происходит значительно труднее.

электролиза, попадают в дальнейшем в осадок фосфата магния. Здесь его учитывают и в вес осадка магния вносят исправление.

Если в растворе присутствовали никель и кобальт, они выделяются на катоде в виде амальгам и будут, таким образом, количественно отделены от кальция и магния.

### Г. Отделение марганца от кальция и магния осаждением сероводородом в присутствии гексаметилентетрамина

Метод отделения марганца от щелочноземельных металлов и щелочей осаждением его сернистым аммонием в виде сульфида имеет ряд существенных недостатков.

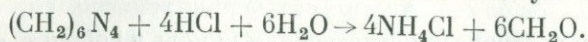
Сульфид марганца выделяется в виде объемистого осадка, обладающего большой адсорбционной способностью. Осадок довольно быстро окисляется и при промывании нередко проходит сквозь фильтр. Кроме того, обычно наблюдается неполнота осаждения марганца. Небольшие количества марганца, остающиеся в растворе, попадают далее в осадок магния в виде пирофосфата, где его учитывают (определяя колориметрическим методом) для внесения поправки в вес осадка пирофосфата магния. Наконец, при осаждении марганца сернистым аммонием не исключена возможность потери части кальция, который может выпасть в осадок сульфида марганца, если сернистый аммоний и аммиак содержат углекислые соединения.

Значительно лучших результатов отделения марганца от кальция и магния можно достигнуть, применяя метод осаждения марганца сероводородом в присутствии гексаметилентетрамина (уротропина), предложенный Остроумовым<sup>1</sup>.

Осадок сульфида марганца, выделенный сероводородом из раствора, содержащего уротропин, выпадает в плотной кристаллической модификации, хорошо фильтруется и практически не окисляется на воздухе. Благодаря своей плотной структуре осадок обладает минимальной адсорбционной способностью; кроме того, полностью исключается увлечение кальция в виде карбоната в осадок, что делает излишним его пересаживание. Выделенный осадок сульфида марганца может быть использован непосредственно для определения марганца. Процесс осаждения заключается в следующем. Сероводород переводит марганец в сульфид; освобождающаяся при этом кислота, реагируя

<sup>1</sup> Э. А. Остроумов. Зав. лаб., 1938, 7, № 11; Э. А. Остроумов. Новые методы химического анализа с применением пиридина и гексаметилентетрамина. Госгеолгиздат, М., 1940.

с уротропином, разлагает его на формальдегид и аммиак, последний же связывается кислотой в аммонийную соль



Кислотность раствора остается, таким образом, все время постоянной. Течению реакции слева направо способствует также то, что выделяющийся формальдегид, реагируя с сероводородом, образует нерастворимый, выпадающий вместе с марганцем белый продукт конденсации (вместе с сульфидом марганца он образует смолоподобную массу, плотно пристающую к стенкам стакана).

Если осаждение полуторных окислов производилось при помощи пиридина, последний перед выделением сульфида марганца необходимо разрушить, так как он мешает осаждению. Для этого в нагретый раствор прибавляют соду (в сухом виде) до тех пор, пока не прекратится выделение пузырьков  $\text{CO}_2$ , затем прибавляют еще некоторый избыток соды и раствор продолжают нагревать до полного удаления пиридина, что определяется по исчезновению запаха (раствор должен быть все время щелочным; в него рекомендуется прибавить несколько капель метилового красного).

После удаления пиридина раствор подкисляют соляной кислотой, кипятят для удаления  $\text{CO}_2$  и выпаривают до объема не более 100—200 мл.

По охлаждении раствор нейтрализуют аммиаком по метиловому красному и, прибавив 1—2 капли соляной кислоты до перехода окраски индикатора в красную, нагревают примерно до  $60^\circ$  и прибавляют немного мацерированной бумаги, а затем необходимое количество уротропина.

При содержании в 100 мл раствора до 0,5 г  $\text{MnO}$  прибавляют на каждые 100 мл раствора не менее 2 г уротропина. При содержании в 100 мл раствора 0,5—1,0 г  $\text{MnO}$  количество уротропина увеличивают до 5—6 г на каждые 100 мл раствора. Когда уротропин растворится, стакан прикрывают часовым стеклом и в раствор пропускают умеренный ток сероводорода в течение 15 мин. при частом помешивании. Когда большая часть марганца выделится, стакан переносят на электрическую плитку и, не прекращая тока сероводорода, продолжают нагревать (не до кипения) при частом перемешивании еще в течение 15—20 мин. Затем, не прерывая тока сероводорода, охлаждают раствор при частом помешивании, после чего пропускание сероводорода прекращают и раствору дают постоять 15 мин.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Осаждение сульфида марганца на холоду проходит не количественно. Нагревание же раствора до кипения с последующим пропуска-

Выделившийся кирпично-красный осадок марганца (совместно с осадком продукта конденсации формальдегида с сероводородом) отфильтровывают и промывают 3%-ным раствором азотнокислого аммония с 2—3 каплями аммиака на 250 мл промывной жидкости. Так как к концу осаждения сульфид марганца имеет склонность прилипать к стенкам стакана, приставшие к стенкам частицы осадка перед фильтрованием снимают кусочками беззольного фильтра, пользуясь стеклянной палочкой.

Если при фильтровании и промывке осадка в фильтрате появится белая муть — продукт конденсации сероводорода с формальдегидом, на нее обращать внимания не следует.

Фильтрат после отделения марганца подкисляют азотной кислотой, выпаривают до небольшого объема (10—15 мл) и приступают к разрушению органических веществ. Для этого, прикрыв стакан часовым стеклом, в него осторожно приливают небольшими порциями 15 мл азотной кислоты (уд. в. 1,4). Если прибавленная порция кислоты вызовет бурную реакцию, стакан охлаждают погружением в холодную воду.

Когда реакция, сопровождающаяся выделением окислов азота, почти закончится, приливают оставшуюся часть азотной кислоты и, не удаляя часового стекла, упаривают раствор на электрической плитке до объема примерно 10 мл. Необходимо следить за тем, чтобы раствор не выпарился досуха, так как в этом случае возможно воспламенение сухого остатка. Операцию выпаривания с 15—20 мл азотной кислоты (уд. в. 1,4) повторяют еще один раз, после чего часовое стекло и стенки стакана обмывают горячей водой.

В полученном растворе производят определение кальция и магния обычным путем.

### Д. О разделении кальция и магния

Отделение кальция от магния представляет не совсем простую задачу. Аналитикам, сталкивающимся с анализами минералов и горных пород, давно известны затруднения, связанные с получением осадков кальция, не загрязненных магнием, и магния, не загрязненных кальцием. В некоторых случаях эти ошибки в определении кальция и магния взаимно уравнове-

---

нием сероводорода неудобно потому, что сульфид марганца вместе с образующимся продуктом конденсации очень плотно пристает к стенке стакана. Вышеуказанные условия обеспечивают полную осаждения и почти исключают прилипание сульфида к стенке стакана (продукт конденсации собирается на волокнах маперированной бумаги, осадок легко отфильтровывается и промывается).

шиваются, и в рядовых анализах такая погрешность не имеет существенного значения. Но когда выполняется точный анализ, количественное разделение этих элементов требует особого внимания.

Вопрос о разделении кальция и магния, несмотря на давность, окончательно еще не разрешен. Из имеющихся по этому вопросу работ следует отметить статью Рихардса<sup>1</sup>, рассматривающего разделение кальция и магния под углом зрения теории электролитической диссоциации.

Из более поздних работ особый интерес представляет работа Фишер<sup>2</sup>, согласно которой затруднения в разделении кальция и магния связаны с явлениями пересыщения в растворах оксалатов кальция и магния.

Прежде чем перейти к рассмотрению причин выпадения оксалата магния в осадок оксалата кальция, приведем некоторые фактические данные по осаждению кальция в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Осаждение кальция в виде оксалата при соблюдении определенных условий происходит количественно.

Растворимость оксалата кальция в воде незначительна: 100 мл воды при 25° растворяют 0,00068 г  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , при 95° — 0,0014 г. Она значительно понижается при содержании в растворе оксалата аммония. Поэтому при осаждении кальция в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в раствор всегда прибавляют некоторый избыток оксалата, а промывание осадка производят 0,1%-ным раствором оксалата аммония.

В присутствии ионов магния растворимость оксалата кальция заметно увеличивается. Это объясняется тем, что магний расходует оксалат-ионы в растворе, образуя комплексный оксалат магния. Следовательно, при осаждении кальция в присутствии магния необходимо прибавлять в раствор такое количество оксалата, которого хватило бы: 1) на осаждение кальция, 2) на превращение всего магния в комплексный оксалат и еще некоторый его избыток.

Соосаждение, в большей или меньшей степени, оксалата магния с осадком  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  может происходить, во-первых, вследствие адсорбции оксалата магния оксалатом кальция во время роста его кристаллов. Если в растворе присутствует соединение, имеющее общий ион с ионами, входящими в решетку кристаллов осадка, то, согласно закону соосаждения, оно будет адсорбироваться последним во время роста кристаллов, причем с понижением растворимости этого соединения адсорб-

<sup>1</sup> T. W. Richards. Z. anorg. Chem., 1901, 28, 71.

<sup>2</sup> W. M. Fischer. Z. anorg. Chem., 1926, 153, 62.

дия возрастает.<sup>1</sup> Во-вторых, существенной причиной выделения оксалата магния совместно с оксалатом кальция является относительно малая его растворимость в водных растворах, вследствие чего, если не принять соответствующих мер предосторожности, опасность выпадения оксалата магния в осадок<sup>2</sup> увеличится.

Выпадение оксалата магния при осаждении оксалата кальция связано также со способностью его давать пересыщенные растворы, довольно устойчивые при некоторых условиях. Той же способностью, хотя и в меньшей степени, обладает и оксалат кальция. Так, например, десятикратно пересыщенные растворы оксалата магния могут оставаться прозрачными при стоянии почти в течение 40 час., а четырехкратно пересыщенные и еще более долгое время.

При нагревании раствора до кипения степень пересыщения понижается; кальций и магний выпадают при этом в осадок в виде оксалатов. Следовательно, чем больше будет степень пересыщения оксалата магния, тем больше будет и опасность его выпадения вместе с кальцием. На основании этого при осаждении кальция оксалатом в присутствии магния следует избегать температуры кипения раствора; наиболее подходящей является температура 70—80°.

Для количественного выделения оксалата кальция необходимо, чтобы после осаждения раствор некоторое время постоял, так как выпадение осадка происходит с небольшим замедлением (пересыщению оксалата кальция противодействует также избыток оксалата аммония и хлористого аммония).

Однако слишком продолжительного стояния раствора, в особенности в присутствии большого количества магния, следует избегать, так как оно может привести также к уменьшению степени пересыщения оксалата магния и, в соответствии с этим, к выпадению его в осадок.

Кроме вышеуказанных факторов, при разделении кальция и магния необходимо учитывать также количественное соотношение этих элементов, изменяя соответствующим образом условия осаждения. Так, с увеличением содержания магния осаждение кальция следует производить из более разбавленных растворов, содержащих достаточное количество  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (в 200 мл раствора должно содержаться не больше 0,15 г магния и около 3 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

<sup>1</sup> О различных типах соосаждения см. И. М. Кольтгоф и Е. Б. Сендэл. Количественный анализ. Госхимиздат, М., 1948.

<sup>2</sup> В 100 мл воды при  $22 \pm 1^\circ$  растворяется 0,036 г  $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

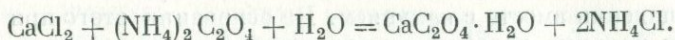
При очень малом количестве кальция и большом количестве магния метод осаждения кальция оксалатом не дает положительных результатов. В этом случае определение кальция производят, как указано на стр. 115.

### Е. Определение кальция (СаО)

Содержание кальция в силикатных горных породах сравнительно невелико, поэтому его определяют большей частью весовым методом в виде СаО, но нередко применяют и объемный метод.

#### а) Весовой метод определения кальция в виде СаО

Сущность метода заключается в осаждении кальция из горячего солянокислого раствора оксалатом аммония или щавелевой кислотой с последующей нейтрализацией раствора аммиаком



Осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  посредством соответствующего прокалывания переводят в СаО и взвешивают.

Если одновременно присутствуют стронций и барий, то стронций будет почти количественно осажден в виде оксалата вместе с кальцием. Осаждение бария не полное, малые количества его могут быть полностью отделены от кальция переосаждением осадка оксалата кальция.

В раствор объемом около 200 мл (содержащий не более 200 мг кальция и 150 мг магния) приливают 2—3 капли метилового оранжевого, раствор сильно подкисляют соляной кислотой, приливают избыток горячего 4%-ного раствора оксалата аммония и нагревают до 70—80° (!). Горячий раствор медленно нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака, приливая его по каплям при постоянном помешивании стеклянной палочкой до перехода окраски раствора в желтый цвет<sup>1</sup>. К концу нейтрализации

<sup>1</sup> Другой вариант осаждения кальция следующий: в раствор объемом 150—200 мл приливают 2—3 капли метилового оранжевого, подкисляют до слабокислой реакции соляной кислотой, нагревают до 70—80°, приливают избыток горячего раствора щавелевой кислоты (0,5—0,75 г  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , растворенной в небольшом количестве воды) и затем нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака, приливая его по каплям при помешивании раствора стеклянной палочкой, до слабо аммиачного запаха.

аммиак следует прибавлять с некоторыми интервалами. Выделение оксалата кальция начинается еще в слабокислой среде — до достижения нейтральной реакции. При  $pH=4$  кальций осаждается количественно.

Благодаря такой медленной, постепенной нейтрализации раствора в нем почти до конца осаждения сохраняется кислая среда, которая повышает растворимость оксалата кальция и ведет к выпадению его в виде более крупных кристаллов. С другой стороны, кислая среда повышает диссоциацию оксалата магния, вследствие чего загрязнение им осадка  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  значительно уменьшается.

После того как раствор нейтрализован, в него приливают еще немного аммиака (до слабого запаха), стакан накрывают часовым стеклом и оставляют стоять в теплом месте (на водяной бане или сушильном шкафу) в течение 2—3 час. Этого времени вполне достаточно для количественного выделения из раствора оксалата кальция, легкое же нагревание раствора способствует укрупнению осадка, т. е. процессу роста его кристаллов.

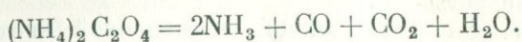
При большом содержании магния время стояния раствора рекомендуется сократить до 1—2 час.

По истечении указанного времени раствор с осадком фильтруют в теплом состоянии через плотный фильтр (синяя лента) и осадок промывают 3—4 раза холодным 0,1%-ным раствором оксалата аммония. Фильтрат сохраняют.

Так как осаждение оксалата кальция в присутствии магния почти всегда сопровождается некоторым соосаждением последнего, осадок  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  переосаждают. Присутствующие в растворе при осаждении кальция щелочные металлы (после сплавления с  $Na_2CO_3$  и  $K_2S_2O_7$ ) также увлекаются в осадок  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  в виде оксалатов и полностью отделяются переосаждением. Сульфат-ионы увлекаются в осадок в виде сульфата кальция. При высокой температуре прокаливании осадка последний, если его немного, разлагается с образованием  $CaO$ .

Чтобы переосадить осадок  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ , его растворяют на фильтре 50 мл горячей разбавленной  $HCl$  (1 : 4), собирая раствор в стакан, в котором производилось первое осаждение; фильтр тщательно промывают горячей водой, слегка подкисленной соляной кислотой, и полученный раствор разбавляют дистиллированной водой до 150—200 мл. Приливают 5 мл 4%-ного раствора оксалата аммония, нагревают до 70—80° и нейтрализуют аммиаком, как при первом осаждении. Раствору с выпавшим осадком дают постоять в теплом месте 2—3 часа, после чего фильтруют. Осадок промывают 4—5 раз холодным

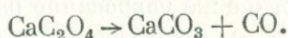
0,1%-ным раствором оксалата аммония. Удалять из осадка оксалат аммония промыванием водой не имеет смысла, так как последний образует при прокаливании летучие вещества



Фильтрат с промывными водами соединяют с ранее полученным фильтратом; в нем определяют магний.

Промытый осадок во влажном виде переносят вместе с фильтром в взвешенный платиновый тигель, высушивают, озоняют и, наконец, прокаливают, неплотно прикрыв его крышкой, на паяльной горелке или в электрическом муфеле при 1000—1200° в течение 15—20 мин. Прокаливание ведут до постоянного веса.

Оксалат кальция при умеренном прокаливании (450—525°) превращается в карбонат кальция



При температуре прокаливании 900—1200° карбонат кальция разлагается на CaO и CO<sub>2</sub>.

Прокаливание осадка CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O в фарфоровом тигле на паяльной горелке менее удовлетворительно, поэтому, если приходится пользоваться фарфоровым тиглем, прокаливание надо производить в электрической печи.

После прокаливании тигель плотно прикрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе (с КОН) и быстро взвешивают (также закрытым).

Окись кальция отличается сильной гигроскопичностью и жадно поглощает воду, а также CO<sub>2</sub> из воздуха, поэтому ее взвешивание представляет некоторые затруднения. Обычно поступают так: после 30—45-минутного охлаждения в эксикаторе (при более долгом нахождении в эксикаторе вес CaO может возрасти) тигель с CaO возможно быстро взвешивают с точностью до 0,001 г; после вторичного прокаливании и охлаждения тигель с CaO вновь взвешивают, но уже заранее поместив на чашку весов все разновески, потребовавшиеся при первом взвешивании, затем быстрым передвижением рейтера устанавливают десятые доли миллиграмма.

Взвешенный осадок CaO сохраняют для определения стронция.

Если прокаленный осадок окиси кальция обнаруживает следы марганца (коричневатую или зеленую окраску), его растворяют в разбавленной азотной кислоте и марганец опреде-

ляют колориметрически. Результат определения пересчитывают на  $Mn_2O_4$  и вычитают из веса осадка  $CaO$ .

**Примечание.** Применявшееся ранее осаждение кальция оксалатом аммония из горячего нейтрального или слабоаммиачного раствора дает менее удовлетворительные результаты в отношении отделения магния от кальция. При применении этого способа осаждения осадок оксалата кальция, кроме того, почти всегда оказывается загрязненным гидроокисью и основным оксалатом кальция. При весовом методе определения кальция, когда осадок прокаливается до окиси кальция, это не имеет значения, но при объемном перманганатометрическом окончании определения результаты получаются заниженными вследствие того, что часть кальция в осадке находится не в виде оксалата, а гидроокиси кальция<sup>1</sup>.

Значительно лучшие результаты при этом методе можно получить, если перед осаждением кальция оксалатом аммония прибавить в раствор несколько капель глицерина. В этом случае осадок оксалата кальция будет содержать только следы оксалата магния, что позволяет в рядовых анализах обходиться без пересаживания осадка<sup>2</sup>.

#### *б) Определение малых количеств кальция в присутствии больших количеств магния*

При очень малом содержании кальция наряду с большим количеством магния метод осаждения кальция оксалатом не дает положительных результатов. Нередко осадок оксалата кальция совсем не образуется. В этих случаях обычное осаждение кальция оксалатом опускается, и кальций осаждают вместе с магнием в виде фосфата, в котором его определяют следующим образом.

Прокаленный и взвешенный осадок пирофосфата магния растворяют в небольшом (!) избытке разбавленной серной кислоты. Если растворение осадка идет плохо, приливают немного азотной кислоты, нагревают и выпаривают до паров серного ангидрида. Приливают на каждые 0,3 г пирофосфата магния 100 мл 75%-ного этилового спирта и оставляют стоять в течение нескольких часов или ночи. Сульфат магния переходит при этом в раствор, сульфат же кальция не растворяется. Осадок  $CaSO_4$  отфильтровывают, промывают 75%-ным этиловым спиртом, высушивают, затем растворяют на фильтре в горячей разбавленной соляной кислоте и осаждают кальций в виде оксалата. Осадок  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  прокаливают и взвешивают в виде  $CaO$  (осадок содержит также стронций). В вес осадка пирофосфата магния вносят исправление. Для этого  $CaO$  пересчитывают на

<sup>1</sup> И. М. Кольтгоф и Е. Б. Сендэл. Количественный анализ. Госхимиздат, М., 1948, стр. 132, 365.

<sup>2</sup> А. Е. Williams. Chem. Eng. a. Mining. Rev., 1939. 31, № 372, 504.

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и полученный результат вычитают из веса осадка пирофосфата магния.

Для внесения в вес осадка пирофосфата магния поправки на марганец спиртовой фильтрат после отделения  $\text{CaSO}_4$  выпаривают досуха, прокаливают для разрушения органических веществ, растворяют в разбавленной азотной кислоте и определяют марганец колориметрическим методом. Вычисление поправки см. стр. 122.

Иногда очень малые количества кальция в присутствии больших количеств магния можно определить посредством осаждения кальция сначала в виде сульфата (в присутствии спирта), а затем уже в виде оксалата. Однако этот метод применительно к анализам силикатных пород, требующих для разложения щелочного сплавления, мало пригоден, так как сульфаты щелочных металлов трудно растворимы в спирте. Он применяется главным образом при анализах силикатов и карбонатов (в частности, магнезита), разлагаемых кислотами. Для получения точных результатов требуется предварительное удаление находящихся в растворе аммонийных солей.

Аммонийные соли разрушают нагреванием сильно сконцентрированного раствора с азотной кислотой, как указано на стр. 105. К раствору приливают в небольшом избытке серную кислоту, выпаривают до появления паров серного ангидрида, охлаждают, разбавляют до небольшого объема водой, приливают равный объем спирта, перемешивают и оставляют стоять на 12 час. Выделившийся осадок сульфата кальция (а также сульфатов стронция и бария, если последние присутствовали) отфильтровывают, промывают 75%-ным спиртом, высушивают, растворяют в небольшом количестве горячей разбавленной соляной кислоты и осаждают кальций в виде оксалата, как указано выше. Осадок отфильтровывают, прокаливают и взвешивают в виде  $\text{CaO}$ . В нем можно далее определить стронций. Спиртовой фильтрат выпаривают для удаления спирта, разбавляют водой и в нем определяют магний.

#### *в) Объемный метод определения кальция ( $\text{CaO}$ )*

Объемный метод определения кальция состоит в том, что осадок оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  обрабатывают разбавленной серной кислотой и освободившуюся при этом щавелевую кислоту окисляют (титруют) раствором перманганата калия.

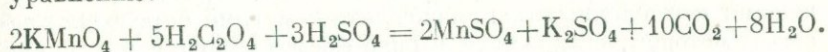
Следует заметить, что объемный метод определения кальция дает точные результаты только в том случае, если отношение

$\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  в осадке равно 1 : 1 или очень близко к нему. Это обстоятельство вызывает необходимость в строгом соблюдении условий осаждения кальция в виде оксалата, указанных при описании весового метода определения кальция (см. также примечание к этому описанию, стр. 115).

Кроме того, если осадок оксалата кальция содержит оксалаты стронция, магния или аммония, они будут также сочтены за кальций.

Определение кальция ( $\text{CaO}$ ) объемным методом производится следующим образом. Осадок оксалата кальция, после того как он переосажден, отфильтровывают через плотный фильтр и промывают 3—4 раза холодным 0,1%-ным раствором оксалата аммония и затем 4—5 раз слегка нагретой дистиллированной водой. По окончании промывания под воронку с фильтром подставляют стакан, в котором производилось осаждение, фильтр протыкают стеклянной палочкой и осадок смывают в стакан горячей серной кислотой (1 : 10); фильтр промывают несколько раз горячей кислотой, затем вынимают из воронки и расстилают на внутренней стенке стакана. Объем раствора доводят серной кислотой (1 : 10) до 100 мл, нагревают до 70—80° и титруют 0,05 н. или 0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$  при осторожном взбалтывании до появления не исчезающей слабо-розовой окраски. Тогда сбрасывают фильтр в раствор, и если раствор обесцветится, его быстро дотитровывают.

При титровании раствором перманганата щавелевая кислота в присутствии серной кислоты распадается на  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  по уравнению:



Момент распада всей щавелевой кислоты на  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  устанавливается по появлению слабо-розовой окраски от одной избыточной капли раствора перманганата, не исчезающей в течение нескольких минут, что указывает конец титрования.

Содержание  $\text{CaO}$  вычисляют по количеству миллилитров раствора  $\text{KMnO}_4$ , пошедших на титрование, пользуясь следующим соотношением: 1 мл 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  соответствует 0,002805 г  $\text{CaO}$ .

### Ж. Определение стронция ( $\text{SrO}$ )

Стронций осаждается оксалатом почти количественно вместе с кальцием и может быть отделен от него после перевода окислов в нитраты следующей обработкой.

Прокаленный и взвешенный осадок  $\text{CaO} + \text{SrO}$ , растворенный в разбавленной азотной кислоте, переводят в коническую колбу с притертой пробкой емкостью 20 мл, выпаривают досуха и высушивают в сушильном шкафу при  $150\text{--}160^\circ$  в течение 1—2 час.

К сухим (!) нитратам приливают в избытке концентрированную азотную кислоту уд. в. 1,42—1,46 (!). Колбу закрывают пришлифованной пробкой и оставляют стоять не менее 1 часа, время от времени взбалтывая. В 100 мл  $\text{HNO}_3$  уд. в. 1,42 растворяется около 7 г нитрата кальция, а в 100 мл  $\text{HNO}_3$  уд. в. 1,46—0,7 г нитрата кальция.

По прошествии указанного времени раствор фильтруют через тигель с стеклянным пористым дном (№ 3 или 4) при слабом отсасывании и промывают небольшими порциями той же азотной кислоты.

Осадок нитрата стронция растворяют в горячей дистиллированной воде, выпаривают во взвешенной (маленькой) платиновой чашке досуха, прокаливают и взвешивают в виде окиси стронция  $\text{SrO}$ . Найденный вес  $\text{SrO}$  вычитают из веса осадка  $\text{CaO} + \text{SrO}$ <sup>1</sup>.

При очень малом содержании стронция наиболее достоверные результаты можно получить, применяя спектральный метод определения стронция.

### 3. Определение магния ( $\text{MgO}$ )

Определение магния производится в фильтрате после осаждения и отделения кальция оксалатом; магний определяют весовым методом, осаждением в виде фосфата магния и аммония  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и взвешиванием осадка в виде пиррофосфата магния  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . В последнее время применяется также метод осаждения магния 8-оксихинолином.

Так как определению магния в общем ходе силикатного анализа предшествует ряд других определений, приводящих иногда к значительному накоплению в растворе аммонийных солей, которые (в том числе и  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) мешают определению магния, их при особо точных анализах, в особенности при малом содержании магния, необходимо предварительно удалить.

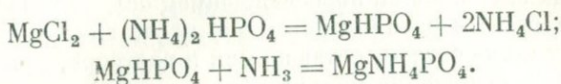
Удаление аммонийных солей лучше всего производить посредством разложения их окислением азотной кислотой при

<sup>1</sup> О разделении кальция и стронция при помощи ацетона, в котором  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  нерастворим, а  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  легко растворим, см. Chem. Trade J., 1943, 113, № 2936, 202.

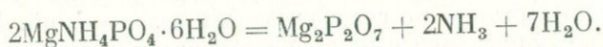
выпаривании раствора до небольшого объема, как указано на стр. 105. Ионы аммония окисляются при этом до закиси азота, свободного азота и воды, а оксалат-ионы — до двуокиси углерода и воды.

*а) Определение магния в виде пирофосфата*

Сущность метода состоит в осаждении магния в виде  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  фосфатом аммония в присутствии избытка аммиака



Полученный осадок переосаждают и переводят прокаливанием при  $1100^\circ$  в пирофосфат магния, в виде которого и взвешивают



Основной задачей этого метода является получение чистого осадка  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  (а следовательно, и  $Mg_2P_2O_7$ ), что несколько затруднительно ввиду соосаждения с осадком  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  фосфатов магния и аммония.

Соосаждение тех или иных по составу фосфатов зависит от условий осаждения. При осаждении магния по нижеприведенному способу преимущественно соосаждаются:  $Mg(H_2PO_4)_2$ ,  $MgHPO_4$ ,  $Mg_3(PO_4)_2$  и фосфаты аммония. Соосаждение  $Mg(H_2PO_4)_2$  и фосфатов аммония приводит к завышенным результатам определения, соосаждение же  $Mg_3(PO_4)_2$  — к пониженным. Присутствие  $MgHPO_4$  не отражается на результате определения, так как эта соль при прокаливании переходит в  $Mg_2P_2O_7$ .

Осаждения  $Mg(OH)_2$  в присутствии достаточного количества аммонийных солей не происходит, так как ионизация аммиака в присутствии сильно ионизированной соли аммония ( $NH_4Cl$ ) незначительна, а, следовательно, недостаточна и величина произведения растворимости  $[Mg^{2+}] \times [OH^-]_2$ , необходимая для осаждения.

Получить чистый осадок  $MgNH_4PO_4$ , ограничиваясь однократным его осаждением, невозможно (неизвестно содержание магния; осаждение производится большим избытком фосфата аммония в присутствии большого количества аммонийных солей).

Условия осаждения, близкие к почти идеальным, могут быть созданы при переосаждении осадка. Последнее позволяет свети количество аммонийных солей и избыток фосфата аммония

к тому минимуму, который необходим для получения теоретического или близкого к нему по составу осадка.

Осадок  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  может быть загрязнен также и другими веществами, присутствующими в растворе, как щелочными металлами, малым количеством кальция и стронция, оставшихся в растворе после выделения их в виде оксалатов, барием; если он не был до этого выделен, и, наконец, присутствующим в растворе марганцем, который будет количественно осажден в виде фосфата вместе с магнием.

Из этих загрязнений переосаждением осадка могут быть удалены только щелочные металлы. Что касается кальция и стронция, то их количеством, остающимся в растворе, при правильно проведенном осаждении кальция (и стронция) оксалатом можно вполне пренебречь. Барий, если он присутствовал в заметных количествах, должен быть выделен заблаговременно (попутно с определением кремнекислоты). Присутствие небольших количеств марганца не создает особых затруднений. Марганец может быть определен в прокаленном осадке пирофосфата магния колориметрическим методом и результат определения, пересчитанный на  $Mn_2P_2O_7$ , вычтен из веса  $Mg_2P_2O_7$ .

*Ход определения.* Фильтрат от осаждения кальция оксалатом, содержащий не слишком большое количество аммонийных солей (при большом содержании аммонийных солей, в особенности оксалата аммония<sup>1</sup>, их следует разрушить), выпаривают до объема 100—120 мл, охлаждают, прибавляют 2—3 капли метилового красного, подкисляют 5 мл концентрированной соляной кислоты и приливают избыток 10%-ного раствора двузамещенного фосфата аммония<sup>2</sup>. На каждые 100 мл раствора следует прибавлять избыток в 1 г фосфата аммония.

Затем, при помешивании раствора стеклянной палочкой, к нему приливают по каплям 10%-ный раствор аммиака до перехода окраски раствора в желтую. Если выпадение осадка происходит быстро, то прибавление аммиака (по каплям) следует производить с небольшими интервалами.

Когда выпадение осадка закончится, к раствору приливают в один прием еще 10 мл концентрированного аммиака на каждые

<sup>1</sup> Присутствие в растворе большого количества оксалата аммония нежелательно, так как оно может повлиять на полноту осаждения  $MgNH_4PO_4$  вследствие образования комплексных магнийоксалатных ионов (оксалат аммония в количестве 1 г на 100—200 мл не мешает определению).

<sup>2</sup> Для осаждения можно применять также двузамещенный фосфат натрия  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  или двойную соль натрия и аммония  $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ .

100 мл раствора. Хорошо перемешивают, стакан покрывают часовым стеклом и оставляют стоять на холоду 12 час. Столь продолжительное стояние необходимо по той причине, что фосфат магния и аммония легко образует пересыщенные растворы, из которых выпадение его в осадок происходит замедленно. Для ускорения выпадения осадка раствор следует помешивать стеклянной палочкой, стараясь не прикасаться ею к стенкам и дну стакана, так как в местах прикосновения создаются центры кристаллизации и образующийся здесь осадок плотно пристаёт к стакану и плохо смывается.

Введение в раствор большого количества аммиака значительно понижает растворимость осадка, так как в раствор вводится избыток ионов  $\text{NH}_4^+$ , способствующих образованию осадка.

После 12-часового стояния раствор с выпавшим осадком перемешивают в течение 1—2 мин., затем, когда осадок осядет, фильтруют через плотный фильтр (синяя лента). Осадок промывают 3—4 раза холодным 2,5%-ным раствором аммиака. Фильтрат отбрасывают (чтобы убедиться в количественном выделении магния, к фильтрату приливают еще немного фосфата аммония и аммиака, перемешивают и оставляют стоять некоторое время).

Под воронку с осадком подставляют стакан, в котором производилось первое осаждение, и осадок на фильтре растворяют в небольшом количестве горячей соляной кислоты (1 : 4); фильтр тщательно промывают водой, подкисленной  $\text{HCl}$ .

В полученный раствор объемом 75—100 мл приливают 1—2 мл 10%-ного раствора фосфата аммония и затем, как и в первый раз, аммиак при помешивании.

Раствор с осадком оставляют стоять на холоду 4—12 час., после чего фильтруют. Осадок промывают 2,5%-ным раствором аммиака до исчезновения в промывных водах реакции на  $\text{Cl}^-$  (проба раствором  $\text{AgNO}_3$ , подкисленным азотной кислотой).

Осадок с фильтром переносят во взвешенный платиновый или фарфоровый тигель, высушивают и осторожно озолотят, держа тигель открытым, при постепенном повышении температуры до полного выгорания угля фильтра. Когда весь уголь выгорит и осадок примет чисто белый цвет, тигель прикрывают крышечкой и осадок прокаливают при 900—1000° (на паяльной горелке или в электрическом муфеле) в течение 20—25 мин.

Присутствие примеси фосфата кальция значительно понижает точку плавления пирофосфата магния и при малом количестве последнего нередко приводит к сплавлению осадка.

По охлаждении в эксикаторе тигель с осадком взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянного веса.

Если прокаливание осадка  $MgNH_4PO_4$  при высокой температуре производится, когда уголь фильтра не успел еще полностью выгореть, осадок часто получается серым. В большинстве случаев его не удается затем довести до чисто белого цвета даже при продолжительном прокаливании. Иногда такой осадок белеет, если его смочить 2—3 каплями крепкой азотной кислоты, осторожно выпарить и снова прокалить.

Несгоревшие еще частицы угля могут при сильном прокаливании осадка привести к частичному его восстановлению и потере фосфора. Образовавшийся при восстановлении фосфор может повредить платиновый тигель. Частичное восстановление может происходить также при быстром разложении  $MgNH_4PO_4$  под действием выделяющегося аммиака.

Чтобы при прокаливании осадка избежать восстановления его углем фильтра, рекомендуется поступать следующим образом. Промытый осадок  $MgNH_4PO_4$  растворяют на фильтре разбавленной азотной кислотой, раствор подщелачивают немного аммиаком и выпаривают в небольшом стаканчике до малого объема. Затем раствор переводят во взвешенный платиновый или фарфоровый тигель, выпаривают на водяной бане досуха, высушивают и, наконец, прокаливают до постоянного веса.

С той же целью рекомендуется заканчивать промывание осадка концентрированным раствором нитрата аммония в 1,5 н. растворе аммиака. В этом случае осадок пирофосфата магния при осторожном прокаливании получается чисто белым.

После того как осадок прокален и взвешен, он всегда должен быть проверен на содержание в нем марганца (независимо от того, был ли марганец выделен из раствора перед осаждением кальция оксалатом или нет).

Марганец осаждается вместе с магнием и взвешивается в виде пирофосфата марганца  $Mn_2P_2O_7$ . Чтобы определить марганец, осадок пирофосфата магния растворяют в тигле при нагревании в разбавленной азотной (или серной) кислоте. Раствор переводят в стакан, разбавляют водой до 50—75 мл и определяют марганец колориметрическим методом.

Найденное количество марганца пересчитывают на  $Mn_2P_2O_7$  и вычитают из веса осадка  $Mg_2P_2O_7$ .

Для пересчета  $Mg_2P_2O_7$  на  $MgO$  полученный вес осадка умножают на коэффициент 0,3623.

Очистку платинового тигля после прокаливания в нем осадка магния следует производить нагреванием с соляной или азотной кислотой, а не сплавлением с содой.

Определением  $MgO$  заканчивается общий ход анализа. Из основной навески, таким образом, определяют  $SiO_2$ ,  $\Sigma R_2O_3$ ,

TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (общее содержание железа), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (по разности), CaO и MgO.

В случае надобности из этой же навески могут быть определены ΣTR, BaO, SrO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Определения других компонентов, входящих в состав исследуемой пробы, выполняются из других навесок.

### б) Определение магния в виде оксихинолята

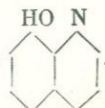
Метод определения магния при помощи 8-оксихинолина<sup>1</sup> основан на том, что если к слабокислому раствору, содержащему магний, прилить уксуснокислого раствора 8-оксихинолина, а затем избыток аммиака, то выпадает бледножелтый кристаллический осадок оксихинолята магния Mg(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>ON)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O.

Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель, высушивают при 105° до постоянного веса и взвешивают в виде Mg(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>ON)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. При высушивании при 130—140° оксихинолят магния теряет всю кристаллизационную воду и превращается в Mg(C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>ON)<sub>2</sub>. Осадок можно прокалить также до MgO<sup>2</sup>, но это не рекомендуется, так как взвешивание в виде MgO менее точно, чем взвешивание в виде оксихинолята, имеющего больший молекулярный вес.

Определение магния может быть закончено также объемным методом — титрованием смесью бромида и бромата калия.

*Ход определения.* Нейтральный или слабокислый фильтрат от определения кальция, объемом около 150 мл, содержащий достаточное количество аммонийных солей, чтобы предупредить осаждение гидрата окиси магния, нагревают до 70—80°, приливают избыток (обычно 10—20 мл) 5%-ного раствора 8-оксихинолина в 2 н. уксусной кислоте и затем при помешивании по каплям раствор аммиака (1 : 1) до сильно щелочной реакции. При избытке реактива раствор должен окраситься в желтый цвет.

<sup>1</sup> Это соединение имеет структурную формулу



Реагирует

с солями металлов с замещением водорода гидроксильной группы металлом. Другие названия реактива: 8-гидроксихинолин, *o*-оксихинолин, оксихинолиц, оксин. Для количественного анализа был впервые предложен Р. Бергом. Подробно о применении 8-оксихинолина см. Р. Берг. Применение *o*-оксихинолина в аналитической химии, М., 1937.

<sup>2</sup> Чтобы избежать потери от улетучивания, осадок оксихинолята магния покрывают слоем 1—2 г щавелевой кислоты и ведут прокалывание медленно, постепенно повышая температуру.

Раствор с осадком оставляют стоять, не подогревая, 1 час, время от времени помешивая, затем фильтруют. Осадок промывают холодной водой, растворяют в 2—2,5 н. соляной кислоте и вновь осаждают, как в первый раз.

Осадок отфильтровывают через стеклянный тигель с пористым дном (№ 3—4), промывают холодной водой, высушивают в течение 1 часа при 130—140°, охлаждают в эксикаторе и взвешивают в виде  $Mg(C_9H_6ON)_2$ . Высушивание повторяют до получения постоянного веса.

Для внесения в вес осадка  $Mg(C_9H_6ON)_2$  поправки на содержащийся в нем марганец высушенный осадок переносят в фарфоровый тигель и осторожно прокалывают для удаления органического вещества. Остаток растворяют при нагревании в разбавленной азотной или серной кислоте. Раствор переводят в небольшой стакан, разбавляют водой до 50—75 мл и определяют марганец колориметрическим методом.

Найденное количество марганца пересчитывают на  $Mn(C_9H_6ON)_2$  и вычитают из веса осадка  $Mg(C_9H_6ON)_2$ .

*Приготовление реактива.* 50 г измельченного 8-оксихинолина растворяют в 1 л 2 н. уксусной кислоты. В склянке из темного стекла раствор сохраняется без изменений в течение 15—20 дней.

## 16. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА ( $\text{TiO}_2$ )

В анализах силикатных горных пород определение двуокиси титана производится обычно из прокаленного осадка  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  и т. д., но в некоторых случаях для определения  $\text{TiO}_2$  может потребоваться и отдельная навеска.

Титан, в зависимости от содержания его в породе, определяется объемным или колориметрическим методом. Весовой метод определения титана, связанный с предварительным отделением его от других элементов, применяется редко. Объемный метод определения пригоден при содержании  $\text{TiO}_2$  свыше 1,5%. Он основан на восстановлении четырехвалентного титана до трехвалентного в сернокислом растворе металлическим (электролитическим) кадмием или амальгамированным цинком с последующим титрованием перманганатом калия или железоаммонийными квасцами.

Если в растворе одновременно с титаном присутствуют другие элементы, которые восстанавливаются и титруются вместе с ним, они должны быть предварительно удалены или их влияние должно быть учтено. К таким элементам относятся: ванадий, хром, молибден, вольфрам, уран, железо, ниобий. Должны также отсутствовать органические вещества и азотная кислота. Последняя восстанавливается металлическим цинком и кадмием до гидроксилamina и других соединений, которые затем титруются.

Титрование перманганатом калия дает хорошие результаты, но если одновременно присутствует железо, оно должно быть учтено, так как железо также восстанавливается металлическим цинком и кадмием до двухвалентного и затем титруется  $\text{KMnO}_4$ . Титрование железоаммонийными квасцами также приводит к вполне удовлетворительным результатам. Определению мешают все выше указанные элементы, за исключением железа.

Колориметрический метод определения титана основан на сравнении интенсивности желтой окраски исследуемого сернокислого раствора с окраской стандартного раствора сернокислого титана, получающихся от действия перекиси водорода. Перекись водорода, в случае большого количества титана,

окрашивает раствор в интенсивнобурый цвет, а при малом его количестве — в желтый до оранжевого. С течением времени окраска ослабевает.

Колориметрический метод определения титана применим при содержании  $TiO_2$  не выше 3—4%.

### А. Объемный метод определения титана

Навеску пробы тщательно перемешивают в платиновом тигле с 8—10-кратным количеством углекислого натрия и, закрыв тигель крышкой, осторожно нагревают, постепенно увеличивая температуру, до начала сплавления. После начала сплавления нагревание продолжают еще 25—30 мин., перемешивая время от времени содержимое тигля при помощи осторожного вращательного взбалтывания.

Сплав по охлаждении переносят в стакан, тщательно обмывают стенки и крышку тигля горячей водой и выщелачивают при слабом нагревании с 75—100 мл дистиллированной воды до полного распадаения сплава.

Ванадий, хром, молибден и вольфрам переходят при этом выщелачивании в раствор в виде щелочного ванадата, хромата, молибдата и вольфрамата. В нерастворимом остатке будут содержаться: титан, железо, кальций, магний и частично алюминий и кремнекислота.

Нерастворимый остаток отфильтровывают и тщательно промывают не менее 5 раз горячим 1%-ным раствором соды; фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, в котором производилось сплавление, высушивают и прокалывают до полного сгорания угля фильтра.

Для удаления кремнекислоты осадок в платиновом тигле обрабатывают при нагревании 1—2 мл серной кислоты и 5—7 мл фтористоводородной кислоты до удаления большей части серной кислоты.

При большом количестве титана серную кислоту необходимо брать в избытке, чтобы обеспечить переведение всех присутствующих окисей металлов в сернокислые соли и избежать потери титана от улетучивания его в виде четырехфтористого титана  $TiF_4$ .

В случае отсутствия в исследуемой пробе ванадия, хрома, молибдена и вольфрама сплавление навески пробы с содой и выщелачивание сплава водой, имеющее целью отделение этих элементов от титана, опускают и анализ начинают с обработки навески пробы в платиновом тигле фтористоводородной и серной кислотами.

Остаток в тигле, после удаления отдымливанием большей части серной кислоты, сплавляют с пиросульфатом калия (о сплавлении с K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> см. стр. 32), сплав переносят в стакан емкостью 200 мл и растворяют при слабом нагревании в 100—125 мл 5%-ной серной кислоты. Раствор охлаждают до комнатной температуры и для восстановления титана до трехвалентного пропускают через редуктор Джонса, заряженный металлическим (электролитическим) кадмием.

Восстановление титана происходит в редукторе Джонса быстро и количественно. Раствор с восстановленным титаном собирают в приемную колбу с инертным газом (CO<sub>2</sub>) и титруют 0,1 н. раствором железоаммонийных квасцов в присутствии 10—15 капель насыщенного раствора роданистого аммония как индикатора.

Железоаммонийные квасцы окисляют трехвалентный титан до четырехвалентного с образованием эквивалентного количества сульфата закисного железа. Когда трехвалентный титан окислится полностью, введенная в раствор избыточная капля окисного железа (железоаммонийных квасцов) даст с роданистым аммонием красное окрашивание Fe(CNS)<sub>3</sub> — признак конца реакции (титрования). К концу титрования последние капли вследствие замедления реакции реагируют медленно, поэтому перед прибавлением следующей капли необходимо несколько выждать. Концом титрования считают окрашивание, не исчезающее в течение 1—2 мин. Раствор при титровании необходимо осторожно взбалтывать.

Для внесения в результат титрования поправки на глухой опыт через редуктор пропускают с той же скоростью 5%-ную серную кислоту в количестве, равном объему исследуемого раствора, с соблюдением всех указанных ниже предосторожностей и титруя ее затем в присутствии роданистого аммония железоаммонийными квасцами до получения одинакового с исследуемым раствором окрашивания.

Глухой опыт рекомендуется производить до пропускания через редуктор исследуемого раствора, так как получение небольшой цифры глухого опыта в этом случае также подтвердит исправное состояние редуктора.

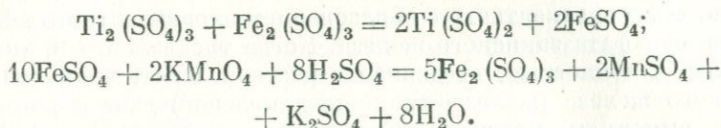
1 мл 0,1 н. раствора железоаммонийных квасцов соответствует 0,00801 г TiO<sub>2</sub>. Содержание титана (в %) рассчитывается по формуле:

$$\text{TiO}_2 = \frac{a \cdot T \cdot 100}{n},$$

где *a* — количество мл 0,1 н. раствора железоаммонийных

квасцов, израсходованное на титрование;  $T$  — титр 0,1 н. раствора железоаммонийных квасцов по двуокиси титана;  $n$  — навеска.

Если определение титана собираются закончить титрованием перманганатом калия, то восстановленный в редукторе раствор, во избежание окисления титана кислородом воздуха, собирают в приемник, в который предварительно наливают точно отмеренное избыточное количество 0,1 н. раствора железоаммонийных квасцов или сернокислого окисного железа. Последнее, взаимодействуя с восстановленным в редукторе раствором сернокислого титана, окисляет его, образуя эквивалентное количество сернокислого закисного железа, которое оттитровывают 0,1 н. раствором перманганата калия до появления розовой окраски



Внесение в результат титрования поправки на глухой опыт необходимо, в особенности если для восстановления раствора пользовались цинковым редуктором, так как металлический цинк часто содержит железо, незначительное количество которого растворяется и переходит в исследуемый раствор. Эту поправку находят, пропуская через редуктор 200—250 мл 5%-ной серной кислоты и собирая ее в приемную колбу с таким же количеством раствора железоаммонийных квасцов, как и исследуемый раствор, с соблюдением всех указанных ниже условий, после чего раствор титруют 0,1 н.  $\text{KMnO}_4$ .

Содержание титана рассчитывается по вышеприведенной формуле, но из количества миллилитров 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ , пошедших на титрование восстановленного в редукторе раствора (титана и железа), предварительно вычитается количество миллилитров 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ , соответствующее содержащемуся в исследуемом растворе железу, которое определяют в другой навеске или в другой аликвотной части той же навески. 1 мл 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  соответствует 0,00801 г  $\text{TiO}_2$ .

**Редуктор Джонса.** Восстановление. Редуктор Джонса (рис. 7) представляет собой стеклянную цилиндрическую трубку длиной 25—35 см с внутренним диаметром 18—20 мм. Верхний конец трубки шарообразно расширен и

вмещает 75 мл раствора; нижний конец трубки имеет стеклянный кран и оканчивается отводной трубкой длиной около 20 см с внутренним диаметром 5 мм.

В нижней части трубки редуктора находится сетчатая фарфоровая пластинка, на которой помещается слой стеклянной ваты. Фильтрующий слой стеклянной ваты должен быть достаточно плотным. Над слоем ваты помещается металлический кадмий<sup>1</sup> в виде колонки высотой 25—30 см. Заполнение (зарядка) редуктора кадмием производится так: сначала редуктор наполняют дистиллированной водой, затем в него вносят постепенно металлический губчатый кадмий, следя за тем, чтобы внутрь колонки не попали пузырьки воздуха, после чего его промывают, пропуская через редуктор 500 мл дистиллированной воды.

Перед заполнением редуктора металлический кадмий обрабатывают в течение 15 мин. разбавленной серной кислотой (1:20) для растворения окиси кадмия. Чтобы предупредить окисление кадмия, бездействующий редуктор должен быть всегда наполнен дистиллированной водой на 2—3 см выше верхнего края кадмиевой колонки и закрыт пробкой для предохранения от пыли.

Перед употреблением редуктор промывают для активизации 150—200 мл разбавленной серной кислоты (1 : 20) порциями по 30—40 мл. Первую порцию серной кислоты наливают поверх слоя воды, затем, когда жидкость в редукторе понизится до уровня на 2—3 см выше колонки кадмия, приливают вторую порцию кислоты и т. д., следя при этом за тем, чтобы не обнажался слой кадмия. Вытекание жидкости регулируют краном так, чтобы оно происходило со скоростью 50 мл в 1 мин. Промывную жидкость отбрасывают.

Подготовив редуктор к употреблению, его присоединяют при помощи резиновой пробки с тремя отверстиями к приемнику (колбе Бунзена или конической) емкостью 500 мл, в который

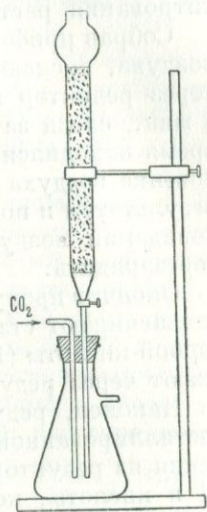


Рис. 7. Редуктор Джонса

<sup>1</sup> В случае отсутствия металлического (электролитического) кадмия редуктор может быть заряжен амальгамированным цинком (диаметр зерен 1—3 мм).

предварительно приливают 10—15 капель насыщенного раствора роданистого аммония.

Присоединение производится таким образом, чтобы отводная трубка редуктора, пройдя через центральное отверстие резиновой пробки, доходила почти до дна приемника. Через второе отверстие пробки проходит стеклянная трубка, служащая для подвода  $\text{CO}_2$ . Третье отверстие в пробке предназначено для выхода углекислого газа и помещения конца бюретки для титрования раствора.

Собрав прибор (рис. 7), в приемник, для вытеснения из него воздуха, пускают ток  $\text{CO}_2$  и затем приступают к пропусканию через редуктор исследуемого раствора со скоростью 20 мл в 1 мин., следя за тем, чтобы уровень раствора в редукторе все время находился несколько выше кадмиевой колонки. Проникновение воздуха в колонку редуктора приводит к заниженным результатам и поэтому должно быть исключено. При случайном попадании воздуха в колонку кадмия редуктор необходимо перезарядить.

Окончив пропускание исследуемого раствора через редуктор, споласкивают стакан, в котором он находился, 2—3 порциями серной кислоты (1 : 20) по 25 мл, причем каждую из них пропускают через редуктор в отдельности.

Наконец, редуктор промывают тремя порциями по 25 мл дистиллированной воды. Это промывание производится для удаления из редуктора последних следов восстановленного раствора и кислоты, которая при стоянии редуктора после работы вызвала бы ненужное растворение кадмия.

Не разнимая установки, раствор с восстановленным титаном титруют 0,1 н. раствором железоаммонийных квасцов.

**Примечание.** Присутствующая в растворе платина, перешедшая из тигля при сплавлении с пиросульфатом калия, не мешает определению двуокиси титана. При пропускании раствора через редуктор платина восстанавливается в верхней части редуктора до металла.

## Приготовление реактивов

**1. Металлический кадмий.** Металлический губчатый кадмий для редуктора готовят электролизом 40%-ного раствора сернокислого кадмия, слегка подкисленного серной кислотой, при катодной плотности тока до 3 а/дм<sup>2</sup>.

В качестве катода применяют платиновую чашку, а в качестве анода — платиновую пластинку или сетку. Осажденный губчатый кадмий время от времени осторожно счищают с

платиновой чашки при помощи стеклянной палочки, промывают водой и сохраняют в склянке с водой.

2. *Амальгамированный цинк*. В стакан помещают около 300 г чистого гранулированного цинка (диаметр зерен 1—3 мм) и обрабатывают при перемешивании в течение 5—10 мин. 300 мл 2%-ного раствора нитрата или хлорида ртути<sup>11</sup> с 1—2 мл концентрированной HNO<sub>3</sub>.

Раствор сливают, амальгамированный цинк промывают водой и сохраняют под водой в закрытой склянке.

3. *0,1 н. раствор железозаммонийных квасцов*. Навеску 48,22 г железозаммонийных квасцов FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O растворяют в 200 мл дистиллированной воды, приливают 10 мл серной кислоты уд. в. 1,84, фильтруют в мерную колбу емкостью 1 л, доводят водой до метки и хорошо перемешивают.

Для установки титра отвешивают в платиновый тигель 0,1 г прокаленной химически чистой TiO<sub>2</sub> и сплавляют с 2 г пиросульфата калия. Сплав растворяют в 125 мл разбавленной серной кислоты (1 : 20) и пропускают для восстановления титана через редуктор со скоростью 20 мл в 1 мин. Редуктор промывают 100 мл разбавленной серной кислоты (1 : 20) порциями по 30 мл, собирая их в тот же приемник. После восстановления раствор титруют железозаммонийными квасцами в присутствии роданистого аммония как индикатора. Титр раствора железозаммонийных квасцов вычисляют по формуле  $T = \frac{p}{v}$ , где  $p$  — вес взятой для установки титра TiO<sub>2</sub>, а  $v$  — количество миллилитров железозаммонийных квасцов, затраченных на титрование.

Установку титра раствора железозаммонийных квасцов можно произвести и другим путем: а) Отмеривают пипеткой 25 мл железозаммонийных квасцов, разбавляют водой до 50 мл и пропускают для восстановления железа через редуктор со скоростью 20 мл в 1 мин. Редуктор промывают 100 мл разбавленной серной кислоты (1 : 20) и затем титруют 0,1 н. раствором KMnO<sub>4</sub> или же 0,1 н. раствором K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; б) Отмеривают пипеткой 25 мл раствора железозаммонийных квасцов, переносят в стакан на 200 мл и выпаривают до объема 5—10 мл. Приливают 10—15 мл концентрированной соляной кислоты и далее поступают, как при определении железа по методу Циммерман—Рейнгардта (стр. 81), т. е. восстанавливают железо SnCl<sub>2</sub> и затем титруют 0,1 н. KMnO<sub>4</sub> или же 0,1 н. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Титр раствора железозаммонийных квасцов на TiO<sub>2</sub> вычисляют по формуле:

$$T_{\text{TiO}_2} = \frac{a \cdot T}{25} \cdot 1,0007,$$

где  $a$  — количество миллилитров 0,1 н.  $\text{KMnO}_4$  или 0,1 н.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , пошедших на титрование 25 мл раствора железоаммонийных квасцов;  $T$  — титр 0,1 н.  $\text{KMnO}_4$  или 0,1 н.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  по окиси железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); 25 — количество миллилитров раствора железоаммонийных квасцов, взятых для титрования; 1,0007 — коэффициент для пересчета титра по окиси железа на двуокись титана.

## В. Колориметрический метод определения титана

Колориметрический метод определения титана основан на окрашивании в желтый цвет серноокислого раствора титана от прибавления к нему перекиси водорода вследствие образования, по всей вероятности, ионов  $[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ . Реакция очень чувствительна: присутствие титана в количестве 0,1 мг в 100 мл раствора дает отчетливую желтую окраску. Метод применим при содержании до 3—4%  $\text{TiO}_2$ . Определению титана мешают ванадий, хром, молибден, вольфрам, церий, уран, которые с перекисью водорода также образуют окрашенные соединения, и элементы, ионы которых обладают собственной окраской, как, например, Fe, Co, Ni и некоторые другие.

Если исследуемая проба содержит ванадий, хром, молибден или вольфрам, то разложение навески этой пробы производится, как описано при определении титана, объемным методом, т. е. навеску пробы сплавляют с содой, сплав выщелачивают водой и т. д. вплоть до получения 5%-ного серноокислого раствора.

При отсутствии вышеуказанных элементов навеску пробы (0,3—0,5 г) обрабатывают в платиновом тигле при нагревании 5—7 мл фтористоводородной кислоты и 1 мл серной кислоты до удаления большей части  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Остаток в тигле сплавляют с пиросульфатом калия ( $\text{TiO}_2 + 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$ ), сплав растворяют в 5%-ной серной кислоте, чтобы предотвратить образование малорастворимой метатитановой кислоты, и переносят в мерную колбу емкостью 50—100 мл.

Если раствор окажется окрашенным от присутствия железа в желтоватый цвет, окраску от железа уничтожают прибавлением в раствор по каплям 1—2 мл фосфорной кислоты до обесцвечивания. Фосфорная кислота образует с железом бесцветное комплексное соединение, но она в то же время несколько уменьшает интенсивность окраски титана. При небольших количествах фосфорной кислоты этим влиянием, вследствие его незначительности, пренебрегают. При небольшом содержании железа можно пренебречь и окраской от железа, так как окрашивающее действие 0,1 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в 100 мл 5%-ного серноокислого

раствора соответствует приблизительно 0,0002 г  $\text{TiO}_2$ , что при содержании 10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и навеске пробы в 1 г составит поправку в 0,02%.

Наконец, следует отметить, что интенсивность окраски титана заметно ослабевает от присутствия сульфатов щелочных металлов, в особенности при небольшом количестве в растворе серной кислоты. Присутствие фтористоводородной кислоты даже в малых количествах заметно обесцвечивает окраску титана<sup>1</sup>.

К раствору приливают по каплям 3%-ную перекись водорода до неусиливающейся более окраски, раствор доводят 5%-ной серной кислотой до метки и перемешивают. Наиболее точные результаты получаются при колориметрировании светложелтых растворов. Поэтому, если окраска исследуемого раствора очень интенсивна, его переводят в мерную колбу большего объема (200—250 мл) и доводят до метки 5%-ной серной кислотой или же берут аликвотную часть раствора.

Интенсивность окраски исследуемого раствора сравнивают в колориметре с окраской стандартного раствора титана. Для его приготовления в мерную колбу на 100 мл приливают около 70 мл 5%-ной серной кислоты, 1—2 мл 3%-ной перекиси водорода и затем точно отмеренное количество стандартного раствора титана с таким расчетом, чтобы его окраска по интенсивности была приблизительно равна окраске исследуемого раствора. Для соблюдения равенства сред в раствор вводят те же количества реагентов, включая и сернокислый калий, доводят раствор 5%-ной серной кислотой до метки и перемешивают.

При большом содержании в исследуемом растворе железа рекомендуется ввести его хотя бы в приблизительно равном количестве, в виде сернокислой окисной соли, в стандартный раствор до прибавления  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Содержание титана (в %) вычисляется по формуле:

$$\text{TiO}_2 = \frac{a \cdot H \cdot v \cdot 100}{h \cdot n},$$

где  $a$  — содержание  $\text{TiO}_2$  в г в 1 мл стандартного раствора;  
 $H$  — высота столба стандартного раствора;

<sup>1</sup> Прибавлением к раствору нескольких капель фтористоводородной кислоты можно окраску от титана полностью уничтожить. Этим нередко пользуются для качественного обнаружения ванадия в присутствии титана. Если прибавить в раствор фтористоводородную кислоту, то окраска от титана исчезнет, а коричнево-красная окраска, обусловленная присутствием ванадия, останется.

- $v$  — объем исследуемого раствора;  
 $h$  — высота столба исследуемого раствора;  
 $n$  — навеска исследуемой пробы.

Найденное анализом количество  $TiO_2$  вычитают из  $R_2O_3$ .

### Приготовление реактивов

1. *3%-ный раствор перекиси водорода.* 10 мл 30%-ного раствора перекиси водорода разбавляют водой до 100 мл. Реактив при хранении разлагается, особенно в теплом месте. Перекись водорода должна быть совершенно свободной от фтористоводородной кислоты, так как ионы фтора обесцвечивают окраску титана.

2. *Стандартный раствор сернокислого титана.* В платиновую чашку отвешивают 1,2006 г (отвечающие 0,4 г  $TiO_2$ ) титанофтористого калия  $K_2TiF_6$ , который предварительно несколько раз перекристаллизовывают из горячей воды, высушивают до постоянного веса при  $105^\circ$  и хранят в склянке с притертой пробкой. В чашку приливают 50—100 мл разбавленной серной кислоты (1 : 1) и выпаривают до обильного выделения паров серного ангидрида. По охлаждении стенки платиновой чашки обмывают водой, приливают еще немного серной кислоты и вновь выпаривают. Чтобы быть уверенным в полном удалении фтора, эту операцию повторяют 3 или 4 раза. Остаток в чашке растворяют в 5%-ной серной кислоте, переносят в мерную колбу на 1 л и доводят той же кислотой до метки. 1 мл такого раствора содержит 0,0004 г  $TiO_2$ .

Для окончательного установления титра приготовленного раствора отбирают пипеткой две порции его по 50 мл, разбавляют водой до 150—200 мл, нагревают до кипения и осаждают титан аммиаком. Кипятят 2—3 мин. и фильтруют. Осадок промывают горячей водой до удаления щелочной соли, затем переносят вместе с фильтром во взвешенный платиновый тигель, прокаливают и взвешивают. Осаждение титана можно произвести также купфероном. Вычисляют содержание  $TiO_2$  в 1 мл раствора и результат записывают на склянке с раствором. Раствор сохраняют в склянке с притертой пробкой.

Стандартный раствор сернокислого титана можно приготовить также из химически чистой двуокиси титана. 0,100 г прокаленной химически чистой двуокиси титана сплавляют с 2 г пиросульфата калия, сплав растворяют в 5%-ной серной кислоте, переносят в мерную колбу на 1 л и доводят той же кислотой до метки. 1 мл такого раствора содержит 0,0001 г  $TiO_2$ .

17. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ ( $ZrO_2$ )

В анализах силикатных горных пород цирконий определяют сравнительно редко, притом чаще в изверженных породах, чем в осадочных. В первых цирконий встречается довольно часто в форме минерала циркона  $ZrO_2 \cdot SiO_2$  в количествах около 0,1% и ниже, и редко — в значительно больших количествах.

В последнее время встречаются указания на содержание циркония в некоторых глинах, хотя в них оно небольшое, обычно значительно ниже 0,1%.

В общем ходе анализа силикатов цирконий, вследствие гидролиза его солей, частично попадает в осадок кремнекислоты. В случае присутствия фосфорной кислоты он в большей части осаждается вместе с кремнекислотой в виде труднорастворимого фосфата циркония. В дальнейшем цирконий переходит в осадок гидроокисей алюминия, железа, титана и т. д. и, если его не учитывают, принимается за алюминий.

Цирконий может быть определен в общем ходе анализа из прокаленного и взвешенного осадка окислов  $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2$  и т. д., но так как содержание его обычно мало, лучше цирконий определять из отдельной навески в 1—2 г. Из этой же навески можно определить барий, хром, общее содержание серы и сумму редких земель (стр. 150).

Определение циркония можно приурочить также к определению ванадия посредством сплавления навески пробы с содой (и селитрой). Тогда, после сплавления и выщелачивания сплава водой, цирконий может быть определен в нерастворимом остатке по описанному ниже методу.

Определение в силикатных горных породах небольших количеств циркония (не выше десятых процента) производится осаждением его в виде фосфата циркония  $ZrH_2(PO_4)_2$  по методу, разработанному Ленделем и Ноулсом<sup>1</sup>. Этот метод при тщательной работе позволяет открывать небольшие количества циркония — до 0,02% из навески пробы в 1 г. В последнее время стал применяться метод с фениларсоновой кислотой. Очень малые количества циркония могут быть определены колориметрически с ализарином<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> F. Lundell a. H. B. Knowles. J. Am. Soc., 1919, 41, 1801.

<sup>2</sup> I. N. de Voer. Chem. Weekblad, 1924, 21, 404; Chem. Zbl., 1925, 1, 133.

### А. Фосфатный метод

Навеску пробы в 1—2 г сплавляют в платиновом тигле с 6—7-кратным по весу количеством соды<sup>1</sup>. Если требуется определить также серу, прибавляют немного селитры и принимают меры предосторожности против попадания серы из пламени газовой горелки.

Сплав выщелачивают при нагревании на водяной бане водой, фильтруют и нерастворимый остаток промывают 1—2%-ным раствором соды; нерастворимый остаток содержит барий, цирконий, титан, редкие земли, марганец, кальций, магний, почти все железо и частично кремний и алюминий. В фильтрате будут находиться сера, хром, фосфор, ванадий, частично кремний и алюминий и ничтожные следы железа.

Промытый нерастворимый остаток смывают обратно в стакан, приливают небольшой избыток разбавленной серной кислоты и умеренно нагревают. Нагревание следует вести осторожно, чтобы избежать выпадения кремнекислоты. Затем раствор переводят через прежний фильтр в коническую колбу емкостью 100—150 мл (фильтрат сохраняют).

Осадок промывают водой, прокаливают в платиновом тигле и обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами. Остаток после удаления фтористоводородной кислоты нагревают с разбавленной серной кислотой. При этой операции весь барий остается нерастворенным в виде  $BaSO_4$ ; его отфильтровывают, промывают и, в случае необходимости определения, переносят вместе с фильтром в платиновый тигель, озоляют, прокаливают и взвешивают.

Фильтрат присоединяют к ранее полученному; в нем определяют цирконий. Для этого фильтрат подкисляют серной кислотой с таким расчетом, чтобы ее концентрация была равна 10% по объему<sup>2</sup>, приливают 5 мл 3%-ной перекиси водорода (для удержания в растворе титана) и затем, для осаждения циркония, свежеприготовленный 10%-ный раствор фосфата аммония  $(NH_4)_2HPO_4$ . Фосфат аммония берется по крайней мере в деся-

<sup>1</sup> При большом количестве циркония сплавление с содой, несмотря на тщательность измельчения пробы, затруднительно. Оно часто оказывается неполным, даже если сплавление продолжалось долго. Поэтому после выщелачивания сплава водой необходимо сплавить остаток повторно.

<sup>2</sup> Раньше осаждение циркония производилось в присутствии небольшого количества серной кислоты (не более 1%). Затем было доказано, что цирконий осаждается количественно даже в присутствии 20% по объему серной кислоты, причем такая высокая кислотность предупреждает загрязнение осадка титаном, железом и хромом.

тикратном количестве по сравнению с теоретически рассчитанным количеством. Практически лучше всего брать 1 г фосфата аммония, растворенного в 10 мл воды. Осаждение следует производить из небольшого объема (30—50 мл).

После введения реактива раствор нагревают на водяной бане в течение 2—4 час., причем, если желтая окраска от титана побледнеет, прибавляют еще несколько капель перекиси водорода.

После выпадения осадка фосфата циркония прибавляют в раствор немного бумажной массы, перемешивают, дают осадку отстояться и фильтруют. Если количество циркония очень мало и осадок не выделяется, раствору дают остыть и оставляют на ночь.

Осадок промывают холодным 5%-ным раствором азотнокислого аммония. Слишком долго промывать осадок не рекомендуется, так как он способен гидролизиться и терять  $P_2O_5$ . При малом количестве циркония этой ошибкой можно пренебречь.

Фильтр с осадком переносят во взвешенный платиновый тигель, высушивают, осторожно прокаливают, избегая воспламенения фильтра, до полного сгорания угля, наконец, прокаливают<sup>1</sup> на паяльной горелке и взвешивают в виде  $ZrP_2O_7$ .

Для пересчета  $ZrP_2O_7$  на  $ZrO_2$  полученный вес осадка умножают на (эмпирический) коэффициент 0,518.

Практически можно считать без ошибки, что при очень малых количествах циркония вес  $ZrO_2$  равен половине веса прокаленного осадка фосфата циркония. При незначительном количестве циркония можно ограничиться однократным его осаждением, но во избежание сомнений в чистоте осадка надежнее его переосадить<sup>2</sup>.

Для этого прокаленный осадок сплавляют с содой и выщелачивают водой. Остаток отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором соды, затем водой, прокаливают и сплавляют с

<sup>1</sup> Прокаливание большого осадка следует вести вначале в плотно закрытом тигле, так как осадок растрескивается и возможны потери.

<sup>2</sup> Отделение циркония от тория требует двукратного осаждения осадка. Для этого фильтр с осадком фосфата циркония переносят в стакан, приливают 5—10 мл азотной кислоты и перемешивают стеклянной палочкой до размельчения бумаги, затем приливают 5 мл серной кислоты, перемешивают, нагревают и выпаривают до появления паров серного ангидрида. Раствор должен быть бесцветным. В противном случае приливают еще 5 мл азотной кислоты и снова выпаривают до паров серного ангидрида. По охлаждении раствор разбавляют водой с расчетом, чтобы концентрация серной кислоты была равна 10% по объему, после чего цирконий осаждают, как изложено выше.

пиросульфатом калия. Сплав растворяют в 10%-ной серной кислоте, прибавляют несколько капель перекиси водорода и осаждают цирконий 10%-ным раствором фосфата аммония.

Осаждение циркония можно производить также аммиаком. Тогда получится гидрат окиси циркония, который прокаливанием переводится в  $ZrO_2$ . Следует отметить, что удалить весь фосфат однократным сплавлением осадка с содой и выщелачиванием трудно. Лучше эту операцию повторить. Осаждение аммиаком рекомендуется также повторить два раза.

Для определения циркония и отделения его от других элементов следует иметь в виду: 1) применение купферона, 2) электролиз с ртутным катодом и 3) применение щавелевой кислоты (для отделения редких земель от циркония).

Необходимо помнить, что соединения циркония легко гидролизуются и выделяются из слабокислых растворов.

### Б. Определение циркония при помощи фениларсоновой кислоты

Метод определения циркония при помощи фениларсоновой кислоты<sup>1</sup> был проверен в применении к анализу минералов и горных пород Алимариным и Медведевой<sup>2</sup> и зарекомендовал себя как один из наиболее точных. По сравнению с другими методами он обладает преимуществом как в отношении полноты осаждения, так и по специфическому действию этого реактива.

Фениларсоновая кислота  $C_6H_5AsO(OH)_2$  в сильно кислых растворах количественно осаждает цирконий (и гафний), образуя белый хлопьевидный осадок, который после прокалывания переходит в двуокись циркония.

Фениларсоновая кислота позволяет отделить цирконий (и гафний) от алюминия, железа, титана, тория, урана, редких земель, фосфора, марганца, никеля, кобальта, меди, цинка, бериллия.

Титан, ниобий, тантал, четырехвалентный церий и олово образуют в сильноокислом растворе аналогичные осадки, по влияние первых четырех легко устраняется прибавлением перекиси водорода<sup>3</sup>. Олово может быть предварительно удалено осаждением сероводородом.

<sup>1</sup> Rice, Fogg a. James. J. Am. Soc., 1926, 48, 4, 895; см. также: Анализ минерального сырья. Сборник методов химического анализа под ред. Б. Г. Карпова, Ю. Н. Клипович и Ю. В. Морачевского. Химтеорет, 1936.

<sup>2</sup> И. П. Алимарин и О. А. Медведева. Зав. лаб., 1945, 11, № 4.

<sup>3</sup> При высоком содержании ниобия и тантала метод не применим.

Определению мешает фтор, образующий с цирконием прочный комплекс.

**Х о д а н а л и з а.** При отсутствии в анализируемом образце фосфора навеску в 1—2 г разлагают в платиновой чашке 5 мл серной кислоты (1 : 1) и 30 мл фтористоводородной кислоты при нагревании на электрической плитке с закрытой спиралью, подложив под чашку кусочек асбеста, до выделения паров серного ангидрида.

По охлаждении в чашку приливают небольшое количество воды и повторяют выпаривание до полного удаления фтора (фтор мешает осаждению циркония!). Затем в чашку приливают немного воды, нагревают и фильтруют. Нерастворимый остаток промывают горячей водой, прокаливают в фарфоровом тигле и сплавляют с 1 г пиросульфата калия. Сплав растворяют в 10%-ной серной кислоте и полученный раствор присоединяют к фильтрату.

В случае присутствия фосфора навеску пробы сплавляют в платиновом тигле с содой, сплав выщелачивают горячей водой и фильтруют. Нерастворимый остаток промывают горячим 2%-ным раствором соды. Фильтрат отбрасывают. Нерастворимый остаток смывают с фильтра обратно в стакан, фильтр промывают 2—3 раза горячей 10%-ной серной кислотой. В стакан с осадком приливают 10 мл серной кислоты (уд. в. 1,84) и раствор выпаривают до выделения паров серного ангидрида, по охлаждении разбавляют водой, нагревают и отфильтровывают выделившуюся кремнекислоту. Осадок прокаливают, обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами, остаток сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия, сплав растворяют в 10%-ной серной кислоте и раствор присоединяют к сернокислому фильтрату.

Полученный сернокислый раствор как в том, так и в другом случае разбавляют водой до 200—250 мл, приливают (если требуется) концентрированной серной или соляной кислоты с таким расчетом, чтобы в растворе содержалось 10% кислоты по объему, и затем 3 мл 30%-ного раствора перекиси водорода.

Раствор нагревают до кипения, прибавляют 6—10 мл 10%-ного раствора фениларсоновой кислоты и продолжают нагревать несколько минут для коагуляции осадка. По охлаждении в раствор прибавляют немного мацерированной бумаги, перемешивают и фильтруют через плотный фильтр (синяя лента). Осадок промывают 1%-ным раствором соляной кислоты, содержащим 0,1% фениларсоновой кислоты, переносят с фильтром в фарфоровый тигель, озоляют и прокаливают под тягой.

Так как полученная двуокись циркония обычно загрязнена примесями других элементов, ее сплавляют с 1—2 г пиросульфата калия, сплав растворяют в 50 мл 10%-ной винной кислоты и, если в анализируемом образце присутствуют олово и тяжелые металлы, в раствор пропускают сероводород и выделившиеся сульфиды отфильтровывают.

Вместо сплавления осадка двуокиси циркония с пиросульфатом калия можно поступить по-иному, а именно: осадок фениларсенита циркония смывают с фильтра в стакан, в котором производилось осаждение, и обрабатывают при нагревании 5—10 мл концентрированной серной кислоты<sup>1</sup>; к полученному раствору объемом 100—200 мл приливают соляную кислоту с расчетом, чтобы ее содержание равнялось 10% по объему; в случае присутствия титана приливают 1 мл 30%-ной перекиси водорода и вновь производят осаждение фениларсоновой кислотой, как указано выше.

Полученный осадок фениларсенита циркония переносят во взвешенный фарфоровый тигель, озоляют, прокаливают под тягой при 1000° до постоянного веса и взвешивают. Прокаливание осадка рекомендуется заканчивать в муфельной печи.

#### 18. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ (TR)

В состав группы редких земель TR входят следующие элементы: иттрий Y, лантан La, церий Ce, празеодим Pr, неодим Nd, самарий Sm, европий Eu, гадолиний Gd, тербий Tb, диспрозий Dy, гольмий Ho, эрбий Er, туллий Tm, иттербий Yb, лютеций Lu<sup>2</sup>.

К группе редких земель близко примыкают по химическим свойствам скандий Sc и торий Th. При выделении редких земель они выделяются вместе с ними.

В природе редкие земли распространены широко, но распространение отдельных элементов неравномерно. Редкоземельных минералов известно довольно много. В очень малых количествах редкие земли входят в состав многих горных пород. Вследствие большого сходства соединений и изоморфизма их солей они всегда встречаются совместно, причем их почти всегда сопровождает торий.

Все редкоземельные металлы количественно осаждаются аммиаком и едкими щелочами (после удаления большей части

<sup>1</sup> Если при растворении осадка или пиросульфатного сплава выделится небольшой осадок кремнекислоты, его отфильтровывают.

<sup>2</sup> Имеет другое название — кассиопей Sr.

аммонийных солей) в виде гидратов окисей, что позволяет отделить их от щелочных и щелочноземельных металлов.

Щавелевая кислота количественно осаждает редкие земли в виде оксалатов, а фтористоводородная в виде фторидов. Эти две реакции служат для группового отделения редких земель от большинства других элементов.

Более или менее точных методов разделения редких земель внутри самой группы, за исключением отделения церия, тория и скандия, не имеется. С большей или меньшей точностью может быть определена только та или другая группа элементов редких земель<sup>1</sup>. Разделение редких земель на отдельные группы основано на различной растворимости их двойных сульфатов (с калием или натрием) в концентрированном растворе щелочного сульфата. Эти разделения нами здесь не рассматриваются.

Некоторые из редкоземельных элементов могут быть определены с достаточной точностью спектральным анализом, а расшифровка сумм редких земель с количественным определением каждого металла может быть проведена рентгеноспектроскопией.

В общем ходе силикатного анализа редкие земли попадают в осадок от аммиака<sup>2</sup>, и если они не учитываются, то принимаются за алюминий. Определение суммы редких земель возможно из осадка<sup>1</sup> от аммиака, но если содержание их невелико, то значительно точнее определение их из специальной навески большей величины. Определение суммы редких земель может быть приурочено к определению из отдельных навесок бария и циркония.

Перед тем как приступить к анализу минерала или горной породы, содержащей редкие земли, всегда необходимо предварительно произвести спектроскопическое исследование пробы. Оно может дать представление не только о качественном составе, но и о приблизительном количественном соотношении отдельных элементов, что позволит сделать правильный выбор метода разложения пробы.

Некоторые редкоземельные минералы, особенно силикаты редких земель, сравнительно легко разлагаются соляной или азотной кислотой. Фторсодержащие силикаты, а также

<sup>1</sup> Редкие земли обычно разделяют на три группы: а) цериевая группа — лантан, церий, празеодим, неодим, самарий; б) тербиевая группа — европий, гадолиний, тербий; в) иттриевая группа — иттрий, диспрозий, гольмий, эрбий, туллий, иттербий, лютеций (кассиопей).

<sup>2</sup> При небольшом содержании в растворе аммонийных солей редкие земли осаждаются аммиаком количественно.

фторокарбонаты разлагают соляной кислотой и для удаления фтора выпаривают с серной кислотой<sup>1</sup>.

Многие минералы разлагаются при обработке серной кислотой (некоторые только при продолжительном нагревании)<sup>2</sup>.

В других случаях применяют разложение фтористоводородной кислотой<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Присутствие фтора мешает полному осаждению редких земель аммиаком. Разложение производится в платиновой чашке сначала одной соляной кислотой, затем приливают серную кислоту и выпаривают до появления густых паров  $\text{SO}_3$ . Для большей уверенности в полном удалении фтора в чашку по охлаждению приливают немного воды и снова выпаривают до густых паров серного ангидрида. Это выпаривание необходимо также, чтобы перевести плохо растворимые водные сульфаты в безводные, сравнительно легко растворимые в холодной воде. По охлаждении влажную массу обрабатывают при помешивании холодной (ледяной) водой, прибавляемой небольшими порциями. В дальнейшем, если это необходимо для лучшего растворения, раствор можно подкислить соляной кислотой и подогреть. Остаток отфильтровывают, прокаливают, обрабатывают  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ , сплавляют с пиросульфатом калия, растворяют в разбавленной соляной кислоте, присоединяют к ранее полученному фильтрату и далее поступают, как указано ниже.

<sup>2</sup> Разложение фосфатов производится нагреванием тонкоизмельченной навески с серной кислотой до почти полного удаления  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Фосфаты должны быть количественно переведены в сульфаты. По охлаждении влажный остаток растворяют в холодной (ледяной) воде. Фильтруют. Осадок отбрасывают. В фильтрате осаждают редкие земли щавелевой кислотой. После стояния в течение ночи осадок отфильтровывают, прокаливают, растворяют в азотной кислоте (для облегчения растворения в тигель приливают несколько капель перекиси водорода) и снова осаждают щавелевой кислотой.

Для разложения фосфатов может быть применено также не менее чем двукратное сплавление с содой (в остатке от выщелачивания содового сплава водой определяют редкие земли, в соединенных водных вытяжках — кремнекислоту, алюминий и фосфор). Апатиты и фосфориты разлагают азотной или соляной кислотой.

В присутствии больших количеств фосфорнокислого кальция отделение редких земель от фосфата кальция затруднительно. И. Д. Борнеман-Старынкевич (ДАН СССР, 1924, 39) предлагает следующий видоизмененный ею метод определения суммы редких земель в апатитах и фосфоритах: навеску пробы 3—5 г растворяют в азотной кислоте, фильтруют, фильтрат нейтрализуют аммиаком и осаждают редкие земли вместе с кальцием щавелевой кислотой. Раствор с осадком оставляют стоять в течение ночи (лучше в теплом месте), фильтруют, прокаливают, растворяют в азотной кислоте и осаждают аммиаком. Осадок переосаждают, обрабатывают щавелевой кислотой, оставляют стоять на ночь, фильтруют, прокаливают и взвешивают.

<sup>3</sup> Навеску пробы смачивают несколькими каплями воды и разлагают при нагревании фтористоводородной и серной кислотами. Выпаривают досуха. Остаток сплавляют с пиросульфатом калия, растворяют в разбавленной соляной кислоте и далее поступают, как указано в тексте.

При определении редких земель в титанатах и ниоботанталатах навеску тонкоизмельченной пробы смачивают несколькими каплями

Разложение силикатных горных пород с небольшим содержанием редких земель производится сплавлением с углекислым натрием.

Присутствие редких земель не нарушает схемы силикатного анализа.

Кремнекислоту определяют, применяя двукратное выделение. Осадок прокаливают, взвешивают и обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами. Остаток сплавляют с пиросульфатом калия, растворяют в разбавленной соляной кислоте и присоединяют к главному фильтрату. Фильтрат, если требуется, обрабатывают сероводородом для отделения осаждаемых им элементов.

Затем производят осаждение аммиаком гидрооксидов алюминия, железа, титана и т. д. Осадок от аммиака будет заключать также все присутствовавшие редкие земли и торий.

Осадок отфильтровывают не сразу, а только после того, как раствор совершенно охладится, так как гидрооксиды редких земель несколько растворимы в горячих растворах аммонийных солей. Фильтрат сохраняют. Осадок промывают водой с небольшим количеством аммиака, растворяют в горячей разбавленной соляной кислоте и вновь осаждают аммиаком, как в первый раз. Фильтрат присоединяют к ранее полученному фильтрату и в нем определяют кальций и магний<sup>1</sup>. Дальнейшая обработка осадка от аммиака может производиться двумя вариантами.

**В а р и а н т 1.** Промытый осадок гидрооксидов смывают в стаканчик горячим, насыщенным на холоду раствором щавелевой кислоты (40—50 мл), нагревают до 60—80° и оставляют стоять

---

воды и разлагают 10—15 мл HF, приливая ее в два приема, чтобы не вызвать слишком бурной реакции. Обычно разложение происходит без нагревания и заканчивается в несколько минут. Содержимое чашки разбавляют водой и фильтруют, применяя платиновую или стеклянную парафинированную воронку. Осадок фторидов (редкие земли, торий и щелочноземельные металлы) промывают водой, подкисленной HF, смывают обратно в платиновую чашку, фильтр сжигают и золу присоединяют к осадку. Для переведения фторидов в сульфаты осадок нагревают с серной кислотой до густых паров, охлаждают, приливают немного воды, обмывая ею стенки чашки, и вновь выпаривают до паров серного ангидрида. Остаток обрабатывают холодной водой, подкисляют соляной кислотой и осаждают редкие земли аммиаком, как указано ниже. Осадок гидрооксидов обрабатывают раствором щавелевой кислоты, фильтруют, прокаливают и взвешивают в виде оксидов.

<sup>1</sup> Если при выпаривании фильтрата выделится небольшой добавочный осадок гидрооксидов, его отфильтровывают, промывают и присоединяют к главному осадку. Аммиачный фильтрат рекомендуется всегда проверять на полноту выделения редких земель.

на ночь, лучше в теплом месте. В результате этой обработки редкие земли выделяются в виде оксалатов, все же другие компоненты осадка переходят в раствор. Щавелевую кислоту необходимо брать в большом избытке, так как трехвалентное железо и шестивалентный уран образуют с щавелевой кислотой комплексные соединения, которые частично растворяют редкие земли.

В присутствии большого количества железа выделение оксалатов редких земель происходит медленно.

Выделившийся осадок оксалатов редких земель отфильтровывают, промывают водой, подкисленной щавелевой кислотой, прокаливают, растворяют в горячей разбавленной азотной кислоте с перекисью водорода, осаждают аммиаком и вновь обрабатывают насыщенным раствором щавелевой кислоты. Фильтруют. Осадок промывают, переносят вместе с фильтром во взвешенный платиновый тигель, прокаливают и взвешивают в виде оксидов.

Щавелевокислые фильтраты от первого и второго осаждения соединяют вместе, подкисляют серной кислотой и осаждают железом и титаном купфером. Фильтруют. Осадок прокаливают, сплавляют с пиросульфатом калия, сплав переводят в раствор и в нем определяют железо и титан. В фильтрате от осаждения купфером определяют алюминий, осаждая его аммиаком (после предварительного разрушения купферона и щавелевой кислоты выпариванием раствора с концентрированной азотной кислотой до паров серного ангидрида).

При отсутствии купферона возможно другое окончание анализа, а именно: соединенные щавелевокислые фильтраты выпаривают с азотной кислотой для разрушения щавелевокислых солей, остаток смачивают азотной кислотой и выпаривают еще раз; остаток растворяют в горячей разбавленной соляной кислоте, осаждают алюминий, железо и титан аммиаком, осадок прокаливают, взвешивают, сплавляют с пиросульфатом калия, сплав переводят в раствор и в нем определяют железо и титан; алюминий вычисляют по разности.

**В а р и а н т II.** Промытый осадок гидрооксидом алюминия, железа, титана и редких земель смывают с фильтра в платиновую чашку и обрабатывают фтористоводородной кислотой, выпаривая раствор почти досуха. Приливают немного воды, 3—5 мл фтористоводородной кислоты и через некоторое время фильтруют.

Редкие земли, торий и уран<sup>IV</sup> выделяются при этом в осадок полностью в виде фторидов и, таким образом, отделяются от алюминия, железа, титана, циркония, ниобия, тантала и шестивалентного урана, фториды которых растворимы.

Осадок отфильтровывают, применяя эбонитовую или парафинированную стеклянную воронку, и промывают водой, подкисленной фтористоводородной кислотой (1 : 10). Фильтрат сохраняют. Осадок смывают с фильтра в платиновую чашку, фильтр сжигают и золу присоединяют к осадку. Содержимое чашки выпаривают с 3—5 мл серной кислоты почти досуха. Чтобы полностью удалить фтор, в чашку по охлаждению приливают немного воды и снова выпаривают с серной кислотой. Сульфаты растворяют при помешивании в холодной (ледяной) воде, осаждают редкие земли горячим раствором 1—2 г щавелевой кислоты в небольшом объеме воды и оставляют стоять на ночь. Фильтруют, промывают осадок 1%-ным раствором щавелевой кислоты, прокаливают и взвешивают в виде окисей.

Возможно и другое окончание анализа: осадок фторидов редких земель переносят вместе с фильтром в платиновый тигель, прокаливают и сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия.

Сплав растворяют в концентрированном растворе щавелевой кислоты и оставляют стоять в течение ночи. Выделившийся осадок оксалатов отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором щавелевой кислоты, переносят вместе с фильтром в взвешенный платиновый тигель, прокаливают и взвешивают в виде окисей.

Фильтрат после отделения фторидов выпаривают с серной кислотой до полного удаления фтора, остаток растворяют при нагревании в разбавленной соляной кислоте и алюминий, железо, титан и т. д. осаждают двукратно аммиаком. Осадок прокаливают, взвешивают, сплавляют с пиросульфатом калия; в нем определяют общее содержание железа, двуокись титана и двуокись циркония, если последняя не была определена раньше из отдельной навески. Содержание алюминия вычисляют по разности.

Можно поступить и иначе. В серноокислом фильтрате, после удаления фтора, осаждают купферомом железо, титан и цирконий. После этого в фильтрате, не разрушая купферона, можно осадить аммиаком алюминий. Определение алюминия в этом случае будет более точным.

Осадок от купферона прокаливают, сплавляют с пиросульфатом калия и в нем определяют последовательно железо, титан и цирконий.

#### Отделение тория от редких земель

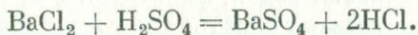
От редких земель торий может быть отделен осаждением перекисью водорода. Прокаленные окислы редких земель

растворяют в азотной кислоте и выпаривают раствор почти досуха на водяной бане. Остаток растворяют в 15—20 мл воды, нейтрализуют 1—2 каплями аммиака (по метиловому оранжевому), приливают 100 мл 10%-ного раствора азотнокислого аммония, нагревают на водяной бане до 60—80° и осаждают торий 20 мл 3%-ного раствора перекиси водорода. Выделившийся осадок перекиси тория отфильтровывают и промывают горячим 2%-ным раствором азотнокислого аммония.

Если осадок окажется окрашенным от примеси церия в бледножелтый цвет, его пересаждают. Для этого осадок растворяют в горячей разбавленной азотной кислоте (1 : 2), раствор выпаривают почти досуха и далее поступают, как при первом осаждении. Промытый осадок переносят вместе с фильтром в стакан, обрабатывают павелевой кислотой и фильтруют. Осадок помещают в платиновый тигель, прокаливают и взвешивают в виде  $\text{ThO}_2$ .

## 19. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРИЯ (BaO)

Определение бария в силикатных породах может быть произведено из навески для общего хода анализа, а именно — при определении кремнекислоты. Однако если позволяет наличие анализируемого материала, определение бария предпочтительнее производить из отдельной навески; оно более достоверно, занимает немного времени и может быть соединено с определением титана или, в случае надобности, ряда других элементов—циркония, хрома, общего содержания серы и суммы редких земель. Сущность метода определения бария состоит в том, что если к раствору, содержащему хлористый барий, прибавить серной кислоты, то происходит осаждение сульфата бария:



Растворимость сульфата бария в воде незначительна: в 100 мл воды при комнатной температуре растворяется 0,3—0,4 мг  $\text{BaSO}_4$ . В присутствии минеральных кислот растворимость сульфата бария повышается.

При определении бария следует помнить, что осадок сульфата бария обладает большой способностью адсорбировать во время роста кристаллов некоторые находящиеся в растворе посторонние вещества<sup>1</sup>, которые невозможно потом удалить промытием осадка, так как они в большей своей части находятся не на внешней поверхности, а внутри кристаллов.

Чтобы уменьшить адсорбцию посторонних веществ, осаждение  $\text{BaSO}_4$  необходимо производить в разбавленном растворе (200—350 мл). Кроме того, раствор всегда должен быть слегка подкисленным соляной кислотой (1 мл  $\text{HCl}$ ), чтобы предупредить соосаждение гидроокиси бария и некоторых других соединений. Слабое подкисление способствует также получению более крупных кристаллов осадка, так как при этом в растворе

---

<sup>1</sup> С  $\text{BaSO}_4$  соосаждаются в большей или меньшей степени: а) хлорид и нитрат бария, б) сульфаты щелочных металлов, кальция и трехвалентного железа. Соосаждение их зависит от концентрации, температуры раствора, метода осаждения и последующей обработки осадка после его осаждения.

образуется меньше центров кристаллизации, благодаря чему образуются более крупные кристаллы.

Весьма важно, чтобы осаждение происходило при температуре, близкой к  $100^{\circ}$  (для уменьшения перенасыщения), и чтобы раствор фильтровался спустя некоторое время после его стояния в теплом месте. Последнее необходимо для дальнейшего укрупнения кристаллов осадка, рост которых происходит за счет растворения более мелких кристаллов. Такая перекристаллизация (настаивание осадка) способствует, кроме того, уменьшению количества соосажденных веществ.

*Ход анализа.* Навеску пробы в 1—2 г помещают в небольшую платиновую чашку, смачивают несколькими каплями воды и разлагают при нагревании фтористоводородной и серной кислотами. Выпаривают до паров серного ангидрида, к остатку приливают 5—10 мл воды, нагревают для растворения солей и фильтруют<sup>1</sup>. Осадок, содержащий сульфат бария, промывают теплой водой, переносят в платиновый тигель, высушивают, озольют и сплавляют с небольшим количеством углекислого натрия.

Сплав выщелачивают водой, фильтруют и промывают раствором соды. Осадок смывают обратно в тот же стакан и растворяют в небольшом количестве разбавленной соляной кислоты. Во избежание потерь от разбрызгивания стакан прикрывают часовым стеклом. Частицы осадка, оставшиеся на фильтре, растворяют промыванием фильтра горячей разбавленной соляной кислотой.

Раствор разбавляют водой до 200 мл, нагревают до кипения и медленно приливают к нему при помешивании избыток горячей разбавленной серной кислоты.

По окончании осаждения стакан накрывают часовым стеклом и оставляют стоять в течение нескольких часов (4—6) в теплом месте. Время от времени раствор перемешивают. При очень малом содержании бария раствору дают стоять в течение ночи.

Фильтруют через плотный фильтр (синяя лента), не взмучивая осадка. Когда большая часть прозрачного раствора профильтрована, его выливают, ставят под воронку пустой стакан и продолжают фильтрование. Осадок переносят на фильтр. Если окажется, что осадок проходит сквозь фильтр, фильтрат вновь пропускают через фильтр (иногда несколько раз), пока фильтрат не станет прозрачным.

<sup>1</sup> Если имеется в виду определение титана, остаток нагревают с 5%-ной (по объему) серной кислотой. Фильтруют. Осадок сульфата бария промывают водой, слегка подкисленной серной кислотой, и далее поступают, как указано ниже. В фильтрате определяют титан.

Осадок на фильтре промывают теплой водой, переносят во взвешенный платиновый или фарфоровый тигель, высушивают, осторожно озоляют, не допуская воспламенения фильтра, и, наконец, прокаливают при свободном доступе воздуха, постепенно повышая температуру до 800—900°.

Осадок прокаливают в течение 15—20 мин., охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Применение более высокой температуры прокаливания недопустимо, так как возможна потеря  $\text{SO}_3$ .

Если имеется опасение, что при сжигании фильтра могло произойти восстановление сульфата бария до сульфида (что может иметь место при быстром сжигании фильтра и недостаточном доступе воздуха), то осадок смачивают каплей серной кислоты, осторожно выпаривают, прокаливают и снова взвешивают. Прокаливание осадка повторяют до достижения постоянного веса.

Для пересчета на BaO вес сульфата бария умножают на 0,6570.

В случае, если осадок сульфата бария загрязнен примесями, его растворяют при нагревании в небольшом количестве концентрированной серной кислоты (5 мл) и по охлаждении осторожно разбавляют водой до 100 мл. Сульфат бария выпадает при этом количественно в осадок. Его отфильтровывают, промывают, прокаливают и взвешивают.

### О п р е д е л е н и е б а р и я и з н а в е с к и д л я о б щ е г о х о д а а н а л и з а

Определение бария из навески для общего хода анализа производится попутно с определением двуокиси кремния. В этом случае к солянокислому раствору содового сплава, перед выделением кремнекислоты, приливают для осаждения бария несколько капель серной кислоты. После двукратного выделения кремнекислоты и обработки осадка выпариванием с фтористоводородной и серной кислотами остаток в тигле сплавляют с небольшим количеством углекислого натрия, сплав выщелачивают водой, подкисляют соляной кислотой и осаждают барий небольшим количеством серной кислоты. Фильтрат присоединяют к ранее полученному фильтрату.

Так как солянокислый фильтрат после выделения кремнекислоты всегда содержит еще некоторую часть бария, его нейтрализуют аммиаком, подкисляют 1 мл соляной кислоты, нагревают до кипения, приливают 1—2 мл серной кислоты (1 : 2) и оставляют стоять в теплом месте (на водяной бане или сушильном

шкафу) в течение 4—6 час. Выделившийся осадок  $BaSO_4$  отфильтровывают, промывают и присоединяют к ранее выделенному осадку  $BaSO_4$ .

## 20. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗ ОДНОЙ НАВЕСКИ БАРИЯ, ЦИРКОНИЯ, ХРОМА, ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ И СУММЫ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

Навеску пробы в 1—2 г сплавляют в платиновом тигле с 6—12 г углекислого натрия и небольшим количеством (0,1—0,2 г) селитры, приняв меры предосторожности против попадания в тигель соединений серы из пламени газовой горелки. Если определение серы не входит в задачу анализа, принятие этих мер, а также и прибавление селитры отпадают.

Сплав выщелачивают 75—100 мл воды при нагревании на водяной бане, приливают для восстановления манганата несколько капель спирта и фильтруют, стараясь большую часть остатка оставить в стакане. Остаток промывают 1%-ным раствором углекислого натрия. Фильтрат содержит серу, хром, фосфор, ванадий и частично кремний и алюминий; в остатке находятся барий, цирконий, редкие земли, титан, марганец, кальций, магний, почти все железо и частично кремний и алюминий.

В фильтрате определяют хром и серу (общее ее содержание), в остатке — барий, цирконий и сумму редких земель.

### О п р е д е л е н и е   б а р и я

Остаток с фильтра смывают в стакан, содержащий главную часть остатка. Дополняют водой до 75 мл, приливают для растворения солей и осаждения бария небольшой избыток (!) разбавленной серной кислоты и умеренно нагревают. Продолжительного нагревания следует избегать, чтобы не вызвать коагуляции кремнекислоты.

Раствор оставляют стоять в течение 1—2 час., после чего фильтруют через прежний фильтр (фильтрат сохраняют). Осадок промывают водой, прокаливают и обрабатывают для удаления примеси кремнекислоты фтористоводородной и серной кислотами; выпаривают досуха, нагревают с разбавленной серной кислотой и фильтруют. Фильтрат присоединяют к ранее полученному фильтрату и в нем определяют цирконий и сумму редких земель.

Осадок сульфата бария, содержащий примеси кальция и стронция, прокаливают, сплавляют с углекислым натрием, сплав выщелачивают водой и остаток растворяют в несколь-

ких каплях разбавленной соляной кислоты, разбавляют водой до 100 мл и осаждают разбавленной серной кислотой.

Окончательная очистка осадка сульфата бария, если она желательна, производится растворением осадка при нагревании в концентрированной серной кислоте и выделением BaSO<sub>4</sub> разбавлением водой.

### О п р е д е л е н и е ц и р к о н и я

Фильтрат от выделения сульфата бария подкисляют серной кислотой с таким расчетом, чтобы ее концентрация была равна 10% (по объему). Приливают 5 мл 3%-ной перекиси водорода (для удержания в растворе титана), нагревают до 40—50° и осаждают цирконий в виде фосфата. Фильтрат сохраняют для определения суммы редких земель.

### О п р е д е л е н и е с у м м ы р е д к и х з е м е л ь

Фильтрат от фосфорнокислого циркония или, если последний не определялся, фильтрат от выделения сульфата бария, объемом 75—100 мл, нагревают до кипения, приливают при помешивании избыток горячего 10%-ного раствора едкого кали (или едкого натра) и кипятят 2—3 мин.; осадку дают отстояться, после чего фильтруют. В осадке находятся гидроокиси железа, титана и редкие земли, в фильтрате — алюминий и кремний. Осадок декантируют в стакане 1—2 раза водой, затем переносят на фильтр и промывают еще 2—3 раза холодным 3%-ным раствором хлористого аммония. Осадок растворяют в горячей разбавленной соляной кислоте и пересаждают аммиаком. Раствору с осадком дают охладиться, после чего фильтруют, промывают холодным 3%-ным раствором хлористого аммония (гидроокиси редких земель в горячем растворе аммонийной соли немного растворимы). Осадок гидроокисей обрабатывают избытком горячего, насыщенного на холоду раствора щавелевой кислоты и оставляют стоять на ночь.

Осадок оксалатов редких земель отфильтровывают, промывают водой, содержащей немного щавелевой кислоты, прокаливают и взвешивают в виде суммы окисей.

### О п р е д е л е н и е х р о м а

Определение хрома производят в фильтрате после выщелачивания содового сплава водой. Если фильтрат окрашен в желтый цвет (признак присутствия хрома), его выпаривают до

объема 50—75 мл и сравнивают интенсивность окраски с окраской стандартного раствора хромата калия. Раствор сохраняют для определения общего содержания серы.

### О п р е д е л е н и е о б щ е г о с о д е р ж а н и я с е р ы

Независимо от того, производилось определение хрома или нет, фильтрат, после выпечивания содового сплава водой, разбавляют до 150—200 мл водой, подкисляют в присутствии метилового оранжевого до слабокислой реакции соляной кислотой (чтобы избежать разбрызгивания, стакан прикрывают часовым стеклом), нагревают почти до кипения и приливают горячий 2%-ный раствор хлорида бария.

Раствору дают постоять в теплом месте 3—4 часа, после чего фильтруют через плотный фильтр. Осадок сульфата бария промывают водой, переносят в взвешенный платиновый тигель, прокаливают, смачивают одной каплей серной кислоты, приливают 2—3 мл фтористоводородной кислоты и выпаривают до суха (для удаления небольших количеств кремнекислоты). Осадок прокаливают и взвешивают. Проведение глухого опыта обязательно.

## 21. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ИЗ ОТДЕЛЬНОЙ НАВЕСКИ

В ряде случаев железо ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) определяют из отдельной навески, когда определение других компонентов не входит в задачу анализа.

Наиболее часто с этим приходится встречаться при анализе керамических глин, стекольных песков и т. п. В этих случаях поступают следующим образом. Навеску пробы в 1—2 г (в зависимости от содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) слабо прокаливают в платиновом тигле в течение 10—15 мин. для удаления органических веществ при температуре темнокрасного каления. По охлаждении навеску смачивают 2—3 каплями воды, приливают 0,3—1,0 мл серной кислоты, 5—7 мл фтористоводородной кислоты и осторожно выпаривают под тягой (!) при слабом нагревании на электрической плитке до выделения паров серного ангидрида.

Разложение силиката с удалением кремния в виде летучего  $\text{SiF}_4$  иногда может оказаться неполным; тогда операцию выпаривания с фтористоводородной кислотой повторяют еще раз, но уже с меньшим количеством кислоты. По окончании разложения силиката и удалении выпариванием фтористоводородной, а затем и серной кислоты остаток прокаливают, сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия (о сплавлении с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , см. стр. 32) и сплав выщелачивают горячей водой, слегка подкисленной соляной кислотой. Полученный раствор доводят до объема 70—100 мл, нагревают до кипения и осаждают алюминий, железо, титан и т. д. в виде гидроокисей аммиаком, как обычно. Осадок отфильтровывают и промывают горячим 3%-ным раствором хлористого аммония. Переосаждение осадка при небольшой его величине можно не производить. Фильтрат, в случае надобности, сохраняют (для определения кальция и магния). Осадок гидроокисей растворяют в разбавленной серной кислоте; в полученном растворе железо определяют, в зависимости от его содержания, объемным или колориметрическим методом.

При определении железа в стекольных песках анализ может быть несколько упрощен, а именно: содержимое тигля, после разложения пробы фтористоводородной и серной кислотами,

выпаривают до полного удаления серной кислоты, остаток прокаливают и сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия. Сплав растворяют в горячей воде, подкисляют 2 мл азотной или серной кислоты и раствор переводят в мерную колбу на 100 мл<sup>1</sup> (при содержании железа не свыше 0,1—0,2%). В другую мерную колбу на 100 мл отмеривают пипеткой 3—15 мл стандартного раствора железа, разбавляют дистиллированной водой и, для сохранения равенства условий, приливают азотную (или серную) кислоту в том же количестве, какое содержится в исследуемом растворе. Затем в ту и другую колбы приливают по 10 мл 10%-ного раствора роданистого аммония (или калия), доводят растворы до меток водой, хорошо перемешивают и сейчас же колориметрируют. Определение  $Fe_2O_3$  с сульфосалициловой кислотой дает более точные результаты.

Полный анализ стекольного песка производится по общепринятой схеме силикатного анализа<sup>2</sup>.

#### А. Ускоренный метод определения железа в стекольных песках<sup>3</sup>

Определение железа в стекольных песках ускоренным методом производится без предварительного отделения кремнекислоты и занимает не более 2 час.

Навеску песка в 0,5—1,0 г сплавляют в платиновом тигле с 3—5 г  $Na_2CO_3$  или  $NaKCO_3$ . Не вполне остывший сплав охлаждают погружением тигля до половины в фарфоровую чашку с холодной водой; сплав при этом растрескивается и легко отстает от стенок тигля. Сплав переносят в стакан и выщелачивают дистиллированной водой. Тигель с плотно приставшими частицами сплава обмывают горячей водой. При растворении (выщелачивании) сплава необходимо стремиться к получению небольшого объема раствора, в противном случае его умень-

<sup>1</sup> Если в стекольных песках отсутствуют примеси таких железосодержащих минералов, как магнетит, ильменит, турмалин, ставролит, можно поступить и так: содержимое тигля после разложения пробы HF и  $H_2SO_4$  выпаривают до паров серного ангидрида. Удалять серную кислоту полностью не следует (чтобы избежать перехода сернокислого железа в труднорастворимую основную соль). Остаток в тигле выщелачивают при нагревании небольшим количеством разбавленной азотной или серной кислоты и фильтруют в мерную колбу на 100 мл.

<sup>2</sup> Подробнее см. П. И. Васильев и И. И. Ромм. Анализ стеклопромышленных песков. Тр. Инст. прикл. мин., М., 1932.

<sup>3</sup> Разработан Всесоюзным оптическим институтом (Ленинград).

шают выпариванием. Затем в раствор приливают азотную или серную кислоту с таким расчетом, чтобы нейтрализовать раствор и получить его 5%-ной кислотности (по объему).

Для ускорения работы соду для сплавления можно не отвешивать каждый раз, а брать по объему (меркой), подобрав для этой цели фарфоровый тигелек соответствующего размера. Взятое количество соды следует заранее оттитровать азотной или серной кислотой, чтобы знать, какое количество кислоты требуется для нейтрализации содового раствора и получения кислотности, равной 5%  $\text{HNO}_3$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (по объему).

Нейтрализацию и подкисление раствора необходимо производить быстрым приливанием в один прием разбавленной кислоты при непрерывном перемешивании раствора осторожным взбалтыванием. Лучше всего производить эту операцию в стакане емкостью 200—250 мл, прикрыв его часовым стеклом, так как при нейтрализации раствора кислотой часть раствора, вследствие бурного выделения  $\text{CO}_2$ , может быть потеряна.

При быстрой нейтрализации и подкислении кремнекислота полностью остается в растворе. Если подкисление проведено неудачно и раствор получился опалесцирующим, следует для анализа взять новую навеску. Раствор после подкисления переводят в мерную колбу на 100 мл и, не доводя его водой до метки, отставляют на время в сторону.

Так как при определении железа родановым методом для сохранения равенства условий необходимо, чтобы стандартный раствор содержал те же вещества и в том же количестве, что и исследуемый, в этом случае поступают следующим образом. Берут навеску чистого кварца (или горного хрусталя) и сплавляют с таким же количеством соды, что и исследуемая проба песка. Сплав переводят в раствор, нейтрализуют и подкисляют тем же количеством кислоты, приливают отмеренное количество стандартного раствора железа (3—15 мл) и переводят раствор в мерную колбу на 100 мл. Затем в обе колбы приливают по 10 мл 10%-ного раствора роданистого аммония (или калия), доводят растворы до меток водой и сейчас же колориметрируют.

Если колориметрированию подлежит целая серия исследуемых растворов, то так как окраска растворов при их стоянии ослабевает (серноокислые окрашенные растворы не должны стоять больше 15 мин.), поступают следующим образом: стандартный и исследуемые растворы, переведенные в мерные колбы на 100 мл, доводят водой до меток и хорошо перемешивают. Затем берут пипеткой 10 мл стандартного раствора, другой пипеткой 10 мл исследуемого раствора и переносят их в стаканчики колориметра,

приливают в каждый из них по 2 мл 10%-ного раствора роданистого аммония (или калия) и сейчас же колориметрируют.

При колориметрировании следующего исследуемого раствора одновременно с ним в стаканчик колориметра каждый раз берется новая порция стандартного раствора. Одного стандартного раствора (100 мл) вполне достаточно для проведения 8—9 определений  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (10—20 мл стандартного раствора расходуются на ополаскивание стаканчика колориметра). Если же с каждой порцией (10 мл) стандартного раствора производить сравнение двух исследуемых растворов, его хватит на вдвое большее количество определений железа.

Так как стандартный раствор, вследствие коагуляции кремниевой кислоты, долго сохраняться не может, при работе этим методом его готовят каждый раз. Применяемый для этой цели кварц должен быть достаточно чистым, не содержащим железа. Чтобы очистить кварц от окислов железа (содержащихся в трещинах), отбирают наиболее чистые его кусочки и измельчают до состояния песка. Измельченный кварц обрабатывают в фарфоровой чашке при нагревании соляной кислотой, меняя ее по мере надобности. Обработку оканчивают, когда соляная кислота, слитая с кварца, перестанет давать реакцию на железо с роданистым аммонием.

Кварц тщательно промывают горячей водой, просушивают, растирают в агатовой ступке до порошка, перемешивают и переносят в реактивную склянку. Для проверки на железо навеску кварца в 3—5 г разлагают в платиновом тигле или маленькой чашке фтористоводородной и серной кислотами, как обычно. Остаток в тигле растворяют при нагревании в небольшом количестве разбавленной серной кислоты или сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия и сплав растворяют в горячей воде. Раствор в том и другом случае переводят в мерную колбу на 50—100 мл, приливают 10 мл 10%-ного раствора роданистого аммония, доводят водой до метки, перемешивают и сейчас же сравнивают в колориметре с окраской стандартного раствора.

Если содержание железа в очищенном кварце окажется не больше 0,005%, им пренебрегают; при более высоком содержании железа в получаемые результаты необходимо вводить соответствующую поправку.

## 22. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА (MnO)

В силикатных горных породах содержание марганца редко превышает 0,5%. Как правило, его определяют из отдельной навески.

В обычном ходе анализа присутствие небольших количеств марганца не создает затруднений. Если при осаждении алюминия, железа, титана и т. д. аммиаком последний применяется в незначительном избытке и осадок переосаждается, то марганец полностью остается в растворе, и в осадке гидроокисей лишь в редких случаях остаются следы марганца<sup>1</sup>.

В дальнейшем ходе анализа марганец осаждается частично (в незначительном количестве) с кальцием, в большей же части — вместе с магнием, и взвешивается в виде пирофосфата марганца  $Mn_2P_2O_7$ .

Это количество марганца определяют колориметрическим методом для того, чтобы внести поправку в вес осадка пирофосфата магния.

При большом содержании марганца осаждение алюминия, железа, титана и т. д. аммиаком, несмотря на 2—3-кратное переосаждение осадка, не дает положительных результатов в отношении отделения от марганца; некоторое количество последнего остается в осадке от аммиака. В этих случаях для осаждения алюминия, железа, титана и т. д. и отделения от марганца применяют пиридин (стр. 65) или бензоат аммония (стр. 70). Алюминий, железо, титан и т. д. могут быть полностью отделены от малых количеств марганца, если осаждение производить из кипящего раствора, содержащего значительное количество  $NH_4Cl$ , незначительным избытком аммиака, нагревая раствор не более 3 мин. и сразу фильтруя<sup>2</sup>. Однако утверждение авторов, что при соблюдении вышеуказанных условий и двукратном осаждении 0,2—0,3 г железа или алюминия могут быть отделены от более чем 1 г марганца, как показывает практика, не соответствует действительности.

<sup>1</sup> Марганец может быть осажден вместе с алюминием, железом, титаном и т. д. аммиаком в присутствии персульфата аммония, но к этому приему прибегают редко.

<sup>2</sup> В. Ф. Гиллебранд и Г. Э. Лендель. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., 1937, стр. 377.

Удаление марганца из раствора перед осаждением кальция и магния производят только при содержании его свыше 0,5%, прибегая к одному из методов, изложенных выше (см. стр. 104). Необходимо отметить, что ни один из этих методов не приводит к полному выделению марганца, и некоторое количество последнего часто все же остается в растворе. Его приходится определять колориметрически для внесения поправки в вес осадка пирофосфата магния.

Определение марганца в силикатных горных породах ввиду малых его количеств обычно производится колориметрическим методом. При содержании марганца 0,5—1% и выше его определяют весовым или объемным методом.

Из весовых методов наиболее точным является метод определения марганца в виде пирофосфата, но он требует предварительного отделения  $R_2O_3$  и щелочноземельных металлов, весьма длителен и потому применяется только в специальных случаях.

Значительно большей быстротой отличаются объемные методы определения, основанные на окислении марганца до его высшей валентности. Из них наибольшим распространением пользуются висмутатный метод, а также персульфатно-арсенитный и арсенитно-нитритный.

Кроме определения из отдельной навески марганец может быть определен также из навески, в которой определялась потеря от прокаливания, а также из навески для определения хрома и из навески для определения щелочных металлов (нерастворимый остаток, после выщелачивания спека горячей водой, разлагают азотной кислотой, выделяют однократно кремниевую кислоту и в полученном фильтрате определяют марганец колориметрическим методом).

Использование для определения марганца осадка  $MnS$  или  $MnO(OH)_2$ , выделенного из фильтрата перед осаждением кальция и магния, хотя иногда и практикуется, но при точных анализах не рекомендуется, особенно если марганец был выделен в виде  $MnO(OH)_2$ .

#### А. Колориметрические методы определения марганца

Колориметрический метод определения марганца основан на окислении марганца в азотнокислой, сернокислой или, что лучше, в сернофосфорнокислой<sup>1</sup> среде периодатом калия или

<sup>1</sup> В присутствии фосфорной кислоты получают более чистые окраски, так как исключается возможность образования  $MnO(OH)_2$ .

персульфатом аммония до марганцевой кислоты, интенсивность окраски которой сравнивают с окраской стандартного раствора марганца ( $\text{KMnO}_4$ ). В качестве окислителя применяют также висмутат натрия, но этот метод хуже, так как требует отфильтровывания избытка окислителя. Благодаря скорости выполнения и достаточной точности колориметрические методы определения марганца получили большое распространение в анализах горных пород и минералов. Уменьшая навеску пробы или увеличивая объем раствора, можно этими методами определять до 1 и даже 1,5% MnO.

Наибольшим распространением пользуется метод окисления марганца персульфатом аммония (в присутствии  $\text{AgNO}_3$ ), хотя в отношении окисления и устойчивости окраски он значительно уступает периодатному методу. Небольшие количества марганца могут быть определены также методом электрохимического окисления<sup>1</sup>.

*а) Окисление марганца персульфатом аммония в присутствии  $\text{AgNO}_3$*

Навеску анализируемой пробы в 0,5—1 г помещают в небольшую платиновую чашку или большой платиновый тигель, смачивают 2—3 каплями воды, приливают 1—2 мл серной кислоты и 7—10 мл 40%-ной фтористоводородной кислоты и выпаривают на не слишком горячей электрической плитке (с закрытой спиралью) до выделения паров серного ангидрида<sup>2</sup>. Если такой однократной обработкой порода полностью разложена не будет, приливают еще 1 мл серной кислоты, 5 мл фтористоводородной кислоты и повторяют выпаривание<sup>3</sup>.

Чтобы полностью удалить фтор, необходимо производить выпаривание до обильного выделения паров  $\text{SO}_3$ , а для большей уверенности рекомендуется добавить еще 2 мл разбавленной серной кислоты (1 : 1) и выпарить до удаления большей ее части.

К остатку приливают 10—15 мл разбавленной серной кислоты (1 : 5), нагревают для растворения солей и фильтруют, если это необходимо, через маленький фильтр, собирая фильтрат в мерную колбу на 100 мл. Остаток на фильтре промывают

<sup>1</sup> К. А. Ненадкевич. ДАН СССР, 1934, № 6, стр. 153.

<sup>2</sup> Если проба содержит органические вещества, то для удаления последних навеску предварительно прокалывают в течение нескольких минут при темнокрасном калении тигля.

<sup>3</sup> Разложение пробы может быть произведено также сплавлением с содой. Сплав выщелачивают водой и азотной кислотой, выпаривают для выделения кремнекислоты досуха; остаток смачивают азотной кислотой, приливают горячей воды, нагревают и фильтруют.

горячей водой с расчетом, чтобы объем фильтрата не превышал половины объема колбы. Затем в колбу прибавляют 1—2 мл фосфорной кислоты (для обесцвечивания окраски от железа), 10 мл 2%-ного раствора азотнокислого серебра<sup>1</sup>, 1—1,5 г кристаллического персульфата аммония и нагревают до 70—80° на электрической плитке до устойчивой, не усиливающейся более чистофиолетовой окраски от ионов  $MnO_4^-$ . Если окраска получается не совсем чистой, ее удается иногда исправить прибавлением крупинки муравьинонатриевой соли (нечистый тон окраски обуславливается наличием в растворе четырехвалентного марганца. Муравьинонатриевая соль восстанавливает его до двухвалентного, а персульфат аммония вновь окисляет до семивалентного марганца).

Уравнение реакции окисления марганца персульфатом аммония в марганцевую кислоту в присутствии азотнокислого серебра (как катализатора) см. стр. 163.

По достижении устойчивой, не усиливающейся более окраски раствор охлаждают, доводят водой до метки, перемешивают и сравнивают интенсивность его окраски с окраской стандартного раствора<sup>2</sup>. Если интенсивность окраски раствора значительна, его переводят в мерную колбу соответственно большего объема.

В качестве стандартного раствора марганца может быть использован имеющийся в лаборатории титрованный 0,05 н. или 0,1 н. раствор перманганата. Для этого в мерную колбу на 100 мл приливают 75 мл дистиллированной воды, 2 мл серной кислоты и 1 мл фосфорной кислоты. Затем приливают из бюретки по каплям 0,1 н. раствор перманганата до получения окраски, близкой по интенсивности к окраске исследуемого раствора. Приливают для обесцвечивания 2—3 капли перекиси водорода. Избыток последней разрушают кипячением. Охлаждают, прибавляют 10 мл 2%-ного раствора азотнокислого серебра, 1—1,5 г персульфата аммония и нагревают на электрической плитке при 70—80° до неусиливающейся более окраски. По охлаждении раствор доводят водой до метки и перемешивают. 1 мл 0,1 н. раствора  $KMnO_4$  отвечает 0,00142 г  $MnO$ , или 0,0011 г  $Mn$ .

<sup>1</sup> Если при этом появится муть (от присутствия хлора), раствор нагревают для свертывания осадка  $AgCl$  и фильтруют. Незначительное помутнение при нагревании исчезает. Помутнение может образоваться также и от выпадения  $AgF$ , которое при дальнейшем нагревании исчезает.

<sup>2</sup> Можно применить метод колориметрического титрования, т. е. к раствору «холостого» опыта, содержащему все кислоты в тех же количествах, какие были применены для анализа, прибавляют раствор  $KMnO_4$  до достижения равенства окрасок. Для вычислений можно пользоваться непосредственно титром раствора  $KMnO_4$ .

При слабых окрасках исследуемых растворов вышеуказанную обработку стандартного раствора можно опустить.

*б) Окисление марганца периодатом калия или натрия*

Периодат окисляет марганец лучше, чем персульфат. Получающаяся окраска (марганцевая кислота) при небольшом избытке периодата очень устойчива и не изменяется при стоянии в закрытой склянке в течение 3 мес. К раствору, полученному разложением навески горной породы фтористоводородной и серной кислотами, объемом около 50 мл, находящемуся в мерной колбе на 100 мл, прибавляют 3 мл серной кислоты, 1 мл фосфорной кислоты (85%-ной) и затем 0,2—0,4 г периодата калия ( $KJO_4$ ) или периодата натрия ( $NaJO_4$ )<sup>1</sup>. Раствор нагревают почти до кипения и выдерживают при этой температуре 5—10 мин., охлаждают, доводят водой до метки<sup>2</sup>, перемешивают и сравнивают в колориметре с окраской стандартного раствора марганца, приготовленного, как описано выше.

Для внесения поправки на окраску от хрома и никеля, в случае их присутствия, к стандартному раствору прибавляют приблизительно такие же количества этих элементов, какие содержатся в навеске исследуемой пробы.

## **Б. Объемные методы определения марганца (MnO)**

Из объемных методов определения марганца ниже дается описание: а) персульфатно-арсенитного, б) арсенитно-нитритного и с) висмутатного.

Персульфатно-арсенитный метод несколько уступает по точности арсенитно-нитритному и висмутатному методам. Наилучшим из них следует считать арсенитно-нитритный метод.

*а) Персульфатно-арсенитный метод*

Этот метод применяется при содержании марганца не более 1,5—2%.

Он основан на окислении марганца в горячем азотнокислом или серноокислом растворе персульфатом аммония, в присутствии азотнокислого серебра как катализатора, до семивалентного, т. е. до марганцевой кислоты.

<sup>1</sup> 1 г  $KJO_4$  окисляет около 0,1 г марганца.

<sup>2</sup> Если интенсивность окраски раствора значительна, его переводят в мерную колбу большей емкости.

Марганцевую кислоту оттитровывают раствором мышьяковистокислого натрия (арсенита натрия). Концом титрования считается исчезновение окраски перманганата.

Титрование протекает не по стехиометрическому уравнению (вследствие этого приходится пользоваться эмпирическим титром раствора арсенита натрия). Семивалентный марганец восстанавливается арсенитом натрия до двухвалентного не полностью; наряду с ним образуется трех- и четырехвалентный марганец, и средняя валентность восстановленного марганца выражается (приблизительно) числом 3,3. Вследствие этого конец титрования получается недостаточно отчетливым, так как раствор окрашивается промежуточными окислами марганца в желтый или буровато-зеленый цвет.

Прибавление в раствор фосфорной кислоты облегчает окисление марганца, так как, являясь стабилизатором для марганцевой кислоты, она предотвращает выпадение осадка  $MnO(OH)_2$  и позволяет производить окисление до 100 мг марганца. Однако титрование таких больших количеств марганца затруднительно из-за образования интенсивной буро-зеленой окраски, маскирующей конец реакции при визуальном его определении.

Присутствие в пробе небольших количеств хрома (1,5—2%) не мешает определению: хром окисляется персульфатом аммония до хромата, но последний не восстанавливается арсенитом.

Ванадий определению не мешает; кроме того, его (совместно с хромом) можно легко отделить от марганца сплавлением навески пробы с содой и выщелачиванием сплава водой с добавлением спирта. Ванадий и хром переходят при этом в раствор.

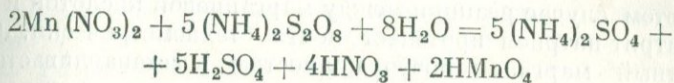
Навеску пробы в 0,3—1 г (в зависимости от содержания марганца) сплавляют с содой. Сплав разлагают разбавленной азотной кислотой и выделяют кремнекислоту однократным выпариванием. К фильтрату, объемом около 50 мл, приливают 5—10 мл азотной кислоты и, если необходимо, кипятят для удаления окислов азота. Приливают 5 мл фосфорной кислоты, 5 мл 1%-ного раствора азотнокислого серебра, 10 мл свежеприготовленного 10%-ного раствора персульфата аммония и нагревают почти до кипения. Нагретому раствору дают постоять 3—5 мин. Марганец окисляется при этом до марганцевой кислоты, и раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет.

Более продолжительное нагревание может привести к разрушению избытка персульфата аммония и к частичному разложению марганцевой кислоты, особенно в случае высокого содержания марганца, вследствие чего фиолетово-красная окраска раствора начинает принимать буроватый тон от выделения бурой двуокиси марганца. В этом случае в раствор приливают еще

несколько миллилитров азотнокислого серебра и нагревают некоторое время; если это не помогает, приливают 2—3 капли перекиси водорода. Кипятят для удаления избытка перекиси водорода, охлаждают, прибавляют персульфат аммония и снова нагревают до неусиливающейся более окраски (или же берут меньшую навеску для определения марганца).

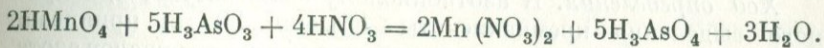
Присутствие в растворе фосфорной кислоты в значительной мере предупреждает разложение  $\text{HMnO}_4$ .

Реакция окисления марганца персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра может быть выражена следующим уравнением:



(в действительности реакция протекает сложнее).

После окисления марганца раствор быстро охлаждают и титруют раствором арсенита натрия до исчезновения окраски перманганата:



Титрование следует производить по возможности быстро, взбалтывая содержимое колбы, и только к концу титрования прибавлять арсенит натрия медленно. Последние капли приливают с интервалами в 8—10 сек.

Протитрованный раствор имеет желтую окраску; при сравнительно высоком содержании марганца окраска изменяется до коричневой, и тогда конечная точка титрования получается неотчетливой.

Введение хлорида натрия в раствор перед титрованием для связывания ионов серебра в  $\text{AgCl}$  излишне. Опасение, что в присутствии ионов серебра имеющийся в растворе персульфат аммония может при недостаточно быстром титровании обратно окислить некоторое количество восстановленного марганца, мало вероятно, поскольку титрование производится при температуре ниже  $25^\circ$ . В отсутствие хлорида натрия конечная точка титрования получается более отчетливой. Кроме того, в случае какой-либо неудачи при титровании оно может быть повторено после вторичного окисления.

Содержание марганца (в %) вычисляется по формуле

$$\text{MnO} = \frac{v \cdot T \cdot 100}{n}$$

где  $v$  — количество миллилитров раствора арсенита натрия, израсходованного на титрование;  $T$  — титр раствора арсенита натрия по  $MnO$  и  $n$  — навеска пробы.

### б) Арсенитно-нитритный метод

Арсенитно-нитритный метод, являющийся вариантом персульфатно-арсенитного, более точен, чем последний, и отличается от него тем, что титрование марганцевой кислоты производится не одним арсенитом натрия, а эквивалентной смесью арсенита натрия с нитритом натрия<sup>1</sup>.

В этом случае реакция между марганцевой кислотой и арсенит-нитрит-натрием протекает почти стехиометрически. Семивалентный марганец почти полностью восстанавливается до двухвалентного, и вследствие этого становится возможным пользоваться теоретическим титром восстановителя, установленным по титрованному раствору перманганата.

Конечная точка титрования получается отчетливой, и в отсутствии хрома раствор бесцветен.

*Ход определения.* К азотнокислому фильтрату от однократного выделения кремнекислоты объемом 50 мл приливают 5—10 мл азотной кислоты и кипятят для удаления окислов азота. Приливают 5 мл 85%-ной фосфорной кислоты, 5 мл 1%-ного раствора азотнокислого серебра, 10 мл свежеприготовленного 10%-ного раствора персульфата аммония и нагревают почти до кипения. Раствор выдерживают при этой температуре 2—3 мин., после чего колбу с содержимым быстро охлаждают, приливают 5 мл 0,1%-ного раствора хлорида натрия<sup>2</sup>, 10 мл серной кислоты (2 : 3) и титруют на холоду раствором арсенита-нитрита натрия при непрерывном взбалтывании содержимого колбы до исчезновения окраски от марганца. К концу титрования, когда окраска раствора станет бледнорозовой, скорость прибавления арсенита-нитрита натрия замедляют, приливая последние капли его с интервалами в 8—10 сек.

В присутствии хрома раствор остается окрашенным в желтый цвет. Для проверки в оттитрованный раствор рекомендует-

<sup>1</sup> E. Sandell, J. Kolthoff a. J. Lingane. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1935, 7, 256; 1936, 8, 73; И. М. Кольтгоф и Е. Б. Сенделл. Количественный анализ. Госхимиздат, М., 1948, стр. 740. У нас этот метод был изучен Б. А. Генерозовым, давшим ему высокую оценку (Зав. лаб., 1937, 6, № 12).

<sup>2</sup> При титровании без связывания ионов серебра ( $NaCl$ ) конечная точка титрования получается неотчетливой (появляется буроватое окрашивание).

ся прибавить 1 каплю 0,05 н. раствора перманганата. Появившееся розовое окрашивание в правильно оттитрованном растворе должно удерживаться в течение 2—3 мин.

### Приготовление реактивов

1. *Раствор азотнокислого серебра.* Приготавливают раствором 10 г азотнокислого серебра в 1 л воды. Раствор сохраняют в склянке из темного стекла.

2. *Раствор персульфата аммония.* Употребляют свежеприготовленный 10%-ный раствор, который сохраняется не более 2 дней; поэтому его следует готовить по мере надобности.

3. *Раствор арсенита натрия  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ .* 1,3 г  $\text{As}_2\text{O}_3$  растворяют при нагревании в 25 мл 20%-ного раствора чистого едкого натра, разбавляют водой до 200 мл и нейтрализуют серной кислотой (1 : 1) до слабокислой реакции (индикатор фенолфталеиновая бумага). Для нейтрализации кислоты прибавляют 1,5 г бикарбоната натрия, доводят раствор водой до 1 л и хорошо перемешивают.

Титр раствора арсенита натрия ( $T_{\text{MnO}}$ ) устанавливают по 0,5 н. раствору перманганата калия в условиях метода. Для этого в коническую колбу приливают 5—10 мл азотной кислоты и кипятят для удаления окислов азота. Разбавляют водой до 75—100 мл, приливают 5 мл фосфорной кислоты, 5 мл 1%-ного раствора азотнокислого серебра, 10 мл 10%-ного раствора персульфата аммония и кипятят около 1 мин. Охлаждают до комнатной температуры, приливают еще 50 мл воды и затем отмеренный объем (20 мл) 0,5 н. раствора перманганата, титр которого установлен по оксалату натрия. Перманганат оттитровывают раствором арсенита натрия до желтовато-зеленой окраски. К концу титрования последние капли арсенита натрия приливают с интервалами в 8—10 сек.

4. *Раствор арсенита-нитрита натрия.* 1,3 г  $\text{As}_2\text{O}_3$  растворяют в 25 мл 20%-ного раствора чистого едкого натра при помешивании и умеренном нагревании (или 2,5 г мышьяковистокислого натрия растворяют в воде). После полного растворения раствор разбавляют водой до 200 мл, нейтрализуют разбавленной серной кислотой (1 : 1) до слабокислой реакции, избыток серной кислоты нейтрализуют бикарбонатом натрия (по лакмусу), к полученному раствору прибавляют 0,85 г азотисто-кислого натрия  $\text{NaNO}_2$ , разбавляют водой до 1 л и хорошо перемешивают. Общая нормальность этого раствора  $\sim 0,05$  н.

Титр раствора арсенита-нитрита натрия устанавливают по 0,05 н. раствору перманганата калия. Для этого берут такое количество миллилитров перманганата, содержание марганца в котором было бы близким к содержанию его в исследуемой пробе.

### в) Висмутатный метод

Метод заключается в окислении марганца в азотнокислом или сернокислом растворе до марганцевой кислоты висмутатом натрия и последующем восстановлении его до двухвалентного раствором сульфата закиси железа или соли Мора, избыток которого оттитровывают перманганатом. Марганцевую кислоту можно также восстановить (протитровать) арсенитом натрия<sup>1</sup>.

Восстановление марганцевой кислоты сернокислой закисью железа или солью Мора дает более точные результаты и применяется в тех случаях, когда отсутствует хром или когда он предварительно был отделен от марганца (хромат также восстанавливается сернокислым закисным железом)<sup>2</sup>. В присутствии хрома для восстановления марганцевой кислоты пользуются более слабым восстановителем — арсенитом натрия, который не восстанавливает хромата.

Определению марганца висмутатным методом мешают ванадий и кобальт. Сернокислой закисью железа ванадий восстанавливается, а при титровании перманганатом при комнатной температуре медленно окисляется, вследствие чего конец титрования получается неотчетливым. Ванадий (так же как и хром) может быть отделен от марганца сплавлением с содой и выщелачиванием сплава водой.

Кобальт окисляется висмутатом до соединения неопределенного состава, которое реагирует с сернокислым закисным железом и с марганцевой кислотой. Устранить влияние кобальта невозможно. Определение марганца в присутствии кобальта производится по персульфатно-арсенитному методу.

Присутствие церия вызывает повышенные результаты для марганца. Церий окисляется висмутатом до четырехвалентного и затем восстанавливается сульфатом закиси железа до трехвалентного, который не окисляется перманганатом. Это затруднение может быть устранено заменой сульфата закиси железа арсенитом натрия, не восстанавливающим четырехвалентного церия.

<sup>1</sup> Применяют при содержании хрома свыше 0,05%.

<sup>2</sup> Следует иметь в виду, что хром может быть окислен частично висмутатом натрия и образующейся марганцевой кислотой. Однако если содержание хрома не велико (не выше 1,5—2%) и вышеуказанная операция анализа проводится быстро и на холоду, этой ошибкой можно пренебречь.

Присутствие небольших количеств фосфорной (и хлорной) кислоты не мешает определению. Соляная, фтористоводородная и азотистая кислоты должны отсутствовать.

При окислении марганца висмутатом натрия необходимо придерживаться следующих условий:

1) концентрация марганца не должна превышать 0,10 г в 100 мл раствора; лучше, чтобы она была не выше 0,05 г в 100 мл;

2) в 100 мл раствора должно быть не менее 10 мл, но предпочтительнее около 20 мл азотной кислоты или от 5 до 10 мл серной кислоты;

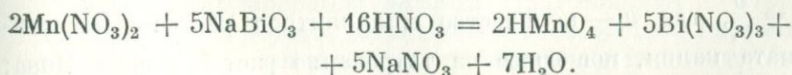
3) для окисления 0,1 г марганца необходимо около 2,5 г висмутата натрия.

*Ход определения.* Навеску пробы в 0,5—1 г сплавляют с содой; сплав выщелачивают водой и азотной кислотой и выпаривают для выделения кремнекислоты на водяной бане досуха. Сухой остаток смачивают азотной кислотой, приливают горячей воды, нагревают для растворения солей и фильтруют.

Если в пробе содержится хром или ванадий, сплав выщелачивают водой с добавлением нескольких капель спирта и фильтруют, при этом хром и ванадий переходят в раствор. Нерастворимый остаток растворяют в разбавленной азотной кислоте и выделяют кремнекислоту, как указано выше.

К слабо азотнокислому фильтрату объемом 100 мл приливают в количестве  $\frac{1}{4}$  части его объема концентрированную азотную кислоту и кипятят для удаления окислов азота в течение 3—5 мин. После охлаждения прибавляют 0,5 г висмутата натрия и нагревают в течение нескольких минут до исчезновения малинового окрашивания, сопровождающегося иногда осаждением двуокиси марганца. Затем прибавляют 0,2—0,3 г железного купороса для просветления раствора и кипятят до удаления окислов азота. Охлаждают до 15°, прибавляют порциями избыток висмутата натрия (часть висмутата натрия должна остаться нерастворенной) и содержимое колбы сильно встряхивают в течение 1—2 мин.

Марганец окисляется при этом до марганцевой кислоты и раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет. Реакция окисления марганца висмутатом натрия до марганцевой кислоты выражается следующим уравнением:

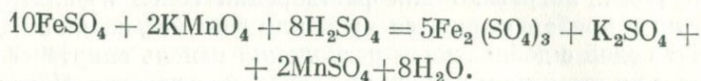


Раствор разбавляют до 200 мл 3% (по объему)  $\text{HNO}_3$  и, когда осадок висмутата натрия осядет на дно, фильтруют

(декантируют) через стеклянный тигель с пористым дном или через слой асбеста и стеклянной ваты, вложенный в обыкновенную воронку. Осадок в колбе и на фильтре промывают 3—4 раза холодной 3%-ной азотной кислотой, не содержащей окислов азота. К фильтрату приливают 3 мл 85%-ной фосфорной кислоты и затем медленно (из бюретки) при осторожном взбалтывании титрованный раствор соли Мора до полного исчезновения окраски от перманганата и сверх того еще небольшой избыток его, примерно 10 мл.

Избыток раствора соли Мора, не вступивший в реакцию, оттитровывают обратно перманганатом калия (0,1 или 0,05 н.) до появления слабозеленой окраски, не исчезающей в течение 25—30 сек. Одновременно проводят холостой опыт.

Реакция восстановления марганцевой кислоты сульфатом закиси железа и окисления избытка его перманганатом калия выражается следующим уравнением:



Содержание марганца (MnO) (в %) вычисляется по формуле

$$\text{MnO} = \frac{[(v \cdot C) - v_1] T \cdot 100}{d},$$

где  $v$  — количество миллилитров раствора соли Мора, прилитое для восстановления марганцевой кислоты;  $v_1$  — количество миллилитров раствора перманганата калия, пошедшее на оттитрование избытка соли Мора;  $C$  — коэффициент соотношения между растворами перманганата калия и соли Мора (см. ниже);  $T$  — титр раствора перманганата калия по MnO;  $d$  — навеска пробы.

Соотношение между растворами перманганата калия и соли Мора находят следующим путем. В коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают из бюретки 25 мл раствора соли Мора, приливают 50 мл холодной прокипяченной дистиллированной воды и титруют перманганатом калия до появления устойчивой слабозеленой окраски. Коэффициент  $C$  вычисляют по формуле:

$$C = \frac{v}{v_1},$$

где  $v$  — количество миллилитров раствора перманганата калия, пошедшее на титрование раствора соли Мора;  $v_1$  — количество миллилитров (25 мл) раствора соли Мора.

Для контроля титруют 2—3 пробы и берут среднее значение.

Коэффициент  $C$  устанавливается перед титрованием исследуемого раствора или после него.

*Пример.* Для установления коэффициента  $C$  было взято 25 мл раствора соли Мора. На титрование этого количества раствора соли Мора пошло 20 мл раствора перманганата калия, следовательно,  $C = \frac{v}{v_1} = \frac{20}{25} = 0,80$ , т. е. 1 мл раствора соли Мора соответствует 0,80 мл раствора перманганата калия.

Пусть для восстановления марганцевой кислоты прилито 30 мл раствора соли Мора, что соответствует  $30 \cdot 0,80 = 24$  мл перманганата калия.

На оттитрование избытка раствора соли Мора израсходовано 9 мл раствора перманганата калия, следовательно, на реакцию пошло  $24 - 9 = 15$  мл раствора перманганата калия.

### Приготовление реактивов

1. *Висмутат натрия.* Употребляют реактив, по содержанию активного кислорода соответствующий не меньше 70—75%  $\text{NaBiO}_3$ . Марганец и хлориды должны отсутствовать. Окислительная способность висмутата натрия определяется следующим образом.

В коническую колбу отвешивают 0,7 г висмутата натрия и приливают 25 мл приблизительно 0,2 н. кислого раствора серноокислой закиси железа (готовится растворением 7 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в 90 мл свежeproкипяченной и охлажденной воды и прибавлением концентрированной серной кислоты до объема 100 мл) Колбу закрывают и часто взбалтывают в течение получаса. Избыток серноокислой закиси железа титруют 0,1 н. раствором перманганата калия. Параллельно титруют 25 мл раствора серноокислой закиси железа. Разницу обоих титрований умножают на титр раствора перманганата калия, перечисленный на  $\text{NaBiO}_3$ ; 1 мл 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  соответствует 0,014 г  $\text{NaBiO}_3$ .

2. *0,1 н. раствор серноокислой закиси железа (или соли Мора)* См. стр. 175.

3. *0,1 н. раствор перманганата калия.* См. стр. 84. Титр раствора устанавливают по оксалату натрия.

4. *Раствор арсенита натрия.* Приготавливают по стр. 165. Титр раствора арсенита натрия устанавливают по 0,1 н. раствору перманганата калия или по материалу с известным содержанием марганца, титруя в условиях метода.

### 23. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

Определение в силикатных породах хрома ввиду небольшого его содержания производится почти исключительно колориметрическим методом из отдельной навески в 1—2 г.

Иногда определение хрома производят также из прокаленного осадка окислов алюминия, железа, титана и т. д. после сплавления его с содой и выщелачивания полученного сплава водой. Большие количества хрома определяют объемным методом.

Хром может быть определен также потенциометрически (титрованием серноокислой закисью железа).

Определение хрома может быть выполнено одновременно с определением некоторых других элементов. Так, например, из одной навески можно определить хром и марганец; хром и ванадий; барий, цирконий, сумму редких земель, общую серу и хром.

В общем ходе анализа силикатов хром восстанавливается при выделении кремнекислоты (выпаривании с соляной кислотой) до трехвалентного и затем осаждается аммиаком в виде  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  вместе с алюминием, железом, титаном и т. д.<sup>1</sup> В присутствии избытка аммиака гидрат окиси хрома несколько растворим.

Если количество хрома в силикатной породе превышает обычное его содержание (до 0,5%), он при выделении кремнекислоты восстанавливается неполностью, и тогда при осаждении аммиаком эта оставшаяся часть невосстановленного (шестивалентного) хрома остается в растворе и не осаждается ни с кальцием, ни с магнием.

Чтобы осадить хром полностью с алюминием, железом, титаном и т. д., его восстанавливают в кислом растворе (перед осаждением аммиаком) перекисью водорода<sup>2</sup> или кипячением с несколькими миллилитрами спирта.

Для осаждения алюминия, железа, титана и т. д. без хрома применяют окисление хрома до шестивалентного персульфатом аммония. Окисление хрома производится в кислом растворе перед осаждением аммиаком.

В случае значительного содержания хрома для полного его отделения требуется 2—3-кратное переосаждение осадка.

<sup>1</sup> Присутствие хрома вызывает завышенные результаты для алюминия, так как  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при прокаливании частично окисляется с образованием  $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$ .

<sup>2</sup> В щелочном растворе перекись водорода окисляет трехвалентный хром до шестивалентного.

Железо, титан, цирконий и ванадий могут быть отделены от хрома посредством осаждения купфероном.

Алюминий, титан, цирконий, ванадий, уран, фосфор и мышьяк могут быть отделены от хрома электролизом с ртутным катодом.

### А. Колориметрический метод определения хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

Навеску породы от 1 до 3 г в зависимости от содержания хрома сплавляют в платиновом тигле с 6-кратным количеством соды и несколькими кристалликами селитры. Сплав по охлаждению выщелачивают горячей водой. Если водная вытяжка окрашена марганатом в зеленый цвет, приливают для его восстановления несколько капель спирта, нагревают и фильтруют в мерную колбу на 100 мл через фильтр, предварительно промытый горячим 10%-ным раствором соды. Осадок промывают горячим 1%-ным раствором соды.

Фильтрат в мерной колбе доводят до метки водой, перемешивают и желтую окраску раствора сравнивают в колориметре с окраской стандартного раствора хромата. Если окраска водной вытяжки очень слаба, раствор выпаривают до меньшего объема.

Стандартный раствор хрома готовят растворением 0,2553 г химически чистого хромовокислого калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  или 0,1935 г перекристаллизованного бихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в 1 л воды, подщелоченной содой. 1 мл такого раствора содержит 0,0001 г  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

### Б. Объемный метод определения хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

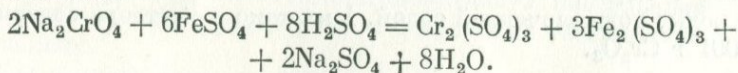
Объемный метод определения хрома основан на восстановлении шестивалентного хрома до трехвалентного титрованным раствором сульфата закиси железа, избыток которого оттитровывают перманганатом калия. По количеству соли Мора, пошедшему на восстановление  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , находят соответствующее ему количество  $\text{KMnO}_4$ , а следовательно, и количество  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в навеске пробы.

Предварительное окисление хрома до шестивалентного производится сплавлением навески с содой и селитрой или с перекисью натрия. Окисление же хрома в растворе обычно производится персульфатом аммония или калия в присутствии азотнокислого серебра.

Навеску пробы в 0,5—1 г сплавляют в никелевом, серебряном или железном<sup>1</sup> тигле с 4—8 г перекиси натрия<sup>2</sup>. О сплавлении с перекисью натрия см. стр. 35. Сплавление производят на горелке или в электрическом муфеле при постепенном повышении температуры до темнокрасного каления тигля (600—700°), после чего сплавление продолжают еще 10—15 мин.

Если сплавление производится в муфеле и в железном тигле, последний ставят на железный лист с загнутыми вверх краями, чтобы в случае проплавления тигля не испортить керамику муфеля. По окончании сплавления и охлаждении тигля его помещают в фарфоровый или стеклянный стакан емкостью 400—500 мл, заливают 150 мл горячей воды и немедленно накрывают часовым стеклом.

Когда бурная реакция прекратится, вынимают тигель из стакана, ополаскивают его горячей водой и кипятят раствор в течение нескольких минут (3—5) для разложения перекиси водорода. Фильтруют<sup>3</sup>. Осадок промывают горячей водой. Фильтрат разбавляют водой до 200—250 мл, подкисляют до слабокислой реакции серной кислотой, приливают еще 20 мл серной кислоты (1 : 2) и затем 0,1 н. раствор сульфата закиси железа (из бюретки) до перехода желтой окраски шестивалентного хрома в изумрудно-зеленую трехвалентного хрома и, сверх того, еще небольшой избыток (до 10 мл). Восстановление хрома обычно производят раствором соли Мора. Восстановление хромата натрия сульфатом закиси железа выражается следующим уравнением:



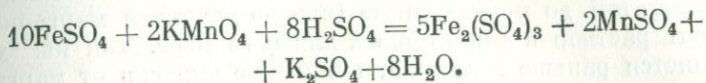
<sup>1</sup> Перед употреблением железный тигель следует проверить на содержание хрома посредством сплавления в нем перекиси натрия.

<sup>2</sup> Сплавление с перекисью натрия можно заменить спеканием со смесью Роте (2 ч. соды и 1 ч. окиси магнез). Навеску пробы в 0,5 г смешивают в небольшой фарфоровой чашке с 3—4 г смеси Роте, переносят в фарфоровый тигель и спекают при 800—900° в течение 2—3 час. Спек по охлаждении обрабатывают горячей водой, приливают для восстановления манганата несколько капель спирта и нагревают 5—10 мин. Фильтруют, остаток промывают горячей водой. В остатке могут быть определены железо и марганец.

<sup>3</sup> При фильтровании щелочной вытяжки через бумажный фильтр из него извлекаются растворимые органические вещества, которые затем окисляются перманганатом. Вследствие этого для хрома получаются несколько заниженные результаты. Этого можно избежать фильтрованием через очищенный асбест.

Если в дальнейшем следует еще окисление хрома персульфатом, то перешедшие в раствор органические вещества разрушаются при кипячении с персульфатом.

Избыток раствора сульфата закиси железа оттитровывают 0,1 н. раствором перманганата калия до появления розового окрашивания (фиолетового оттенка), удерживающегося в течение 1 мин.



Ванадий, никель, кобальт, молибден, вольфрам, мышьяк и уран не мешают определению. Для вычисления содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  предварительно устанавливают соотношение между растворами перманганата калия и соли Мора.

В коническую колбу емкостью 200 мл наливают из бюретки 25 мл раствора соли Мора и титруют на холоду раствором перманганата до появления слабозеленого окрашивания, устойчивого в течение 1—2 мин.

Соотношение ( $C$ ) определяется по формуле  $C = \frac{v}{v_1}$ , где  $v$  — количество миллилитров раствора  $\text{KMnO}_4$ , израсходованное на титрование 25 мл раствора соли Мора;  $v_1$  — количество миллилитров раствора соли Мора, взятое для установления соотношения (25 мл).

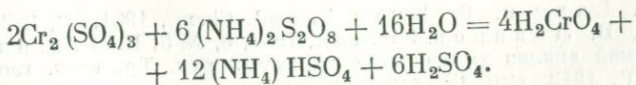
Обычно титруют 2—3 пробы и берут среднее значение. Вследствие окисления  $\text{Fe}^{\text{II}}$  кислородом воздуха соотношение необходимо устанавливать перед самым титрованием пробы или после него.

Содержание хрома (в %) вычисляют по формуле:

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 = \frac{T_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot (A \cdot C - B) \cdot 100}{n},$$

где  $T_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$  — титр раствора  $\text{KMnO}_4$ , выраженный в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $A$  — количество миллилитров раствора соли Мора, прилитое в исследуемый раствор;  $C$  — соотношение между растворами  $\text{KMnO}_4$  и соли Мора;  $B$  — количество миллилитров раствора  $\text{KMnO}_4$ , израсходованное на титрование избытка соли Мора;  $n$  — навеска (1 мл 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  отвечает 0,25294 г  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

При более точном определении хрома, чтобы быть уверенным в полном окислении хрома, его окисляют перед титрованием надсернистым аммонием (персульфатом) в присутствии азотнокислого серебра как катализатора



Для этого к кислому раствору приливают 3—5 мл 0,5%-ного  $\text{AgNO}_3$ , 3—5 г персульфата и кипятят в течение 10 мин. для окисления хрома и разрушения избытка персульфата.

Если в пробе присутствует марганец, он также окислится персульфатом до перманганата (или до двуокиси марганца) и окрасит раствор в характерный для него цвет. Так как хром окисляется раньше марганца, появление окраски от марганца служит указанием на полное окисление хрома.

Для уничтожения окраски перманганата (для восстановления марганца) к раствору после разрушения персульфата приливают по каплям соляную кислоту (1 : 1) и кипятят 10 мин. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры, приливают избыток титрованного раствора соли Мора и избыток последнего оттитровывают перманганатом до появления слабо-розового окрашивания.

Если определение марганца входит в задачу анализа, он может быть определен одновременно с хромом из одной навески.

#### 24. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА И ХРОМА ИЗ ОДНОЙ НАВЕСКИ

Определение марганца и хрома из одной навески производится по методу Ланга и Курца<sup>1</sup>, несколько измененному Лазаревым<sup>2</sup>.

Навеску силиката в 1—2 г разлагают в платиновом тигле или небольшой платиновой чашке фтористоводородной и серной кислотами. Выпаривают до удаления избытка серной кислоты. Остаток сплавляют с пиросульфатом калия. Охлажденный сплав растворяют при слабом нагревании в 70—80 мл 10%-ной серной кислоты. Раствор переводят в коническую колбу емкостью 500 мл, разбавляют водой до 200—250 мл, приливают 5 мл ортофосфорной кислоты, 5 мл 0,1%-ного раствора азотно-кислого серебра и 1—2 г персульфата аммония. Раствор нагревают до кипения и кипятят в течение 10 мин. для разрушения избытка персульфата.

По охлаждении приливают избыток титрованного раствора соли Мора (из бюретки) и оттитровывают избыток последнего 0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$ , определяя при этом  $\text{MnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Затем к раствору вновь прибавляют 1—2 г персульфата аммония, нагревают до кипения и кипятят в течение 10 мин.

<sup>1</sup> R. Lang u. F. Kurz. Z. anal. Chem., 1931, 86, 288—303.

<sup>2</sup> Н. В. Лазарев. Зав. лаб., 1937, 6, № 5; Н. В. Лазарев. Химический анализ халиловских железных руд. Тр. инст. геол. наук АН СССР, 1942, вып. 67, стр. 459.

Приливают для разрушения марганцевой кислоты 3—4 мл соляной кислоты (1 : 1) и кипятят для удаления хлора еще 10 мин. Охлаждают до комнатной температуры, приливают раствор соли Мора и оттитровывают избыток последнего 0,1 н. раствором перманганата, определяя при этом  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Разность между количествами миллилитров перманганата первого и второго титрования представляет количество миллилитров раствора  $\text{KMnO}_4$ , эквивалентное содержанию  $\text{MnO}$  в анализируемой пробе.

### Приготовление реактивов

1. 0,1 н. раствор соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . 39,5 г соли Мора растворяют в 500 мл холодной прокипяченной дистиллированной воды и 50 мл концентрированной серной кислоты и доводят водой до 1 л.

Установление титра раствора соли Мора производится перед его употреблением и сводится к нахождению соотношения между растворами перманганата и соли Мора.

2. 0,1 н. раствор  $\text{KMnO}_4$  — см. стр. 84.

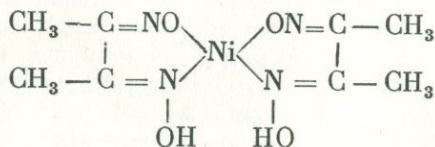
25. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ (NiO)

В общем ходе анализа горных пород присутствие небольших количеств никеля не создает затруднений. При двукратном переосаждении осадков от аммиака, кальция и магния, никель проходит через весь анализ незамеченным. Если присутствуют значительные количества никеля, осаждение алюминия, железа, титана и т. д. должно быть произведено пиридином или бензоатом аммония.

Определение никеля производится из отдельной навески по методу Чугаева — Брунка осаждением диметилглиоксимом  $C_4H_8N_2O_2$ . Указанный метод достаточно точен и применим как при большом, так и малом содержании никеля.

Сущность метода заключается в осаждении никеля в виде диметилглиоксима никеля (кристаллического карминово-красного осадка), который отфильтровывают, высушивают при  $110-120^\circ$  и взвешивают.

Структурно формулу диметилглиоксима никеля можно представить в следующем виде:



Осаждение никеля производится прибавлением реактива к слабокислому раствору, который затем нейтрализуется аммиаком до слабого запаха.

Присутствие в растворе металлов, осаждаемых аммиаком, не вызывает затруднений, поскольку они могут быть удержаны в растворе прибавлением винной или лимонной кислоты, образующей с ними растворимые комплексные соединения.

Присутствие больших количеств кобальта, меди или цинка замедляет осаждение никеля, так как указанные элементы реагируют с диметилглиоксимом, образуя растворимые комплексные соединения. В этих случаях для осаждения никеля требуется больший избыток диметилглиоксима и более продолжительное стояние раствора после осаждения.

В присутствии больших количеств кобальта, марганца или цинка результаты получаются более удовлетворительные, если к слабокислому раствору прибавить вместо аммиака избыток ацетата натрия в 1—2 г.

Минералы и силикатные породы, содержащие никель, могут быть разложены более или менее полно азотной или соляной кислотой.

*Ход определения.* Навеску пробы в 1—2 г помещают в стакан, приливают 10—15 мл концентрированной соляной кислоты (или 10 мл HCl и 5 мл HNO<sub>3</sub>) и, накрыв стакан часовым стеклом, нагревают на электрической плитке в течение 10—15 мин. Затем часовое стекло удаляют и содержимое стакана выпаривают досуха.

Сухой остаток смачивают 5 мл соляной кислоты, нагревают 2—3 мин., приливают горячей воды и фильтруют. Остаток на фильтре промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. В случае неполного разложения пробы нерастворимый остаток прокаливают, обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами, остаток сплавляют с пиросульфатом калия, сплав растворяют и раствор присоединяют к первоначальному фильтрату.

Навеска пробы может быть разложена также фтористоводородной и серной кислотами.

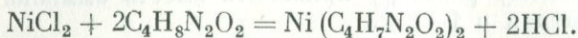
К полученному фильтрату<sup>1</sup> объемом 200—250 мл приливают, в зависимости от количества присутствующих металлов аммиачной группы, 5—25 мл 10%-ного раствора винной или лимонной кислоты и затем аммиак до слабощелочной реакции (в присутствии магния лучше употреблять лимонную кислоту).

Если раствор от прибавления аммиака помутнеет или если выделится осадок, значит винной (лимонной) кислоты было прибавлено недостаточно; в этом случае образовавшуюся муть или осадок растворяют в нескольких каплях крепкой соляной кислоты, прибавляют еще 5—10 мл винной (лимонной) кислоты и затем аммиак до слабощелочной реакции.

Раствор подкисляют 1—2 мл соляной кислоты, нагревают почти до кипения (70—80°) и приливают при помешивании

<sup>1</sup> Если присутствуют металлы IV и V группы, их следует отделить сероводородом. Для этого в горячий раствор объемом 100—150 мл пропускают ток сероводорода до тех пор, пока раствор не охладится. Выделившийся осадок отфильтровывают. Фильтрат кипятят для удаления сероводорода. Так как двухвалентное железо реагирует с диметилглиоксимом с образованием в аммиачном растворе растворимого, окрашенного в темно-красный цвет соединения, его окисляют перекисью водорода или бромной водой. Избыток окислителя удаляют кипячением.

избыток 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима<sup>1</sup> (2 ч. диметилглиоксима на 1 ч. никеля)



затем добавляют по каплям при помешивании аммиак до слабощелочной реакции. Большого избытка аммиака следует избегать, так как осадок диметилглиоксима никеля в нем несколько растворим.

Применять большой избыток диметилглиоксима также не следует, так как он, вследствие своей плохой растворимости в воде, может частично выпасть в виде белых кристаллов и тем самым увеличить вес осадка, а также и потому, что осадок несколько растворим в растворах, содержащих более 50% спирта по объему.

При осаждении на холоду, а также при прибавлении диметилглиоксима к слабоаммиачному раствору образуется объемистый плохо фильтрующийся осадок.

Раствор проверяют на полноту осаждения прибавлением еще 3—5 мл диметилглиоксима, после чего оставляют стоять в теплом месте (лучше всего на сушильном шкафу) в течение 1—1,5 часа. При очень малом количестве никеля осадок выделяется иногда только после тщательного перемешивания раствора и более продолжительного времени стояния (в течение ночи).

Фильтруют через высушенный при 110—120° и взвешенный тигель с пористым дном № 3 при слабом отсасывании или, не прибегая к отсасыванию, через тигель с пористым дном № 2 или № 1. Осадок промывают горячей водой<sup>2</sup>, высушивают в сушильном шкафу при 110—120° в течение 1 часа, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Высушивание повторяют до постоянного веса. Переводный коэффициент на NiO — 0,2586, на Ni — 0,2031. Удаление осадка из тигля производится растворением в горячей 10%-ной соляной кислоте.

В присутствии больших количеств железа, алюминия и марганца осадок диметилглиоксима никеля необходимо переосадить. В этом случае его отфильтровывают через обычный бумажный фильтр, промывают 1—2 раза горячей водой и растворяют на фильтре 10%-ной горячей соляной кислотой.

<sup>1</sup> Можно применять также 1%-ный раствор диметилглиоксима в 10%-ном растворе аммиака. 10 мл 1%-ного раствора диметилглиоксима осаждают около 0,02 г никеля. Раствор должен быть свежеприготовленным.

<sup>2</sup> Рекомендуется проверить фильтрат на полноту осаждения.

Фильтр промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. К полученному раствору прибавляют 0,1—0,2 г винной (лимонной) кислоты, нагревают почти до кипения, приливают 5—10 мл 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима и затем аммиак, как указано выше. Осадок отфильтровывают через тигель с пористым дном, промывают горячей водой, высушивают при 110—120° и взвешивают.

Осадок может быть взвешен не только как  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ , но и в виде  $\text{NiO}$ . Для этого осадок диметилглиоксима никеля отфильтровывают через беззольный бумажный фильтр, промывают горячей водой и, завернув плотно в фильтр, осторожно обугливают в фарфоровом тигле, не допуская воспламенения фильтра. Наконец, его прокалывают при температуре около 800° и взвешивают в виде  $\text{NiO}$ .

Взвешивание осадка в виде  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$  более точно.

**Примечания.** 1. При осаждении никеля в присутствии большого количества железа из очень горячего раствора последний нередко окрашивается в густой темнокрасный цвет вследствие частичного восстановления трехвалентного железа винной кислотой. Аналогичное действие оказывают и солнечные лучи.

2. Трехвалентное железо и кобальт каждый отдельно не образуют с диметилглиоксимом нерастворимых соединений в аммиачном растворе, содержащем виннокислую соль, но при одновременном присутствии дают красно-бурый осадок комплексного соединения железа, кобальта и диметилглиоксима<sup>1</sup>.

## §26. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА (СоО)

Для определения кобальта предложено большое число методов, но многие из них или недостаточно удовлетворительны или сложны по выполнению.

Наиболее распространены калиево-нитритный метод осаждения кобальта,  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтоловый и электролитический, требующие предварительного отделения большинства присутствующих элементов. Все эти методы имеют весовое окончание.

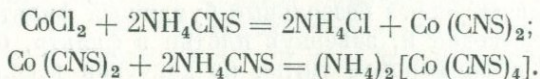
Объемные методы определения кобальта также предусматривают предварительное его выделение, но они дают менее удовлетворительные результаты и потому применяются редко.

При тех относительно небольших количествах кобальта, которые обычно содержатся в силикатных породах (а также в железных рудах), его определяют почти исключительно колориметрическим методом, избегая предварительного отделения мешающих элементов.

<sup>1</sup> Ф. Файгль. Капельный анализ. Госхимтехиздат, М., 1933, стр. 165, 167.

Из колориметрических методов определения кобальта наиболее распространенным является пирофосфатно-родановый. Этот метод несложен по выполнению, отличается быстротой и в то же время достаточно точен, благодаря чему может быть с успехом применен при массовых определениях в условиях полевых лабораторий.

Метод основан на том, что в нейтральной или слабокислой среде кобальт реагирует с роданидами по следующим уравнениям:



Образующееся в результате комплексное соединение извлекается из водных растворов органическими растворителями (эфир, амиловый спирт, ацетон). Это комплексное соединение, переходя в недиссоциированное состояние, окрашивает раствор в интенсивно-голубой цвет.

Железо и медь мешают определению кобальта. Влияние железа, дающего с роданистыми солями в кислом растворе кроваво-красное окрашивание  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ , устраняется прибавлением к раствору пирофосфата натрия, который связывает железо в бесцветное комплексное соединение. Влияние двухвалентной меди устраняется прибавлением в раствор нескольких капель сернистокислого натрия, который восстанавливает двухвалентную медь до одновалентной, образующей с роданидами белый осадок роданистой меди  $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ . Присутствие небольших количеств никеля не мешает определению кобальта.

*Ход анализа.* Навеску тонкоизмельченной пробы от 0,2 до 2,0 г, в зависимости от содержания кобальта, помещают в стакан емкостью 100—150 мл, приливают 10—15 мл концентрированной соляной кислоты, несколько капель перекиси водорода и, прикрыв стакан часовым стеклом, нагревают на электрической плитке в течение 10—15 мин. Затем часовое стекло удаляют и содержимое стакана выпаривают досуха<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Если проба не разлагается соляной кислотой и нерастворимый остаток содержит кобальт, его отфильтровывают, промывают водой, переносят в платиновый тигель, озоляют, прокалывают при невысокой температуре, разлагают фтористоводородной и азотной кислотами и выпаривают досуха. К сухому остатку приливают несколько капель соляной кислоты, затем немного воды, нагревают для растворения и присоединяют к солянокислому раствору.

Разложение фтористоводородной и азотной кислотой может быть применено и непосредственно к навеске пробы. Навеску пробы можно разложить также сплавлением с углекислым натрием.

Сухой остаток смачивают 1—2 мл соляной кислоты, приливают 5 мл воды и нагревают для растворения солей. По охлаждении, не отфильтровывая нерастворимого остатка (силикаты, кремневая кислота), раствор при помешивании нейтрализуют по каплям аммиаком до выпадения гидроксида железа, которую растворяют прибавлением 1—2 капель соляной кислоты (1 : 1).

В полученный слабокислый раствор вносят 0,1 г роданистого аммония, отчего раствор окрашивается в кроваво-красный цвет, и затем при непрерывном помешивании приливают из бюретки 8—10%-ный раствор пирофосфата натрия до исчезновения окраски от роданового железа<sup>1</sup>. При этом раствор становится молочно-белым, а в присутствии никеля зеленоватым. Если окраска раствора окажется буровой, не исчезающей от дальнейшего прибавления пирофосфата натрия, это указывает на присутствие меди; в этом случае прибавляют по каплям при помешивании 20—25%-ный раствор сернистоокислого натрия  $\text{NaHSO}_3$  до неизменяющейся, более светлой окраски<sup>2</sup>. Количество вводимого пирофосфата натрия должно быть строго ограниченным, так как избыток его увлекает кобальт частично (а иногда и полностью) в осадок.

Согласно исследованиям Звенигородской<sup>3</sup>, «наиболее благоприятные условия создаются при введении около 8—9 весовых частей пирофосфата на 1 весовую часть железа. В этом случае железо полностью связывается, и в то же время реакция кобальта с роданидами протекает вполне нормально».

Практически это осуществляется следующим образом. Так как при содержании в растворе около 0,1—0,2 г роданида исчезновение родановой реакции происходит в тот момент, когда количество введенного пирофосфата в 5—6 раз превышает содержание железа, то после этого момента в раствор прибавляют 5 г роданида, т. е. все количество, необходимое для реакции с кобальтом, и затем еще половинное количество введенного ранее пирофосфата, чтобы получить в конечном счете 8—9-кратное количество пирофосфата по отношению к железу. Этого количества пирофосфата достаточно также и для одновременного

<sup>1</sup> При отсутствии или очень малом содержании в пробе железа рекомендуется для более резкого проявления родановой реакции добавить к раствору небольшое количество (несколько кристалликов) соли окисного железа, например хлорного железа.

<sup>2</sup> Избытка сульфита следует избегать, так как он ослабляет интенсивность окраски комплексного соединения кобальта.

<sup>3</sup> В. М. Звенигородская. Зав. лаб., 1938, 7, № 12; 1945, 11, № 11—12; В. М. Звенигородская. Методы определения кобальта и марганца. Госгеолиздат, М., 1946.

осаждения небольших количеств никеля в виде пирофосфата никеля (осадок бледнозеленого цвета), который устойчив только в условиях очень слабокислой среды (рН не ниже 7). Переход границы нейтральной реакции (на лакмус) может вызвать образование растворимых комплексов никеля, придающих раствору зеленоватый оттенок.

Убедившись, что раствор имеет очень слабокислую реакцию, его вместе с осадком переносят в цилиндр для колориметрирования с меткой на 50 мл и на 100 мл (диаметр цилиндра около 25 мм). стакан ополаскивают водой и объем раствора в цилиндре доводят водой до метки 50 мл. Затем в цилиндр приливают 50 мл ацетона, перемешивают, дают осадку отстояться, после чего сравнивают интенсивность окраски раствора с окрасками стандартных растворов, находящихся в точно таких же цилиндрах. Сравнение производится в отраженном свете, на фоне белой бумаги.

Если после отстаивания осадка раствор обнаружит не чисто голубой тон, его исправляют прибавлением 1—2 капель аммиака (1 : 1). В 100 мл раствора не должно быть сверх нейтральной реакции более 1—2 избыточных капель аммиака (1 : 1).

Следует иметь в виду, что если в пробе присутствуют органические вещества, то последние, извлекаясь ацетоном, вызывают желтое, грязнозеленое или бурое окрашивание, не изменяющееся от прибавления аммиака. В этом случае необходимо навеску пробы перед разложением умеренно прокалить.

Содержание кобальта вычисляется просто. Допустим, навеска пробы равна 1 г. Окраска испытуемого раствора по интенсивности одинакова с окраской стандартного раствора, в котором содержится 0,0005 г кобальта. Следовательно, в 1 г анализируемой пробы содержится 0,0005 г Со, т. е. 0,05% Со.

При навеске в 1 г колориметрирование кобальта в цилиндрах возможно только при содержании до 0,10% Со. При более высоком содержании кобальта берут соответственно меньшую навеску или аликвотную часть раствора, которую разбавляют 50%-ным водным раствором ацетона, содержащим 5% роданида.

Сравнение очень интенсивных окрасок рекомендуется производить в колориметре. В этом случае содержание кобальта (в %) вычисляют по формуле:

$$Co = \frac{a \cdot b \cdot H \cdot 100}{h \cdot n}$$

где  $a$  — содержание кобальта в 1 мл основного стандартного раствора;  $b$  — количество миллилитров основного стандартного

раствора, взятых для приготовления стандартного раствора для колориметрирования;  $H$  — высота столба жидкости стандартного раствора;  $h$  — высота столба жидкости исследуемого раствора;  $n$  — навеска пробы.

### Приготовление реактивов

1. *Пиррофосфат натрия* — 8%- или 10%-ный раствор. Приготавливается растворением при нагревании 80—100 г  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в 1 л дистиллированной воды.

2. *Сернистокислый натрий (сульфит натрия  $\text{NaHSO}_3$ )*. Применяют 25%-ный водный раствор. Приготавливают перед употреблением.

3. *Ацетон  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$  (бесцветный)*. Очищают перегонкой (темп. кип.  $56^\circ$ ). Использованный ацетон регенерируют двухкратной перегонкой. Если при разбавлении водой ацетон образует муть, его разбавляют водой и прибавляют хлористого натрия до насыщения водного слоя (жидкость разделяется на два слоя). После отстаивания верхний слой отделяют, а нижний подвергают перегонке.

4. *Стандартный раствор кобальта (основной)*. Растворяют 0,4037 г трижды перекристаллизованного и высушенного на воздухе  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в дистиллированной воде, переносят в мерную колбу на 1 л и доводят водой до метки. 1 мл этого раствора содержит 0,0001 г Co.

Перекристаллизованный  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  сохраняют в банке с притертой пробкой.

### Приготовление шкалы эталонных растворов

В цилиндры для колориметрирования отмеривают из бюретки 0,5; 1,0; 2,0 и т. д. до 6,0 мл включительно основного стандартного раствора кобальта, 1 мл которого содержит 0,0001 г Co. Затем в каждый цилиндр прибавляют по 5 г роданистого аммония, дистиллированной воды до метки 50 мл, 50 мл ацетона и хорошо перемешивают. Приготовленной шкалой можно пользоваться в течение 7—10 дней.

При замене роданистого аммония роданидами калия или натрия, обладающими средней реакцией, устойчивость окраски растворов значительно повышается. Шкала эталонных растворов, приготовленных на роданистом калии или натрии, пригодна к употреблению в течение  $1\frac{1}{2}$ —2 мес.

## 27. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (CuO)

Небольшие количества меди, которые обычно встречаются в горных породах, выделяют из кислого раствора сероводородом или электролитически, после отделения кремнекислоты.

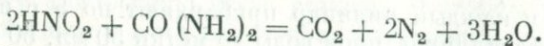
Минералы и руды, содержащие медь, могут быть разложены обработкой кислотами (соляной, азотной). При неполном разложении кислотами нерастворимый остаток обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами или сплавляют с содой или пиросульфатом калия.

Определение меди электролитическим методом принадлежит к числу наиболее точных методов химического анализа. Оно основано на том, что электрический ток, пропущенный через раствор, в котором содержится соль меди, при соблюдении определенных условий количественно выделяет медь на катоде в виде металла.

Электролиз может быть проведен в слабо азотнокислом или сернокислом растворе, но лучшие результаты получаются при применении смеси обеих кислот.

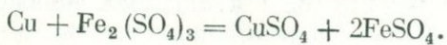
Если электролиз ведется в присутствии одной только серной кислоты, на катоде кроме Cu может отложиться также  $\text{Cu}_2\text{O}$ , вследствие чего осадок получается менее плотным.

Азотная кислота способствует образованию плотного отложения меди. Применяемая азотная кислота не должна содержать азотистой кислоты, так как последняя замедляет выделение меди. Окислы азота могут быть удалены из азотной кислоты кипячением или же разрушены прибавлением в электролит мочевины



Присутствие хлоридов вредит определению меди, так как выделяющийся на аноде хлор обуславливает переход с анода в раствор платины, которая отлагается на катоде и завышает результат определения меди.

Большие количества железа препятствуют выделению меди; отложившаяся на катоде медь может частично переходить вновь в раствор вследствие реакции замещения:



Эта реакция зависит в значительной мере от концентрации железа в растворе, плотности тока (силы тока, приходящейся на 1 см<sup>2</sup> поверхности электрода) и некоторых других условий электролиза.

Электролитический метод определения меди применим при отсутствии в растворе металлов, находящихся в ряду напряжения ниже меди.

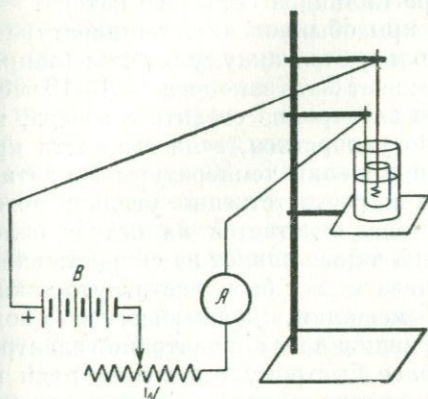


Рис. 8. Прибор для электролиза

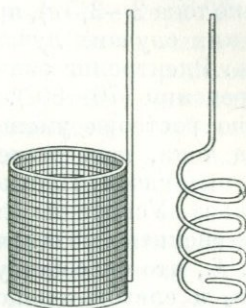


Рис. 9. Платиновый катод и платиновый анод

Требующаяся для проведения электролиза установка (рис. 8) состоит из (свинцового) аккумулятора или другого источника постоянного электрического тока<sup>1</sup> *B*, реостата для регулирования силы тока и напряжения *W*, амперметра *A* и платиновых электродов. Электроды применяют различной формы. Наиболее удобным является сетчатый катод Винклера (рис. 9), не препятствующий свободной циркуляции электролита во время электролиза и имеющий достаточно большую поверхность. Анодом обычно служит толстая платиновая проволока, конец которой свернут в спираль (электроды закрепляются в специальные держатели).

Перед тем как приступить к определению, электроды тщательно промывают, погружая их на несколько минут в горячую азотную кислоту, не содержащую хлора, а затем споласкивают дистиллированной водой.

<sup>1</sup> Наилучший источник — сеть постоянного тока, но можно пользоваться и переменным током осветительной сети, превращая его при помощи выпрямителя в постоянный ток.

Катод просушивают в сушильном шкафу при  $100^{\circ}$  и, охладив в эксикаторе, взвешивают. Прикасаться к рабочим частям электродов (в особенности к катоду) руками нельзя, так как жирные пятна, остающиеся в местах прикосновения, при электролизе нередко не покрываются медью.

Соединение источника тока *B*, амперметра *A*, реостата *W* и электродов показано на рис. 8.

Анод располагают в центре цилиндра сетчатого катода.

Если электролиз ведется при обыкновенной температуре и в качестве источника тока пользуются аккумулятором (напряжение тока 2—2,5 в), процесс может быть закончен за 8—10 час.; в таких случаях лучше всего электролиз ставить с вечера, на ночь. Электролиз значительно ускоряется, если его вести при нагревании ( $70$ — $80^{\circ}$ ). При повышении температуры сопротивление раствора уменьшается и соответственно увеличивается сила тока, вследствие чего медь отлагается на катоде более плотным слоем. Плотность тока также влияет на скорость электролиза. Ускорение электролиза может быть достигнуто также применением механической мешалки, вращающегося анода и т. д., что способствует выравниванию концентраций электролита, а следовательно, и более быстрому выделению меди из раствора. Поскольку эти изменения относятся к области так называемого «ускоренного электроанализа», лицам, желающим ознакомиться с ним подробнее, следует обратиться к специальной литературе по этому вопросу<sup>1</sup>.

*Ход определения.* Навеску пробы в 1—2 г помещают в стакан, смачивают несколькими каплями воды, приливают 10 мл концентрированной соляной кислоты, 5 мл азотной кислоты и, покрыв стакан часовым стеклом, нагревают на электрической плитке в течение 25—30 мин. Затем приливают 5—10 мл серной кислоты (1 : 2) и содержимое стакана выпаривают до появления обильных паров серного ангидрида. К остатку, после охлаждения, приливают 50—60 мл воды, 2—3 мл концентрированной азотной кислоты, нагревают для растворения солей и фильтруют. Нерастворимый остаток промывают горячей водой и отбрасывают. В случае неполного разложения пробы остаток прокаливают, обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами, сплавляют с содой или пиросульфатом калия и раствор сплава присоединяют к главной порции раствора.

<sup>1</sup> А. Фишер и А. Шлейхер. Электроанализ. Методы ускоренного электроанализа. Л., 1931.

Более подробные сведения по теории и практике электроанализа: А. Классен. Электроанализ. Госхимтехиздат, М., 1934; Э. Мюллер. Электрохимический практикум. ГИЗ, 1927.

Если такая обработка нерастворимого остатка кислотами оказывается излишней, его сплавляют непосредственно с содой или пиросульфатом калия.

Полученный раствор переносят в высокий стакан, доводят дистиллированной водой до объема 150—175 мл и, хорошо перемешав, устанавливают в приборе так, чтобы электроды доходили почти до дна стакана и чтобы сетчатый катод выступал выше уровня раствора на несколько миллиметров. Стакан покрывают двумя половинками часового стекла (для предохранения от разбрызгивания электролита), включают ток и ведут электролиз при силе тока 2—2,5 а и температуре раствора 60—70° в течение примерно 2 час. Обмывают половинки часового стекла, а также и верхние стенки стакана водой и продолжают электролиз еще 20—30 мин. Электролиз считают оконченным, если на верхней части катода, оказавшейся после прибавления воды погруженной в раствор, не появится розово-красный налет меди. В противном случае электролиз продолжают еще несколько минут.

Полноту выделения меди можно проверить также реакцией капли раствора с  $K_4Fe(CN)_6$ <sup>1</sup> (на крышке фарфорового тигля).

По окончании электролиза стакан с электролитом осторожно опускают вниз и обнажающуюся при этом поверхность электродов тщательно обмывают струей воды из промывалки. Наконец, когда катод будет соприкасаться с электролитом только незначительной своей частью, его быстро отделяют от электролита и споласкивают водой.

Выключив ток, электроды отсоединяют и промывают чистой водой; катод погружают в стакан со спиртом или ацетоном для удаления воды и затем просушивают в течение 2—3 мин. в сушильном шкафу при 100°, или над небольшим пламенем газовой горелки, или лучше над нагреваемой снизу асбестовой сеткой. По охлаждении катод взвешивают и вычисляют процентное содержание меди.

В особо точных анализах раствор после электролиза следует выпарить до меньшего объема и проверить на содержание меди сероводородом. В случае выделения осадка его отфильтровывают, промывают и прокалывают в фарфоровом тигле до окиси меди. Последнюю пересчитывают на медь и прибавляют к весу меди, выделенной на катоде.

Очистка катода от меди производится погружением его в стакан с горячей азотной кислотой. После растворения всей

<sup>1</sup> В присутствии меди образуется красно-бурое окрашивание или осадок  $2CuSO_4 + K_4Fe(CN)_6 = Cu_2Fe(CN)_6 + 2K_2SO_4$ .

меди катод тщательно промывают дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу.

Небольшие количества меди могут быть определены с достаточной степенью точности также колориметрическим методом и методом внутреннего электролиза<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> С. Ю. Файнберг. Технический анализ руд цветных металлов. Metallurgizdat, М., 1946; см. также В. Н. Подчайнова. Методы определения меди. Metallurgizdat, М., 1947.

## 28. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ ( $V_2O_5$ )

Ванадий широко распространен в земной коре. Он встречается в рудах, глинах, песчаниках, известняках, углях и изверженных породах. Его содержание выражается обычно несколькими сотыми, реже десятими и очень редко целыми процентами. Нахождение ванадия приурочено всегда к более основным магматическим и метаморфическим породам, тогда как в породах, богатых кремнекислотой, ванадий почти или совершенно отсутствует.

В обычном ходе анализа горных пород ванадий при выпаривании раствора с соляной кислотой во время выделения кремнекислоты восстанавливается до четырехвалентного.

При осаждении алюминия, железа, титана и т. д. аммиаком ванадий осаждается вместе с ними, причем, если осадок от аммиака значителен и преобладает железо, ванадий осаждается количественно; при преобладании алюминия осаждение менее полно. При прокаливании осадка ванадий окисляется до пятивалентного и взвешивается в виде  $V_2O_5$ . Один ванадий, в отсутствие других элементов, аммиаком не осаждается. Присутствие ванадия, если он не учитывается, вносит ошибку в определение содержания алюминия и двухвалентного и трехвалентного железа. Если при определении железа для восстановления применялись сероводород, двуокись серы или двуххлористое олово, ванадий восстанавливается до четырехвалентного и результат определения алюминия и железа получается завышенным, так как 1 мг  $V_2O_5$  отвечает 0,878 мг  $Fe_2O_3$ . При восстановлении железа цинком ванадий восстанавливается до двухвалентного, и тогда 1 мг  $V_2O_5$  отвечает 2,63 мг  $Fe_2O_3$ , т. е. результат для железа будет завышенным, а для алюминия заниженным. Так как двухвалентный ванадий в обычных условиях неустойчив, его влияние на определение железа не может быть точно учтено.

Следует также отметить, что ванадий мешает определению фосфора и колориметрическому определению титана.

Определение ванадия обычно производится из отдельной навески, иногда из прокаленного осадка окислов алюминия, железа, титана и т. д.

Небольшие количества ванадия определяют обычно колориметрическим методом. При массовых определениях может быть применен потенциометрический метод.

Ванадиевые минералы легко сплавляются с углекислым натрием (с добавкой небольшого количества селитры). При выщелачивании сплава водой ванадий количественно переходит в раствор в виде щелочного ванадата. Многие минералы легко разлагаются кислотами. При разложении руд кислотами нерастворимый остаток следует сплавить с содой, сплав растворить в соляной кислоте и присоединить к главному раствору, или же, если определение кремнекислоты не требуется, нерастворимый остаток обработать фтористоводородной и серной кислотами. Разложение навески пробы  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$  необходимо производить осторожно, не прибегая к сильному нагреванию и прокаливанию остатка, так как при этом часть ванадия может быть потеряна в виде летучего фторида ванадия. Разложение проб, содержащих тяжелые металлы, а также железных руд может быть произведено сплавлением с перекисью натрия или едкой щелочью в серебряном, железном или никелевом тигле.

#### А. Колориметрический метод определения ванадия

Ванадий определяют колориметрически в виде фосфорновольфрамо-ванадиевой кислоты<sup>1</sup>. Метод применим при содержании ванадия от сотых долей процента до 2—3%.

**В а р и а н т I.** Навеску пробы в 1 г сплавляют в платиновом тигле с 5—6-кратным (по весу) количеством соды (и небольшим количеством селитры). Если присутствуют органические соединения, навеску пробы рекомендуется предварительно прокалить. Сплав выщелачивают горячей водой и, если раствор окрашен марганатом в зеленый цвет, прибавляют для восстановления (выделения) марганца несколько капель спирта, нагревают и фильтруют. Фильтрат, содержащий ванадий в виде щелочного ванадата, нейтрализуют серной кислотой, вводят избыток ее в 0,5 мл и выпаривают в фарфоровой чашке до появления паров серного ангидрида (для выделения кремнекислоты, перешедшей в щелочную вытяжку). По охлаждении приливают к остатку 20—30 мл воды, нагревают и фильтруют в мерную колбу на 100 мл. Осадок промывают водой, подкисленной серной кислотой. К раствору приливают 0,75 мл 85%-ной фосфорной кислоты и 1,5 мл 5%-ного раствора вольфрамата на-

<sup>1</sup> А. П. Виноградов. ДАН СССР, серия А, 1931, № 10, 249—252; E. B. S a n d e l l. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1936, 28, 336—341.

трия  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ , доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и через 15—20 мин. полученную желтую окраску сравнивают в колориметре с окраской стандартного раствора ванадия.

Стандартный раствор готовят следующим образом. В мерную колбу на 100 мл вносят такое же количество соды, какое содержится в исследуемом растворе, нейтрализуют ее серной кислотой с избытком в 0,5 мл и приливают 0,75 мл 85%-ной фосфорной кислоты и 1,5 мл 5%-ного раствора вольфрамата натрия. Затем из бюретки приливают стандартный раствор ванадия, содержащий в 1 мл 0,1 мг  $V_2O_5$  (приготавливается растворением 0,1286 г ванадата аммония в 1 л воды) до приблизительно равной по интенсивности окраски с исследуемым раствором, после чего раствор доводят водой до метки и перемешивают.

При очень малом содержании ванадия водную вытяжку содового сплава доводят водой до меньшего объема — 25 или 50 мл, прибавляя соответственно меньшие количества реактивов.

При слишком интенсивной окраске исследуемого раствора следует для колориметрирования взять аликвотную часть его (в мерную колбу на 100 мл), довести имеющиеся во взятой аликвотной части количества реактивов до указанных, дополнить содержимое колбы до метки водой и перемешать.

**Примечание.** Необходимость выделения кремнекислоты значительно удлиняет определение ванадия и делает метод мало пригодным при массовых определениях.

Р. Г. Лебова<sup>1</sup> рекомендует применять малые навески (0,1—0,2 г), при которых кремнекислота удерживается в растворе и не мешает определению. Объем раствора 50 мл. Точность получаемых результатов вполне удовлетворительная. При этом полумикрометод дает большую экономию в реактивах (расход соды 1—2 г вместо 5—6 г) и преимущество в производительности.

**В а р и а н т II.** Ванадий может быть определен колориметрически также из прокаленного осадка окислов алюминия, железа, титана и т. д. Для этого прокаленный осадок  $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2$  и т. д. тщательно растирают в агатовой или яшмовой ступке, поместив ее на лист глянцевой бумаги, с 5—6-кратным по весу количеством соды. Смесь переносят в платиновый тигель, в котором производилось прокаливание осадка, и сплавляют в течение 30—40 мин. Сплав по охлаждению выщелачивают горячей водой. Если содовый раствор окрашен марганатом в зеленый цвет, к нему приливают для выделения

<sup>1</sup> Материалы научно-методические и производственные лабораторий геологических управлений. Бюллетень № 5 (29), ВИМС, 1945.

марганца несколько капель спирта, нагревают и фильтруют через фильтр, предварительно промытый несколько раз горячим 10%-ным раствором соды, чтобы удалить из бумаги фильтра растворимые в соде органические вещества, окрашивающие раствор в желтый цвет. Осадок промывают горячим 1%-ным раствором соды, переносят в платиновый тигель, в котором производилось сплавление с содой, озоляют фильтр, прокаливают и сплавляют с пиросульфатом калия. Сплав растворяют в 5%-ной серной кислоте и определяют титан колориметрически с перекисью водорода.

Щелочной фильтрат, содержащий ванадий в виде щелочного ванадата, переводят в мерную колбу на 100 мл, нейтрализуют серной кислотой, вводят избыток последней в 0,5 мл, приливают 0,75 мл 85%-ной фосфорной кислоты и 1,5 мл 5%-ного раствора вольфрамата натрия, доводят до метки водой и перемешивают; спустя 15—20 мин. сравнивают интенсивность окраски с окраской стандартного раствора.

**В а р и а н т III.** При определении ванадия в породах с большим содержанием кремнекислоты навеску пробы разлагают фтористоводородной и серной кислотами. Остаток сплавляют с содой и небольшим количеством селитры. Сплав выщелачивают горячей водой и т. д.

По другой схеме анализа остаток после разложения пробы фтористоводородной и серной кислотами сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия, сплав растворяют в 1%-ной серной кислоте и раствор объемом 100—150 мл нейтрализуют аммиаком до начала выпадения гидратов. Выделившиеся гидраты растворяют 1—2 каплями серной кислоты и устанавливают кислотность раствора, равную 1% по серной кислоте. Полученный раствор переводят в сосуд для электролиза с ртутным катодом и подвергают электролизу током 1—5 а при 3—7 в. Железо и хром выделяются на ртути (амальгамируются). По окончании электролиза, примерно через 2—3 часа, раствор сливают в стакан, ртуть промывают водой и промывные воды присоединяют к раствору в стакане. Раствор профильтровывают (от частичек амальгамы), увеличивают кислотность его до 3—5% добавлением  $H_2SO_4$  и осаждают на холоду ванадий и титан 5—10 мл 6%-ного водного раствора купферона. Осадок отфильтровывают, промывают 3%-ным раствором серной кислоты, содержащей немного купферона, переносят с фильтром в платиновый тигель, озоляют, прокаливают и сплавляют с небольшим количеством соды. Сплав выщелачивают горячей водой и раствор фильтруют через фильтр, предварительно промытый горячим 10%-ным раствором соды, собирая фильтрат

в мерную колбу на 100 мл. Осадок, содержащий титан, промывают горячим 1%-ным раствором соды, переносят с фильтром в платиновый тигель, озоляют, прокаливают и сплавляют с пиросульфатом калия. Сплав растворяют в 5%-ной серной кислоте и определяют титан колориметрически с перекисью водорода. В фильтрате (водной вытяжке содового сплава) определяют ванадий.

### Б. Определение ванадия в присутствии хрома

Если одновременно с ванадием присутствует хром, то последний должен быть предварительно отделен от ванадия. При выщелачивании содового сплава водой хром в виде щелочного хромата переходит в раствор, окрашивая его в желтый цвет. Отделение ванадия от хрома может быть произведено электролизом раствора с ртутным катодом или же осаждением ванадия купфером. В последнем случае поступают следующим образом. Водную вытяжку содового сплава подкисляют серной кислотой и устанавливают кислотность раствора, равную 3—5%  $H_2SO_4$  (по весу). Для восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного к раствору приливают небольшой избыток 0,1 н. раствора соли Мора. Избыток окисляют несколькими каплями 0,1 н. раствора перманганата калия (до появления слабо-розовой окраски) и приливают 5—10 мл 6%-ного водного раствора купферона. Выделившийся осадок железа и ванадия отфильтровывают, промывают 3%-ным раствором  $H_2SO_4$ , содержащим немного купферона, переносят в платиновый тигель, озоляют и прокаливают. Прокаленный осадок сплавляют с 0,5—1 г соды, сплав выщелачивают горячей водой и фильтруют в мерную колбу на 100 мл через фильтр, предварительно промытый несколько раз горячим 10%-ным раствором соды.

Осадок на фильтре промывают горячим 1%-ным раствором соды. Фильтрат, содержащий ванадий, подкисляют серной кислотой, вводят избыток ее в 0,5 мл, и т. д.

**Примечания.** 1. Пятивалентный ванадий может быть отделен от хрома, алюминия, бериллия, бора, фосфора, мышьяка, марганца, никеля и шестивалентного урана осаждением купфером в слабосерноокислом растворе. В отсутствие других осаждаемых купфером элементов купфероновый осадок можно озолить, прокалить при температуре не выше  $658^\circ$  (точка плавления  $V_2O_5$ ) и взвесить в виде  $V_2O_5$ . Следует иметь в виду, что ванадий осаждается купфером не вполне количественно, а потому при малых содержаниях ванадия его не следует применять.

2. Ванадий может быть отделен от железа, хрома, кобальта, никеля, меди, молибдена и некоторых других элементов электролизом с ртутным катодом. Указанные элементы при этом количественно выделяются на ртутном катоде, образуя с ртутью амальгамы, ванадий же восстанавливается до четырехвалентного.

## 29. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА ( $P_2O_5$ )

В минералах и горных породах определение фосфора производится почти всегда из отдельной навески, и только в редких случаях, при недостаточном количестве материала или по каким-либо другим причинам, фосфор определяют из навески для общего хода анализа (из осадка от аммиака).

В общем ходе анализа присутствие фосфора может вызвать загрязнение осадка кремнекислоты малорастворимыми в кислотах фосфатами титана, циркония, тория или олова. При обработке осадка кремнекислоты фтористоводородной и серной кислотами часть осажденного таким образом фосфора может быть потеряна вследствие улетучивания при выпаривании с серной кислотой<sup>1</sup>. Результат определения  $SiO_2$  будет в этом случае завышенным. При дальнейшем анализе фосфор осаждается аммиаком вместе с железом, алюминием, титаном и т. д., причем если фосфор преобладает, он может вызвать осаждение и щелочноземельных металлов, определение которых в фильтрате от осаждения аммиаком без учета этого обстоятельства может оказаться ошибочным. Неверным будет в этом случае и определение алюминия по разности.

Как правило, определение фосфора в минералах и горных породах производят весовым методом. Сущность определения фосфора состоит в том, что его, посредством соответствующего разложения навески пробы (см. ниже), переводят в виде ортофосфата в раствор и в присутствии азотной кислоты и нитрата аммония осаждают молибденовокислым аммонием в виде фосфоромолибдата аммония  $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O$ . При этом фосфор отделяется от большинства мешающих элементов.

Так как состав осадка фосфоромолибдата аммония не постоянен и соотношение в нем фосфора и молибдена не всегда точно равно 1 P: 12 Mo, осадок растворяют в аммиаке и фосфор осаждают вторично, уже магниезиальной смесью, в виде двойного фосфата магния и аммония  $MgNH_4PO_4$ . Полученный осадок переосаждают, прокалывают и взвешивают в виде пирофосфата магния  $Mg_2P_2O_7$ .

<sup>1</sup> Выпаривание следует прекращать при появлении паров серного ангидрида.

Метод определения фосфора в виде пирофосфата магния, при строгом соблюдении указанных ниже условий, является наиболее точным и одинаково применимым как при малых, так и больших количествах фосфора.

При тех небольших количествах фосфора, которые обычно встречаются в горных породах, он может быть с достаточной точностью определен также переводением осадка фосформолибдата аммония (лучше после его переосаждения) прокаливанием при  $400-500^\circ$  в весовую форму  $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$  (метод Мейнеке).

При массовом, менее точном анализе фосфор может быть определен объемным алкалиметрическим методом, при помощи растворения осадка фосформолибдата аммония в избытке титрованного раствора едкой щелочи и оттитрования избытка щелочи кислотой ( $HNO_3$ ).

### Разложение пробы

В некоторых случаях фосфор можно извлечь из породы нагреванием с азотной кислотой, но это чаще удается при анализах различных руд и продуктов их переработки. В анализах силикатных горных пород и минералов применяются следующие методы разложения.

#### *а) Разложение фтористоводородной и азотной кислотой*

Навеску пробы в 1 г помещают в небольшую платиновую чашку или соответствующего размера платиновый тигель, приливают 5 мл воды, 5 мл азотной кислоты и 3 мл фтористоводородной кислоты и выпаривают на водяной бане или электрической плитке досуха. Остаток смачивают 1 мл азотной кислоты и снова выпаривают. Для полного разложения фторидов операцию выпаривания с азотной кислотой повторяют еще 2—3 раза. Затем приливают 10 мл разбавленной азотной кислоты (1 : 3), нагревают для растворения солей и фильтруют. Остаток промывают горячей разбавленной азотной кислотой (1 : 3), прокалывают, сплавляют с небольшим количеством соды, сплав выщелачивают водой, водную вытяжку подкисляют азотной кислотой и присоединяют к главному раствору. Объем всего раствора должен быть по возможности небольшим, не более 50—70 мл.

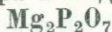
#### *б) Сплавление с углекислым натрием*

Навеску пробы в 0,5—1 г сплавляют в платиновом тигле с углекислым натрием. Сплав выщелачивают водой, фильтруют и остаток промывают 1%-ным раствором соды. Фильтрат

содержит весь фосфор. При большом содержании фосфора операцию сплавления и выщелачивания содового сплава водой повторяют.

По другому способу содовый сплав растворяют в воде и азотной кислотой и в полученном растворе производят однократное выделение кремнекислоты. Осадок кремнекислоты прокаливают и обрабатывают фтористоводородной и азотной кислотами. Остаток смачивают азотной кислотой и вновь выпаривают досуха. Для полного удаления фтора операцию выпаривания с азотной кислотой повторяют еще 2—3 раза. Остаток растворяют в азотной кислоте и раствор присоединяют к фильтрату, полученному от выделения кремнекислоты.

### А. Определение фосфора в виде пиррофосфата магния



Осаждение фосфора в виде фосфоромолибдата аммония

Осаждение фосфора молибдатом аммония требует строгого соблюдения ряда условий. Состав этого осадка зависит от условий осаждения, состава осаждающего реактива и присутствия в растворе других веществ. При определении фосфора в виде пиррофосфата магния состав осадка фосфоромолибдата аммония, когда его растворяют в аммиаке, чтобы осадить затем фосфор в виде  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , может и не отвечать строго вышеприведенной формуле. В этом случае важно лишь, чтобы фосфор был осажден количественно. Это не относится к другим методам определения фосфора, в частности к объемному методу.

Осаждение фосфора молибдатом аммония производится следующим образом. В фильтрат объемом 50—70 мл, находящийся в стакане емкостью 250—300 мл, приливают в зависимости от содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  следующие количества азотной кислоты (за вычетом того количества, которое уже имеется в растворе), нитрата аммония и молибденовокислого аммония<sup>1</sup> (табл. 1).

<sup>1</sup> Азотная кислота препятствует выпадению молибденовой кислоты. Употребления ее в количестве, большем указанного, следует избегать, так как в присутствии большого количества азотной кислоты осадок фосфоромолибдата аммония начинает растворяться. Растворяющее действие азотной кислоты парализуется увеличением количества молибдата аммония.

Нитрат аммония ускоряет осаждение и уменьшает растворимость осадка, но при употреблении избыточного его количества растворимость осадка возрастает.

Таблица 1

| $P_2O_5$ в г | Азотная кислота<br>в мл | Азотнокислый<br>аммоний в мл | Молибденовокислый<br>аммоний в мл |
|--------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| 0,1          | 15                      | 30                           | 100                               |
| 0,01         | 10—12                   | 25                           | 50                                |
| 0,005        | 10                      | 20                           | 25                                |

В осаждаемом растворе не должно содержаться более 0,1 г  $P_2O_5$ . Если этого нельзя было заранее предусмотреть и взять для разложения пробы соответственно меньшую навеску, то для осаждения фосфора берут часть филтрата.

Если присутствует фтор, прибавляют 5 мл 5%-ного раствора борной кислоты, которая связывает его в фтороборную кислоту  $HBF_4$ . Затем раствор нагревают до  $50^\circ$  и приливают тонкой струей при помешивании стеклянной палочкой требуемое количество молибденовокислого аммония, нагретого также до  $50^\circ$ . Приливание лучше всего производить при помощи капельной воронки со стеклянным краном. Прикосновения стеклянной палочки к стенкам стакана при помешивании раствора следует избегать.

Когда осадок осядет и раствор над ним станет прозрачным, его испытывают на полноту осаждения. Для этого в пробирку берут пипеткой несколько миллилитров прозрачной жидкости, прибавляют равный объем молибдата аммония и, взболтав, нагревают на пламени газовой горелки до  $50^\circ$ . Если при этом не появится желтой мути, то значит осаждение полное; в противном случае содержимое пробирки переводят обратно в стакан, нагревают раствор до  $50^\circ$  и приливают в него еще некоторое количество нагретого молибдата аммония. Обычно к проверке на полноту осаждения прибегают только при выпадении значительных осадков, при малом же содержании фосфора ее опускают.

По окончании осаждения стакан с раствором накрывают часовым стеклом и ставят на несколько часов в теплое место (лучше всего на работающий сушильный шкаф) или оставляют стоять при комнатной температуре на ночь. Более высокая

Молибденовокислого аммония для осаждения в обычных случаях требуется 10-кратное количество по сравнению с теоретически рассчитанным. В присутствии же веществ, мешающих осаждению и замедляющих его, необходим 100-кратный избыток.

температура, а также более продолжительное стояние не рекомендуются, так как могут привести к выделению молибденовой кислоты (в виде белесоватого осадка).

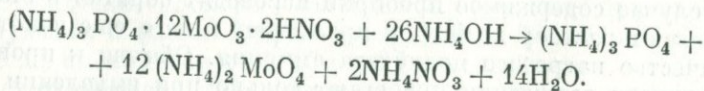
При анализах, не требующих большой точности, осаждение фосфора молибдатом аммония может быть произведено при более высокой температуре (60—70°). В этом случае осаждение фосфора происходит быстрее. Раствор оставляют стоять в теплом месте 20—30 мин. (при малом количестве фосфора — несколько часов).

По прошествии указанного для того и другого случая времени стояния раствор с осадком фильтруют через плотный фильтр, стараясь по возможности не переносить осадка на фильтр. Осадок промывают сначала декантацией в стакане, а затем на фильтре 2—3 раза горячей промывной жидкостью (см. приготовление реактивов) или 5%-ным раствором азотнокислого аммония. Фильтрат перемешивают и оставляют стоять в стороне, чтобы посмотреть, не выделится ли еще осадок.

Далее следуют операция осаждения фосфора в виде двойного фосфата магния и аммония  $MgNH_4PO_4$  и получение весовой формы  $Mg_2P_2O_7$ .

#### Осаждение фосфора в виде фосфата магния и аммония

Промытый осадок фосфоромолибдата аммония смывают с фильтра тонкой струей воды в стакан, подставляют его под воронку с фильтром и растворяют оставшиеся на фильтре частицы осадка в теплом разбавленном растворе аммиака (1 : 2). Стекающий с фильтра аммиак одновременно будет растворять и осадок в стакане

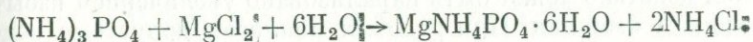


Необходимо иметь в виду, что если осадок фосфоромолибдата аммония загрязнен фосфатами железа, титана, циркония, то последние при обработке осадка аммиаком не растворятся. Если, к тому же, осадок с фильтра не смывался в стакан и растворение его производилось непосредственно на фильтре, фосфаты этих элементов останутся на фильтре или частично перейдут в виде мути в раствор, и часть фосфора может, таким образом, оказаться потерянной. Это обстоятельство может быть устранено прибавлением к аммиаку небольшого количества лимонной кислоты (несколько кристалликов). В присутствии

цитрат-ионов железа, ванадий, титан и цирконий окажутся связанными в комплексные ионы и перейдут в раствор. При осаждении фосфора в виде фосфата магния и аммония они также удержатся в растворе. Фильтр промывают 2—3 раза горячей водой, содержащей немного аммиака, а затем горячей разбавленной соляной кислотой (1 : 20).

Если содержание титана и циркония значительно и раствор осадка фосфоромолибдата в аммиаке, несмотря на прибавление кристалликов лимонной или винной кислоты, получается мутным, к нему прибавляют бумажной массы, нагревают до кипения и фильтруют через тот же фильтр. Фильтр озоляют в платиновом тигле, остаток сплавляют с небольшим количеством углекислого натрия, сплав выщелачивают водой, фильтруют и водную вытяжку присоединяют к главному раствору.

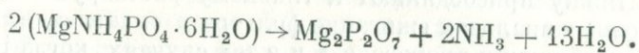
В точных анализах сжигание фильтра и сплавление остатка с содой необходимо производить и в тех случаях, когда раствор совершенно прозрачен. Полученный прозрачный аммиачный раствор объемом не более 100—150 мл подкисляют соляной кислотой (индикатор метиловый красный), приливают 10—20 мл кислой магниезальной смеси и затем медленно, по каплям, при постоянном помешивании — аммиак до нейтральной или слабощелочной реакции. Минут через 5, когда большая часть магния выпадет, приливают к раствору еще 10—15 мл крепкого (25%-ного) аммиака, перемешивают стеклянной палочкой, прикрывают стакан часовым стеклом и оставляют раствор с осадком стоять не менее 4 час. или, лучше, в течение ночи.



Осадок фосфата магния и аммония отфильтровывают через плотный фильтр и промывают 2—3 раза холодным 2,5—3%-ным раствором аммиака. Так как получение осадка фосфата магния и аммония в чистом виде при однократном осаждении почти невозможно (при однократном осаждении осадок кроме прочего всегда бывает загрязнен молибденом), то его необходимо переосадить. Для этого растворяют осадок в горячей разбавленной соляной кислоте (1 : 10), доводят раствор водой до объема 100 мл, прибавляют 1—2 мл магниезальной смеси и затем медленно, по каплям — аммиак до слабощелочной реакции. Минут через 5 приливают еще 10—15 мл 25%-ного аммиака, перемешивают раствор и оставляют стоять в течение 4—6 час. или, лучше, в течение ночи. По прошествии указанного времени осадок отфильтровывают и промывают холодным разбавленным раствором аммиака (1 : 20) до исчезновения реакции

промывных вод на хлор (проба раствором  $\text{AgNO}_3$ , подкисленным азотной кислотой).

Фильтр с осадком помещают в взвешенный платиновый или фарфоровый тигель и осторожно озоляют на слабом огне, не давая фильтру воспламениться. Когда уголь фильтра выгорит полностью, прокаливают осадок в течение 20—25 мин. при  $1100^\circ$  (в электрическом муфеле). При слишком быстром озолении и прокаливании осадок нередко получается серого цвета от несгоревших частичек угля. Кроме того, слишком быстрое прокаливание может привести к частичной потере фосфора через восстановление его несгоревшим еще углем фильтра. О прокаливании осадка  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  см. стр. 121. Осадок прокаливают до постоянного веса; при этом он разлагается по уравнению:



Для пересчета  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  на  $\text{P}_2\text{O}_5$  вес осадка  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  умножают на 0,6379. Найденное количество  $\text{P}_2\text{O}_5$  вычитают из веса осадка  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  и т. д., куда фосфор попадает в виде фосфатов алюминия и железа при осаждении вышеуказанных элементов аммиаком.

На определение фосфора оказывают влияние следующие вещества.

1. Соляная и серная кислоты и их аммонийные соли в случае присутствия в большом количестве замедляют осаждение и увеличивают растворимость осадка. При небольшом их содержании действие может быть парализовано увеличением избытка молибдата аммония. При рядовых анализах допустимо содержание соляной кислоты до 10% и серной до 5% (по объему).

2. Фтористоводородная кислота и фториды также замедляют осаждение и увеличивают растворимость осадка. Малые количества этих веществ связываются борной кислотой в фтороборную кислоту.

3. Кремневая кислота осаждается в виде силикомолибдата аммония и поэтому при осаждении фосфора должна отсутствовать.

4. Титан, цирконий и олово замедляют осаждение фосфора. О поведении этих элементов было сказано выше.

5. Ванадий замедляет осаждение фосфоромолибдата и может сделать его неполным. Он осаждается молибдатом аммония в виде ванадомолибдата, причем четырехвалентный ванадий осаждается только из горячего раствора. На этом основании, для предупреждения выпадения ванадия его восстанавливают до четырехвалентного и производят осаждение фосфора при

комнатной температуре (при несколько большем избытке молибдата аммония). При малом содержании ванадия его влиянием можно пренебречь.

6. Мышьяк осаждается молибдатом аммония в виде арсеномолибдата. В дальнейшем, при осаждении фосфора магниезальной смесью, мышьяк также выделяется в осадок, состав которого после прокаливания представляет смесь пирофосфата магния и пироарсената магния.

Удаление мышьяка производится осаждением его сероводородом из сильнокислого солянокислого раствора. Небольшие количества мышьяка могут быть удалены отгонкой в виде  $AsCl_3$  следующим образом. К солянокислому раствору осадка  $MgNH_4PO_4$  (перед его переосаждением) прибавляют 0,5—1 г бромида аммония и кипятят, пока объем раствора не уменьшится до 10 мл. Бромид аммония восстанавливает мышьяк до трехвалентного, который удаляется в виде летучего  $AsCl_3$ . При большом количестве мышьяка обработку солянокислого раствора бромидом повторяют 2—3 раза.

7. Органические вещества мешают осаждению фосфоромолибдата, делая его неполным. Для удаления органических веществ навеску пробы прокаливают при темнокрасном калении в течение 10—15 мин.

Оксалаты, тартраты, цитраты и т. п. образуют с молибденом комплексные соединения, вследствие чего концентрация молибдена в растворе уменьшается.

### Приготовление реактивов

1. *Раствор нитрата аммония.* 340 г нитрата аммония растворяют в 1 л воды.

2. *Раствор молибдата аммония.* 150 г молибденовокислого аммония растворяют в 1 л воды. Полученный раствор вливают тонкой струей при помешивании в 1 л азотной кислоты уд. в. 1,20 (не наоборот). Раствору дают стоять 5—7 дней и фильтруют (от выделившегося желтого осадка). Раствор сохраняют в склянке при свободном доступе к нему воздуха (горлышко склянки закрывают опрокинутым стаканчиком).

3. *Промывная жидкость.* 50 г нитрата аммония растворяют в воде, приливают 10—15 мл азотной кислоты и объем раствора доводят водой до 1 л.

4. *Магниезальная смесь.* 50 г кристаллического хлористого магния и 100 г хлористого аммония растворяют в воде, подкисляют несколькими каплями соляной кислоты и раствор доводят водой до 1 л.

**Примечания.** 1. В практике анализов минералов и горных пород иногда необходимо удалить из раствора присутствующий фосфор. В этих случаях, помимо осаждения фосфора в виде фосфоромолибдата, он может быть выделен из раствора осаждением вместе с цирконием следующим образом: в солянокислый или сернокислый раствор, содержащий фосфор в виде ортофосфата, приливают небольшой избыток раствора хлористого циркония, нагревают до кипения и медленно нейтрализуют при помешивании аммиаком до слабого запаха. В раствор прибавляют бумажной кашицы, перемешивают и фильтруют. В случае надобности осадок прокачивают, сплавляют с содой и выщелачивают фосфор из сплава водой.

2. а) Фосфор может быть количественно отделен от железа, хрома, цинка, никеля, кобальта, олова, молибдена, меди, висмута и серебра электролизом с ртутным катодом (см. стр. 100). б) Фосфор может быть количественно отделен от железа, титана, циркония, олова, ванадия, ниобия, тантала и четырехвалентного урана осаждением указанных элементов купферомом в солянокислом или сернокислом растворе (см. стр. 99).

### Б. Определение фосфора в виде $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ (метод Мейнеке)

Определение фосфора прямым взвешиванием молибдатного осадка после перевода его прокачиванием при  $400-500^\circ$  в  $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$  (фосфоромолибденовый ангидрид) применяется при малых количествах фосфора, ниже  $0,2-0,3\%$ .

Метод требует получения чистого осадка фосфоромолибдата аммония, в котором отношение  $P : Mo$  должно быть точно равно  $1 : 12$ . Поэтому при осаждении необходимо строго соблюдать условия, при которых выделяющийся осадок имеет указанный состав. В практике анализа таких сложных объектов, как горные породы, трудно добиться указанного отношения фосфора к молибдену в осадке. Состав взвешиваемого осадка в большей или меньшей степени отклоняется от теоретического состава. Однако эти отклонения при определениях малых количеств фосфора (к которым этот метод применим) заметно не отражаются на результатах.

Отфильтрованный и промытый осадок фосфоромолибдата аммония растворяют на фильтре в небольшом количестве теплого аммиака ( $1 : 2$ ), собирая раствор в прокаленную и взвешенную фарфоровую чашку диаметром  $5-6$  см или в фарфоровый тигель соответствующего размера. Фильтр промывают горячей водой, содержащей немного аммиака. При этом, если осадок фосфоромолибдата аммония был загрязнен железом и алюминием, последние при растворении осадка останутся на фильтре и не загрязнят раствор. Полученный раствор выпаривают досуха. Остаток в чашке сначала осторожно прокачивают на пламени газовой горелки до удаления аммонийных солей, затем сильнее при  $400-500^\circ$  (до темнокрасного каления фарфо-

ра), пока цвет осадка из желтого не перейдет в синий. Прокаливание можно производить также и в муфеле. Прокаливание прекращают, когда весь осадок станет синим. Слишком долгого прокаливания и более высокой температуры следует избегать, так как при этом осадок P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·24MoO<sub>3</sub> начинает разлагаться — становится беловатым и теряет улетучивающийся молибден.

По охлаждении в эксикаторе чашку с осадком взвешивают (синий, прокаленный осадок мало гигроскопичен, а потому его можно охлаждать и просто на воздухе).

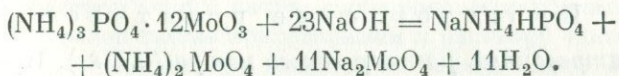
Для пересчета P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·24MoO<sub>3</sub> на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> полученный вес осадка умножают на 0,03947 или, при пересчете на P, на 0,01723. Осадок прокаливают до постоянного веса. При большом осадке фосфоромолибдата аммония (более чем 0,5 г) равномерное прокаливание всей его массы затруднительно. При толстом слое осадка невозможно докалить поверхностный его слой, не перегрев в то же время нижний слой осадка. В этом случае осадок следует растворить в теплом аммиаке, осадить фосфор магниезной смесью и определить его в виде пиррофосфата магния.

Метод определения малых количеств фосфора по Мейнеке достаточно прост, дает хорошие результаты и может быть применен в полевой обстановке.

### В. Объемный метод определения фосфора

Объемный метод определения фосфора требует предварительного выделения его в виде фосфоромолибдата аммония. Так же как и при определении фосфора в виде P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·24MoO<sub>3</sub>, осадок фосфоромолибдата аммония должен быть достаточно чистым и иметь отношение P : Mo равным 1 : 12.

Объемный метод определения фосфора основан на допущении, что промытый осадок имеет состав, выражаемый формулой (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12MoO<sub>3</sub>, и заключается в растворении осадка в титрованном растворе едкой щелочи и оттитровании избытка последней раствором кислоты



Объемный метод дает хорошие результаты при содержаниях фосфора не ниже 0,2%, превосходит по быстроте другие методы определения фосфора и может быть рекомендован для массового его определения.

Осаждение фосфора в виде фосфоромолибдата аммония производится в конической колбе емкостью 300 мл, как указано

выше, при температуре не свыше 40—45°. После взбалтывания и отстаивания осадка в течение 30—45 мин. раствор фильтруют, стараясь не переносить осадка на фильтр. Осадок промывают 2—3 раза в колбе и на фильтре 1%-ным раствором азотной кислоты, а затем, для удаления кислоты, 1%-ным раствором азотнокислого калия до исчезновения кислой реакции промывных вод (проба метиловым оранжевым). Фильтр с осадком переносят в колбу, приливают из бюретки титрованный 0,1 н. раствор NaOH, закрывают колбу пробкой и взбалтывают до растворения осадка и получения прозрачного раствора. В случае неполного растворения осадка приливают еще несколько миллилитров 0,1 н. раствора NaOH; затем прибавляют еще 2—3 мл 0,1 н. раствора NaOH, 50—100 мл воды, не содержащей углекислоты, 5 капель 1%-ного раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором азотной кислоты до исчезновения розовой окраски. Титрование заканчивают прибавлением 0,1 н. раствора NaOH до появления вновь розовой окраски.

Из вышеприведенной реакции следует, что  $1 \text{ P} = 23 \text{ NaOH}$ , откуда  $1 \text{ NaOH} = \frac{\text{P}}{23} = \frac{31}{23} = 1,348 \text{ г фосфора}$ . Следовательно  $1 \text{ мл } 0,1 \text{ н. NaOH} = 0,0001348 \text{ г P}$ , или  $0,000309 \text{ г P}_2\text{O}_5$ . Содержание фосфора (в %) вычисляют по формуле

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{(AK - BK_1) \cdot 0,000309 \cdot 100}{C},$$

где  $A$  — количество миллилитров израсходованного раствора NaOH;  $K$  — коэффициент для пересчета раствора NaOH на 0,1 н. раствор;  $B$  — количество миллилитров азотной кислоты, пошедших на титрование избытка раствора NaOH;  $K_1$  — коэффициент для пересчета раствора HNO<sub>3</sub> на 0,1 н. раствор; 0,000309 — количество P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в г, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH;  $C$  — навеска.

### Приготовление реактивов

1. *Титрованный раствор едкого натра (0,1 н.)*. Продажный едкий натр всегда содержит небольшие количества сульфата, карбоната, хлорида, кремнекислоты и, кроме того, воды. Поэтому титрованный раствор NaOH нельзя приготовить простым растворением его навески в определенном объеме воды.

Раствор едкого натра, не содержащий углекислой соли, готовят следующим способом. 100 г NaOH растворяют в 100 мл воды и помещают в цилиндр или колбу из стойкого

стекла емкостью 150 мл. Сосуд плотно закрывают пробкой, обернутой станиолом, и оставляют стоять несколько дней. Карбонат натрия нерастворим в концентрированном растворе едкого натра и остается в виде суспензии, медленно оседающей на дно.

Для получения 1 л приблизительно 0,1 н. раствора NaOH отбирают пипеткой 6—7 мл отстоявшегося, прозрачного раствора, переносят в парафинированную изнутри склянку и быстро разбавляют прокипяченной в течение 2—3 час. и охлажденной дистиллированной водой. Склянку закрывают пробкой с двумя отверстиями, в которые вставлены предохранительная трубка с натронной известью или натронным асбестом (для защиты от поглощения раствором едкого натра двуокиси углерода из воздуха) и сифонная трубка с краном, не доходящая на 0,5 см до дна склянки. При быстром наполнении бюретки раствором NaOH можно поглощением двуокиси углерода из воздуха пренебречь. Однако после наполнения бюретку необходимо закрыть пробкой с хлоркальциевой трубкой, наполненной натронной известью.

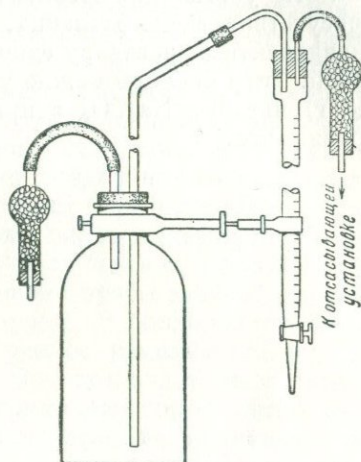


Рис. 10. Установка для хранения титрованного раствора едкого натра

При частом пользовании раствором едкого натра рекомендуется иметь постоянную установку, которая исключает возможность загрязнения раствора едкого натра двуокисью углерода. Устройство ее показано на рис. 10.

0,1 н. раствор едкого натра, свободный от карбоната, может быть приготовлен также прибавлением к раствору едкого натра 3—5 мл 1%-ного раствора хлористого бария. Через 2—3 дня, когда образовавшийся осадок  $BaCO_3$  полностью осядет, прозрачный раствор сливают при помощи сифона в другую парафинированную изнутри склянку, которая для предохранения от доступа внутрь ее  $CO_2$  воздуха должна быть закрыта, как указано выше, пробкой.

Титр приготовленного тем или другим способом приблизительно 0,1 н. раствора едкого натра устанавливают по щавелевой

или бензойной кислоте или по образцу материала с известным содержанием фосфора, определенным в виде пирофосфата магния. Титр устанавливают в тех же условиях, в каких производится определение фосфора объемным методом. Проверка титра производится не реже 1 раза в неделю.

2. *Титрованный раствор азотной кислоты (0,1 н.)*. 7 мл чистой концентрированной азотной кислоты разбавляют в мерной колбе на 1 л дистиллированной водой до метки. Титр кислоты устанавливают по титрованному раствору щелочи в присутствии фенолфталеина. Раствор кислоты можно сделать эквивалентным раствору едкого натра посредством разбавления водой. Титр кислоты можно установить также по навеске (0,2—0,3 г) чистого  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в присутствии индикатора метилового оранжевого.

## 30. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА (FeO)

Определение закисного (двухвалентного) железа в минералах и горных породах производится из отдельной навески, измельченной перед началом анализа или незадолго до него, потому что при долгом хранении пробы в измельченном состоянии содержащееся в ней закисное железо частично окисляется кислородом воздуха. Некоторое окисление закисного железа происходит также в процессе измельчения пробы вследствие местного разогревания, вызванного раздавливанием и растиранием кусочков пробы. В связи с этим нередки случаи, когда в результате анализа устанавливают окись железа в таких минералах, которые вовсе не должны были бы ее содержать.

Необходимая степень измельчения пробы зависит от состава измельчаемого минерала или породы. В большинстве случаев следует рекомендовать более крупное измельчение, чем для определения других элементов. Оно позволяет свести окисление, происходящее при растворении некоторых легко разлагаемых силикатов, к минимуму; исключения составляют труднорастворимые минералы: турмалин, гранат, мусковит, хромит и некоторые другие, а также содержащие их породы, разложение которых требует очень тонкого измельчения. Ниже приводятся два метода определения закиси железа: один из них — метод с фтористоводородной кислотой, имеющий несколько видоизменений, применим для большинства силикатных минералов и пород, разлагаемых  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; другой ограничен трудноразлагаемыми  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$  минералами и породами и состоит в разложении пробы серной кислотой в запаянной трубке под давлением.

### А. Метод с фтористоводородной кислотой

Сущность этого метода определения закиси железа заключается в том, что навеску пробы разлагают фтористоводородной и серной кислотами в условиях, исключающих окисление закиси железа кислородом воздуха, и полученный раствор титруют затем раствором перманганата или бихромата калия.

*Ход определения.* Навеску пробы в 0,5—1,0 г помещают в специальную платиновую колбочку, закрывающуюся платиновой

пробкой с двумя трубочками, из которых одна, доходящая почти до дна, служит для пропускания углекислоты, другая, короткая, является газоотводящей (рис. 11). В колбочку приливают 10—20 мл разбавленной серной кислоты (1 : 2),

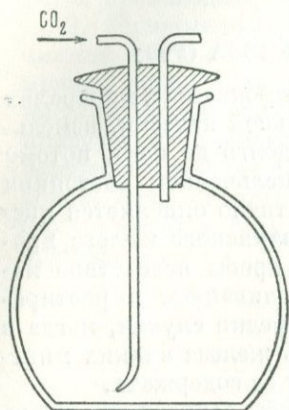
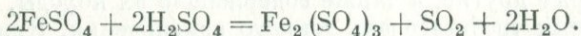


Рис. 11. Платиновая колбочка для определения закиси железа

закрывают пробкой и, присоединив при помощи каучуковой трубки аппарат Киппа, пропускают в нее в течение 3—5 мин. для вытеснения воздуха ток углекислоты<sup>1</sup>. Затем в колбочку приливают отмеренные заранее в платиновый тигель 5—7 мл 40%-ной фтористоводородной кислоты<sup>2</sup>, немедленно закрывают пробкой и, продолжая пропускать CO<sub>2</sub>, нагревают в течение 20—25 мин. при слабом кипении. В большинстве случаев этого времени вполне достаточно для полного разложения навески, и только в редких случаях прибегают к более продолжительному нагреванию.

Слишком продолжительного нагревания следует избегать, так как при выпаривании концентрация серной кислоты в растворе может настолько увеличиться, что частично окислит закисное железо



По окончании разложения колбочку ставят в кристаллизатор или чашку с холодной водой и охлаждают, не прерывая тока углекислоты. Затем пропускание CO<sub>2</sub> прекращают и содержимое колбочки выливают в большую фарфоровую чашку, содержащую 100—150 мл холодной воды<sup>3</sup> и 10 мл насыщенного ра-

<sup>1</sup> Углекислоту промывают пропусканием через промывную склянку с раствором сернокислой меди.

<sup>2</sup> Употребляемые для этой цели фтористоводородная и серная кислоты не должны содержать окисляющихся веществ. Испытание на отсутствие окисляющихся веществ производится прибавлением к разбавленной кислоте одной капли раствора KMnO<sub>4</sub>, которая в случае отсутствия указанных веществ придает раствору слабозеленоватую окраску, не исчезающую в течение нескольких минут. При небольшом содержании окисляющихся веществ их можно перед употреблением кислоты окислить прибавлением нескольких капель раствора KMnO<sub>4</sub> (до появления слабозеленоватой окраски).

<sup>3</sup> Дистиллированную воду следует употреблять хорошо прокипяченную, не содержащую растворенного кислорода воздуха.

створа борной кислоты<sup>1</sup>. Пробку и колбочку быстро споласкивают водой в ту же чашку и немедленно титруют при помешивании стеклянной палочкой 0,05 н. или 0,1 н. раствором перманганата калия до появления исчезающей в течение нескольких секунд слаборозовой окраски раствора. По окончании титрования фарфоровую чашку немедленно освобождают и споласкивают водой или же раствор переводят в платиновую чашку и в нем далее определяют общее содержание железа и двуокись титана.

1 мл 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  соответствует 0,007184 г FeO. Полученное количество FeO перечисляют на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и вычитают из ранее определенного общего содержания железа, выраженного в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Разность представляет количество окисного железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Закисное железо может быть оттитровано также раствором бихромата калия. В этом случае к раствору прибавляют 10 мл 85%-ной фосфорной кислоты и несколько капель дифениламина или дифениламинсульфоната натрия. Фосфорная кислота связывает ионы трехвалентного железа в комплексное соединение и тем устраняет частичное окисление ими индикатора. Благодаря этому конец титрования получается отчетливым, и изменение окраски индикатора происходит точно в эквивалентной точке.

1 мл 0,1 н. раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  соответствует 0,007184 г FeO.

При отсутствии в лаборатории специальной платиновой колбочки разложение пробы может быть произведено в большом платиновом тигле емкостью 50—80 мл. Навеску пробы в 0,5—1,0 г помещают в тигель, смачивают несколькими каплями воды, приливают 10—20 мл горячей разбавленной серной кислоты (1 : 2), прикрывают крышкой и нагревают почти до кипения (на электрической плитке с закрытой спиралью). Затем сдвигают крышку немного в сторону, приливают 5—7 мл фтористоводородной кислоты и, прикрыв тигель крышкой, сейчас же нагревают до слабого кипения. Кипятят в течение 15—20 мин. Когда проба разложится, тигель с крышкой, горячим, погружают в стакан или фарфоровую чашку с 100—150 мл холодной дистиллированной воды и 10 мл насыщенного раствора борной кислоты, перемешивают стеклянной палочкой и сейчас же титруют 0,05—0,1 н. раствором перманганата или бихромата

<sup>1</sup> Борная кислота связывает фтор в плоходиссоциирующую фторборную кислоту  $\text{HBF}_4$  и делает конец титрования более отчетливым. При малом количестве железа борную кислоту можно не прибавлять, так как окраска исчезает не так быстро. Скорость исчезновения окраски возрастает с увеличением содержания железа.

калия. При титровании бихроматом калия к раствору приливают 10 мл 85%-ной фосфорной кислоты и несколько капель дифениламина или дифениламинсульфоната натрия.

Значительно лучшие результаты можно получить, применяя тигель, закрывающийся бакелитовой крышкой с двумя трубочками, из которых одна служит для пропускания углекислоты, а другая, с воронкообразным расширением, — для приливания фтористоводородной кислоты.

Другой вариант состоит в следующем. Навеску пробы в 0,5—1,0 г помещают в платиновую чашку диаметром около 6 см или соответствующих размеров тигель. Чашку ставят на асбестовую сетку (на кольце штатива), а над нею укрепляют опрокинутую парафинированную изнутри воронку большего чем 6 см диаметра, конец которой при помощи каучуковой трубки соединяют с источником углекислоты (аппарат Кипша, баллон с  $\text{CO}_2$ ). Воронку располагают так, чтобы она опускалась на  $\frac{1}{3}$  ниже края платиновой чашки. Когда вся установка собрана, навеску смачивают несколькими каплями дистиллированной воды, приливают 10—20 мл разбавленной серной кислоты (1 : 2) и отмеренные заранее в платиновый тигель 5—7 мл фтористоводородной кислоты. На чашку, как указано, быстро опускают воронку, пускают ток углекислоты и нагревают (при слабом кипении) до полного разложения пробы. Затем охлаждают, не прерывая тока углекислоты, и далее поступают, как указано выше.

Точное определение закиси железа в минералах и горных породах представляет иногда трудноразрешимую задачу. Имеется ряд источников ошибок, устранение которых затруднительно, а иногда и невозможно. Эти источники ошибок следующие.

1. Присутствие в пробе органических веществ кроме углерода в виде графита увеличивает результат определения закиси железа, так как органические вещества окисляются при титровании и увеличивают расход окислителя ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Бихромат калия окисляет органические вещества значительно слабее перманганата, и титрование им закиси железа в этом случае дает более достоверные результаты. При большом количестве органических веществ определение закиси железа ненадежно, а иногда и невозможно.

2. Растворимые сульфиды при переходе в раствор выделяют сероводород, который может частично восстановить присутствующее в растворе трехвалентное железо до двухвалентного, вследствие этого результат определения закиси железа будет несколько завышенным. По мнению многих аналитиков, влияние

сероводорода вряд ли существенно, так как бóльшая часть его улетучивается, не успев вызвать восстановления. Во всяком случае, при тех малых количествах сульфидов, которые встречаются в силикатных породах, это влияние сероводорода можно не принимать во внимание. Присутствием пирита  $\text{FeS}_2$  можно пренебречь, так как он в отсутствие свободного доступа кислорода воздуха очень малорастворим в фтористоводородной и серной кислотах.

3. Возможность окисления закиси железа кислородом воздуха связана с измельчением пробы и дальнейшими операциями. Не рекомендуется очень тонко измельчать пробу, так как с уменьшением крупности зерна опасность окисления закиси железа увеличивается. Продолжительное хранение тонкоизмельченной пробы приводит также к некоторому окислению закиси железа. При разложении навески пробы фтористоводородной и серной кислотами и титровании раствора присутствие фторидов облегчает окисление закиси железа кислородом воздуха. Этого влияния фтор-ионов можно избежать при титровании, связав их борной кислотой в слабодиссоциирующую фтороборную кислоту  $\text{HBF}_4$ . Прибавление борной кислоты имеет и другое назначение (см. ниже).

4. Образующийся при титровании двухвалентный марганец в присутствии фтористоводородной кислоты легко окисляется перманганатом и переходит в малодиссоциирующий фторид трехвалентного марганца  $\text{MnF}_3$ . Вследствие этого конец титрования получается неотчетливым, появляющаяся слаб розовая окраска быстро исчезает. Особенно сильно это выражено в тех случаях, когда содержится большое количество закиси железа, титрование которого сопровождается образованием соответственно большего количества закиси марганца. Следовательно, с повышением содержания закиси железа и увеличением содержания в растворе фтористоводородной кислоты скорость исчезновения появившейся окраски возрастает. Указанное влияние устраняется связыванием ионов фтора борной кислотой, что предупреждает образование  $\text{MnF}_3$  и делает конец титрования отчетливым. При титровании бихроматом калия прибавление борной кислоты следует рекомендовать также, чтобы предупредить окисление закиси железа во время титрования кислородом воздуха.

5. Ванадий, в случае присутствия его в трехвалентном состоянии, окисляется при титровании закиси железа до пятивалентного и увеличивает результат определения. Если содержание его известно, в найденную величину закиси железа можно внести поправку.

6. В случае загрязнения пробы металлическим железом (при измельчении в стальной ступке) последнее должно быть удалено при помощи магнита, иначе результат определения закиси железа будет неверным (завышенным). Металлическое железо при растворении в серной кислоте переходит в закись железа. Выделяющийся же при этом водород восстанавливает часть окисного железа (если оно присутствует) в закисное, что тоже увеличивает результат определения  $\text{FeO}$ .

7. В присутствии перекисных соединений марганца определение закиси железа невозможно.

### Б. Метод разложения в запаянной трубке

При определении закиси железа в минералах, трудно разлагаемых фтористоводородной и серной кислотами (турмалин, сподумен, хромит и др.), разложение навески пробы производится нагреванием с серной кислотой в запаянной стеклянной трубке при  $200\text{--}250^\circ$  под давлением, в автоклаве.

*Ход анализа.* Навеску тонкоизмельченной пробы в  $0,2\text{--}0,5$  г помещают в толстостенную пробирку из обыкновенного стекла длиной 300 мм, диаметром  $20\text{--}25$  мм и толщиной стенок  $2,0\text{--}2,25$  мм, переносят пробирку на паяльный стол и делают в ней на расстоянии  $20\text{--}25$  см от дна перетяжку диаметром  $3\text{--}4$  мм. По охлаждении приливают в пробирку  $20\text{--}25$  мл серной кислоты ( $1 : 2$ )<sup>1</sup>, вытесняют углекислотой находящийся в ней воздух и, не прерывая тока  $\text{CO}_2$ , запаивают пробирку (в месте перетяжки).

Запаянную пробирку помещают в автоклав, наливают в него (до половины) воды, закрывают герметично крышкой и нагревают до  $250^\circ$  в течение не менее  $4\text{--}5$  час. По охлаждении (!) автоклав открывают, вынимают пробирку и смотрят, полностью ли разложилась проба. В случае неполноты разложения пробирку встряхивают и нагревают в автоклаве еще  $3\text{--}4$  часа.

По окончании разложения пробирку вскрывают, для чего в верхнем конце пробирки (выше уровня жидкости) наносят напильником поперечную царапину и к ней плотно прикладывают нагретый докрасна конец стеклянной палочки. В месте

<sup>1</sup> Серную кислоту для этой цели готовят по мере надобности следующим образом: разбавленную серную кислоту ( $1 : 2$ ) наливают в коническую колбу емкостью 500 мл и отмечают ее уровень восковым карандашом; затем в колбу приливают дистиллированной воды в количестве, равном  $\frac{1}{4}$  объема кислоты, и слабым кипячением выпаривают до первоначального объема (уровня).

парапины образуется трещина, и конец пробирки (колпачок) легко отламывается.

Содержимое пробирки сейчас же выливают в коническую колбу емкостью 500 мл, колпачок и внутреннюю поверхность пробирки споласкивают водой, приливают в колбу 100—150 мл прокипяченной дистиллированной воды и 5 мл фосфорной кислоты и титруют 0,05—0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления слабоборозового окрашивания раствора.

Метод разложения серной кислотой в запаянной трубке под давлением дает обычно несколько повышенные результаты по сравнению с методом разложения фтористоводородной кислотой. При небольших содержаниях закиси железа эта разница не имеет существенного значения, но она возрастает с увеличением содержания закиси железа. Причина этого расхождения результатов заключается в том, что если минерал или горная порода содержит пирит или какой-либо другой сульфид и одновременно окисное железо, то происходит окисление пирита и восстановление окиси железа (как известно, один пирит при обработке фтористоводородной и серной кислотами почти не разлагается). При обычных условиях анализа — атмосферном давлении и соответствующей температуре кипения — это взаимодействие при тех небольших количествах сернистых соединений, которые обычно встречаются в силикатных горных породах, не проявляется заметным образом. Однако, как указывает Гиллебранд<sup>1</sup>, «с возрастанием содержания сульфидов влияние их становится все более и более заметным, потому что действию содержащейся в породе окиси железа подвергается бóльшая поверхность пирита. С другой стороны, в условиях метода с запаянной трубкой, при температуре 150—200° и выше, высоком давлении, более продолжительном времени действия и невозможности удаления образующегося сероводорода, сера сульфидов окисляется почти полностью до серной кислоты за счет окисного железа — в виде ли минерала или горной породы с образованием эквивалентного количества закисного железа в добавление к закисному железу, образуемому из самого сульфида». Так, например, при полном окислении сульфидов 0,01% серы может увеличить содержание закиси железа на 0,135%, а 0,1% — вызвать ошибку в 1,35%. При выделении же серы в виде сероводорода (из растворимых сернистых соединений) ошибка в определении закиси железа для указанных выше процентов серы будет составлять 0,18 и 1,80%.

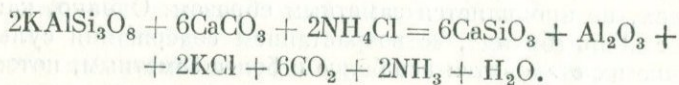
<sup>1</sup> В. Ф. Гиллебранд и Г. Э. Лендель. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., 1935, стр. 818.

**31. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**  
( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Li_2O$ ,  $Rb_2O$ ,  $Cs_2O$ )

При определении щелочных металлов K, Na, Li (Rb и Cs) одной из основных стадий анализа является получение указанных металлов в виде хлоридов, свободных от других металлов.

В аналитической химии имеются два хорошо известных метода получения хлоридов щелочных металлов. Наиболее старый из них — метод Берцелиуса — состоит в разложении анализируемой пробы нагреванием с фтористоводородной и серной кислотами и последующем удалении ряда мешающих элементов.

В методе Смита разложение осуществляется нагреванием и прокаливанием пробы со смесью хлористого аммония и углекислого кальция. Происходящую при прокаливании с указанными реагентами реакцию в случае, например, полевого шпата (ортоклаза) можно представить так:



Как видно из уравнения реакции, металлы при этом превращаются в окислы, кремнекислота связывается в кремнекальциевую соль, а щелочные металлы переходят в хлориды.

Разложение пробы можно производить также прокаливанием ее с одним только хлористым кальцием. При употреблении  $CaCl_2$  разложение получается более совершенным<sup>1</sup>.

При выщелачивании спекшейся массы водой хлориды щелочных металлов переходят в раствор. Одновременно в раствор переходит большое количество кальция в виде хлористого кальция и образовавшегося при действии на спек воды гидрата окиси кальция.

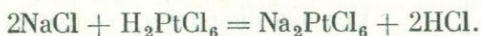
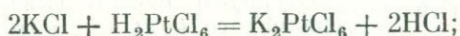
Метод Смита применим почти для всех случаев. В выполнении операций он проще, чем метод Берцелиуса, и имеет то преимущество, что магний почти количественно отделяется от щелочных металлов. Его предпочитают применять и тогда, когда

<sup>1</sup> E. M ä k i n e n. Z. anorg. Chem., 1912, 74, 74.

проба растворима в соляной кислоте (особенно если содержится магний).

Хлориды щелочных металлов, полученные по одному из указанных выше методов, подвергаются далее операции разделения. Наиболее употребительный метод определения калия и в то же время отделения его от натрия основан на нерастворимости платинохлористого калия (хлороплатината калия) в спирте, тогда как соответствующая соль натрия (необезвоженная) в спирте хорошо растворяется.

Платинохлористоводородная кислота  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  берется для реакции с небольшим избытком, чтобы ее хватило на реакцию не только с  $KCl$ , но и с  $NaCl$



В случае недостатка платинохлористоводородной кислоты часть  $NaCl$ , не вступившая в реакцию, выпадет в осадок  $K_2PtCl_6$ , так как  $NaCl$  нерастворим в спирте.

Отфильтрованный осадок  $K_2PtCl_6$  после высушивания взвешивают, пересчитывают на  $KCl$  и вычитают из ранее определенного веса суммы хлоридов щелочных металлов. Натрий, таким образом, определяется по разности.

Вместо взвешивания осадка  $K_2PtCl_6$  многие аналитики предпочитают взвешивать выделенную из этого осадка восстановлением металлическую платину, так как источников ошибок при таком варианте меньше (отклонение состава осадка от формулы  $K_2PtCl_6$ , примеси к осадку  $K_2PtCl_6$  солей других металлов и др.).

Кроме платинохлористоводородной кислоты для определения калия применяют также хлорную кислоту  $HClO_4$ , калиевая соль которой нерастворима в спирте, соответствующая же соль натрия в нем растворима. Оба указанных метода по результатам равноценны.

Если в анализируемой пробе присутствуют рубидий и цезий, то они в зависимости от примененного метода выпадают в осадок с калием в виде  $Rb_2PtCl_6$  и  $Cs_2PtCl_6$  или  $RbClO_4$  и  $CsClO_4$ .

При наличии в пробе лития последний выделяют из полученного осадка хлоридов щелочных металлов методом, описанным на стр. 234. Если почему-либо литий первоначально не был отделен, то разность от вычитания  $KCl$  из суммы хлоридов будет представлять суммарный вес  $NaCl$  и  $LiCl$ .

### А. Метод Лоуренса Смита (разложение силиката и получение хлоридов щелочных металлов)

0,5 г тонкоизмельченной пробы тщательно смешивают в агатовой ступке с равным по весу количеством возогнанного хлористого аммония и с 8-кратным количеством (4 г) углекислого кальция, свободного от щелочей. Смесь при помощи глянцевої бумаги переносят в платиновый пальцеобразный тигель (длинной 8—10 см, шириной у верхнего края 1,8 см и у дна 1,5 см; весом около 25 г), на дно которого для предотвращения прилипания спекшейся массы помещают немного углекислого кальция.

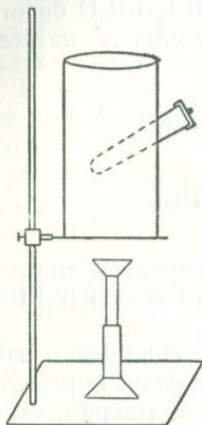
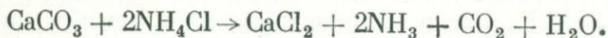


Рис. 12. Установка для спекания пробы

Ступку и пестик смывают щеточкой углекислого кальция, который переносят также в тигель, посыпая поверх смеси. Все эти операции, чтобы избежать потери вещества, рекомендуется производить над листом глянцевої бумаги.

Спекание можно производить и в обычном платиновом тигле емкостью 30 мл. Тигель плотно закрывают крышкой и вставляют в слегка наклонном положении в боковое отверстие цилиндра из асбеста так, чтобы снаружи выделялось немного менее  $\frac{1}{2}$  его длины (рис. 12).

Для этого можно воспользоваться также квадратным щитком (размером  $15 \times 15$  см) из толстого асбестового картона, в центре которого сделано отверстие. Асбестовый цилиндр или квадратный щиток укрепляют соответствующим образом на железном штативе и начинают нагревать тигель. Горелку располагают от тигля на расстоянии, при котором между верхним концом пламени и дном тигля остается пространство в несколько сантиметров (в зависимости от силы пламени). Вначале нагревают слабо, до появления запаха аммиака. Если появляются белые пары хлористого аммония, то нагревание ослабляют. При слабом нагревании  $\text{NH}_4\text{Cl}$  разлагается на  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ ;  $\text{HCl}$  реагирует с углекислым кальцием с образованием хлористого кальция.



По исчезновении запаха аммиака нагревание постепенно усиливают до полного пламени горелки. Наконец, сильно

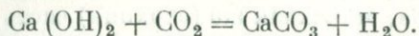
прокаливают на пламени двух наклоненных друг к другу горелок (примерно при  $1000^\circ$ ). Нижняя часть тигля должна быть сильно накалена, наружная же (верхняя) часть, защищенная от пламени асбестом, нагревается значительно слабее, благодаря чему исключается возможность частичного улетучивания хлоридов щелочных металлов. По прошествии  $\frac{3}{4}$ —1 часа сильного прокаливания операция спекания обычно заканчивается. Разлагающими реагентами являются здесь  $CaCl_2$ , получающийся в результате реакции между  $NH_4Cl$  и  $CaCO_3$  (см. приведенную выше реакцию), и  $CaO$ , образующаяся при нагревании избытка  $CaCO_3$ .

Дав тиглю охладиться, спекшуюся пористую массу переносят при помощи легкого надавливания на нее стеклянной палочкой или постукивая по дну тигля пальцем в платиновую чашку или фарфоровый стакан. Спек заливают 50 мл горячей дистиллированной воды. Образовавшаяся при прокаливании известь при этом гасится [ $CaO + H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2$ ]. В раствор кроме хлоридов щелочных металлов переходят избыток хлористого кальция и гидроокись кальция  $Ca(OH)_2$ . Если указанным путем извлечь спек из тигля не удастся, то в него наливают горячую дистиллированную воду и время от времени раздавливают спек стеклянной палочкой. Когда вся спекшаяся масса рассыпется, ее переносят в чашку. Тигель и крышку обмывают водой. Иногда случается, что отмыть тигель начисто не удастся, в тигле остается приплавившаяся небольшая корочка. В этих случаях и не следует стараться ее отмыть, так как хлориды щелочных металлов легко растворимы, и после обработки тигля горячей водой их здесь не должно быть. Приставшая корочка легко удаляется потом при чистке тигля горячей соляной кислотой. Если масса сильно спеклась или образовалась лепешка сплава<sup>1</sup>, ее переносят пинцетом в агатовую ступку и измельчают, раздавливая пестиком. Чашку или стакан накрывают часовым стеклом и ставят на водяную баню. Твердые кусочки время от времени раздавливают стеклянной палочкой. Когда выщелачивание можно считать законченным, раствор, насыщенный гидроокисью кальция, не охлаждая, фильтруют в платиновую чашку или фарфоровый стакан.

Осадок промывают сначала декантацией, а затем на фильтре горячей водой. Прозрачный вначале фильтрат от действия на гидроокись кальция углекислого газа воздуха

<sup>1</sup> Наблюдается в пробах, богатых железом. Для предотвращения сильного спекания или сплавления нужно увеличить количество карбоната кальция.

вскоре начинает мутиться



В зависимости от содержания в пробе щелочных металлов выщелачивание повторяют еще 1 или 2 раза. При анализах проб с высоким содержанием магния рекомендуется промывать осадки не горячей водой, а насыщенным раствором гидроокиси кальция (гидроокись кальция препятствует переходу магния в раствор, осаждая его в виде  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ).

Кроме того, чтобы быть уверенным в удалении из раствора всего магния, фильтрат выпаривают до объема 100 мл, фильтруют и промывают осадок насыщенным раствором гидроокиси кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Оставшийся после выщелачивания остаток испытывают на полноту разложения при спекании растворением его в соляной кислоте (если имеется в виду определение марганца, то остаток растворяют в азотной кислоте). При хорошо проведенном спекании остаток должен полностью раствориться в кислоте, за исключением кремнекислоты, которая выделится в виде беловатых хлопьев, а иногда небольшого количества черных частиц от присутствующих в пробе труднорастворимых рудных минералов (в них обычно щелочей не содержится). В противном случае спекание, очевидно, было неполным, и его следует повторить, взяв новую навеску, или же спечь нерастворившийся остаток дополнительно с соответственно меньшим количеством  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{CaCO}_3$ , при условии, что в нем не имелось легкорастворимых в кислоте калиевых и натриевых силикатов. Полученный после выщелачивания спека фильтрат присоединяют к основному фильтрату.

К раствору, нагретому приблизительно до 60—80°, объемом около 100 мл приливают 6—8 мл аммиака и около 25 мл 10%-ного раствора углекислого аммония<sup>1</sup> и кипятят 5 мин., чтобы удалить из раствора избыточную  $\text{CO}_2$  и тем самым уменьшить в

<sup>1</sup> Продажный углекислый аммоний представляет смесь (из приблизительно эквивалентных количеств) бикарбоната аммония  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и карбамата аммония  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ . Карбаматы аммония, а также кальция, стронция, бария хорошо растворимы в воде; при нагревании раствора до 60° карбамат аммония переходит в карбонат аммония (а карбаматы кальция, стронция и бария — в соответствующие нерастворимые карбонаты). Присутствие аммиака препятствует гидролизу углекислого аммония и превращает бикарбонат в карбонат аммония. Иногда 10%-ный раствор углекислого аммония готовят растворением в 6 н. аммиаке; тогда указанное в тексте прибавление аммиака отпадает.

растворе количество растворенного кальция (в виде бикарбоната). При кипячении необходимо раствор все время помешивать, иначе вследствие оседания на дно осадка  $CaCO_3$  кипение будет сопровождаться толчками, и может произойти выбрасывание раствора. Горячий раствор фильтруют в большую платиновую чашку. Осадок промывают 4—5 раз горячей водой порциями по 10 мл и, так как он мог увлечь с собой небольшое количество щелочей, его пересаждают. Для этого осадок смывают с фильтра в чашку или стакан, в котором производилось осаждение, и, накрыв часовым стеклом, чтобы избежать потерь от разбрызгивания, растворяют в соляной кислоте, приливая ее по каплям через носик чашки (стакана). Сняв и обмыв стекло, раствор доводят водой до объема 60—70 мл, нагревают и повторяют осаждение углекислым аммонием в присутствии аммиака еще раз.

Осадок отфильтровывают через тот же фильтр, что и при первом осаждении, промывают горячей водой и отбрасывают. Соединенные фильтраты выпаривают досуха. Сухой остаток хорошо подсушивают в течение некоторого времени и, наконец, осторожно прокаливают от руки на голом пламени горелки до полного удаления аммонийных солей. Прокаливать при температуре выше темнокрасного каления платины нельзя. Остаток после прокаливания растворяют в 15—20 мл воды.

В растворе помимо хлоридов щелочных металлов находится только небольшое количество кальция (иногда следы) и серная кислота, если последняя содержалась в исследуемой пробе. В случае заметных количеств ее удаляют в виде  $BaSO_4$ . В противном случае вес хлоридов окажется завышенным (в дальнейшем сульфатом натрия будет загрязнен осадок хлороплатината калия).

Для удаления из раствора оставшихся в нем еще кальция и серной кислоты приливают в горячий раствор 2—3 капли 10%-ного раствора хлористого бария и, не отфильтровывая осадка, 2—3 капли аммиака, 0,5 мл 4%-ного раствора щавелевокислого аммония (для осаждения кальция) и 3—5 капель 10%-ного раствора углекислого аммония (для осаждения избытка бария в виде  $BaCO_3$ ). Чашку накрывают часовым стеклом и ставят на  $1/2$ — $3/4$  часа на водяную баню или теплую плитку. Смешанный осадок отфильтровывают через маленький плотный фильтр, фильтрат собирают в платиновую чашку. Осадок промывают 3—4 раза 0,1%-ным раствором щавелевокислого аммония и отбрасывают. Фильтрат выпаривают досуха, остаток подсушивают и слабо прокаливают (не выше темнокрасного каления платины) для удаления аммонийных солей.

При прокаливании в присутствии щавелевоаммониевой соли часть хлоридов может перейти в углекислые соли. Поэтому после растворения остатка в небольшом количестве воды раствор подкисляют соляной кислотой. Для отделения частичек угля, образовавшихся при прокаливании в результате неполного сгорания  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , раствор фильтруют через маленький плотный фильтр в взвешенную платиновую чашку. Фильтр промывают 3—4 раза горячей водой. Фильтрат, содержащий только одни хлориды щелочных металлов, выпаривают досуха, высушивают и осторожно прокаливают до начала сплавления солей. При большом количестве солей, чтобы избежать потерь через растрескивание кристаллов при высушивании, чашку с остатком высушивают, покрыв часовым стеклом. Прокаленный остаток после охлаждения в эксикаторе взвешивают. После взвешивания осадок хлоридов растворяют в небольшом количестве воды, в которой он должен раствориться полностью; в противном случае раствор фильтруют, фильтр тщательно промывают водой, сушат, прокаливают и взвешивают.

Полученный вес вычитают из первоначального веса. Разность составляет вес суммы хлоридов щелочных металлов (обычно  $\text{KCl} + \text{NaCl}$ ; кроме того, в эту сумму могут входить  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CsCl}$  и  $\text{RbCl}$ ).

Если наблюдается легкая расплываемость осадка на воздухе, это может служить признаком наличия лития или неполного отделения кальция от щелочных металлов. В присутствии заметных количеств лития взвешивание осадка хлоридов вследствие большой гигроскопичности лития затруднительно. В этих случаях сначала отделяют литий от калия и натрия по одному из методов, описанных на стр. 232, и определяют его в виде  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Хлориды калия и натрия мало гигроскопичны.

## Приготовление реактивов

1. *Хлористый аммоний*, не содержащий щелочных металлов, готовится медленной возгонкой продажного хлористого аммония в небольшой фарфоровой чашке, над которой помещают стакан с холодной водой. При умеренном нагревании пары хлористого аммония, охлаждаясь, оседают на наружной стороне дна стакана в виде корочки чистых кристалликов, откуда их время от времени снимают шпателем.

2. *Углекислый кальций*, не содержащий щелочных металлов, готовится растворением подлежащего очистке углекислого кальция в таком количестве соляной кислоты, которое достаточно только для растворения  $\text{CaCO}_3$ . Раствор кипятят для

удаления  $CO_2$  и затем нейтрализуют аммиаком до слабого запаха. Выпавший осадок гидроокисей железа, алюминия и др. отфильтровывают, фильтрат нагревают до  $70-80^\circ$  и приливают к нему насыщенный раствор чистого углекислого аммония и несколько миллилитров аммиака. Когда осадок  $CaCO_3$  осядет, пробуют на полноту осаждения.

Осадок в стакане тщательно промывают сначала декантацией, а затем на фильтре (воронка Бюхнера) горячей водой до отрицательной реакции на  $Cl^-$ , высушивают и сохраняют в банке с притертой пробкой. Полученный таким путем  $CaCO_3$  все же содержит некоторое количество щелочных металлов, которое необходимо определить, чтобы можно было внести соответствующую поправку в результаты анализов. Для определения щелочных металлов в полученном  $CaCO_3$  навеску последнего в 4 г растворяют в соляной кислоте, осаждают кальций углекислым аммонием и аммиаком, фильтруют и далее поступают, как описано выше. Если содержание щелочных металлов в углекислом кальции окажется большим, его следует вновь подвергнуть очистке. Глухой опыт с 4 г углекислого кальция должен дать не более 0,001 г хлористых щелочей.

3. 10%-ный раствор углекислого аммония готовят растворением 10 г  $(NH_4)_2CO_3$  в 100 мл 6 н. аммиака. 6 н. раствор аммиака получают разбавлением 40 мл крепкого аммиака (уд. в. 0,90) 60 мл воды (см. примечание на стр. 218).

## Б. Разложение силиката фтористоводородной и серной кислотами

Число природных силикатов, неполностью разлагаемых фтористоводородной кислотой, невелико. Сюда относятся: топаз, силлиманит, андалузит, дистен (кианит), сподумен, циркон, ставролит и некоторые разновидности турмалина. Для их разложения рекомендуется измельченную пробу минерала сильно прокалить в платиновом тигле и сплавить с фтористым аммонием, избыток последнего удалить прокаливанием и перевести фториды нагреванием с серной кислотой в сульфаты. Минералы шпинель, графит, пирит, ильменит и некоторые другие также трудно разлагаются фтористоводородной кислотой, но они не содержат щелочных металлов, поэтому их присутствие не вызывает осложнений.

*Ход анализа.* Около 1 г измельченной пробы смачивают в платиновой чашке или тигле несколькими каплями воды, приливают 0,5 мл концентрированной серной кислоты, затем 10 мл фтористоводородной кислоты и выпаривают вначале на водяной

бане, пока не прекратится выделение фтористого водорода, затем на электрической плитке до обильного выделения белых паров серного ангидрида, чтобы быть уверенным в полном удалении фтористоводородной кислоты. Если проба разложилась неполностью и на дне чашки ощущаются твердые частицы неразложившейся породы или минерала, выпаривание повторяют, но уже с половинным количеством фтористоводородной кислоты. Удалять полностью серную кислоту не следует, иначе могут образоваться нерастворимые основные сульфаты.

Остаток должен быть слегка влажным, чтобы при обработке его водой получился прозрачный раствор. Если присутствовал барий, остается осадок  $BaSO_4$ , который может быть использован для определения бария. В осадке кроме  $BaSO_4$  могут находиться также труднорастворимые сульфаты стронция и кальция. Слегка влажный остаток растворяют при нагревании в 100 мл воды и, доведя полученный раствор до кипения, осаждают серную кислоту небольшим количеством 10%-ного раствора хлористого бария, подкислив предварительно раствор 3—5 каплями соляной кислоты, чтобы при выпадении осадка  $BaSO_4$  уменьшить адсорбцию им калия. Затем, не отфильтровывая осадка  $BaSO_4$ , осаждают тотчас в горячем растворе небольшим количеством аммиака и углекислого аммония присутствующие в растворе алюминий, железо, кальций и введенный при осаждении серной кислоты избыток бария. Когда осадок отстоится, раствор фильтруют, осадок промывают сначала декантацией, а затем на фильтре горячей водой и отбрасывают; фильтрат выпаривают досуха. Остаток высушивают, удаляют осторожным прокаливанием аммонийные соли, смачивают 1—2 каплями соляной кислоты, растворяют в воде, приливают до сильнощелочной реакции раствор гидроокиси бария (баритовая вода) и кипятят. Эти операции необходимо производить в платиновой или хорошей фарфоровой чашке, но не в стеклянной посуде, чтобы не извлечь щелочь из стекла. Выпавший осадок  $Mg(OH)_2$  отфильтровывают, промывают горячей водой и отбрасывают. В фильтрат приливают для осаждения бария аммиак и углекислый аммоний, нагревают 20—25 мин. и фильтруют. Осадок промывают горячей водой и отбрасывают. Фильтрат выпаривают досуха, остаток прокалывают для удаления аммонийных солей, растворяют в воде и оставшийся еще в растворе барий снова осаждают несколькими каплями аммиака и углекислого аммония. Так поступают до тех пор, пока в растворе не прекратится образование осадка углекислого бария. Наконец, раствор выпаривают во взвешенной платиновой чашке досуха, удаляют осторожным прокаливанием аммонийные соли, остаток смачивают

несколькими каплями соляной кислоты, высушивают, осторожно прокаливают от руки до начала сплавления солей, охлаждают и взвешивают.

Полученный вес остатка представляет сумму хлоридов щелочных металлов (обычно  $KCl + NaCl$ ).

Кроме приведенного способа для удаления магния рекомендуется применять метод Шаффгота<sup>1</sup>, основанный на осаждении магния спиртовым раствором углекислого аммония. Магний при этом осаждается количественно в виде кристаллической углеаммонийно-магниевои соли состава  $[MgCO_3(NH_4)_2CO_3 \cdot 6H_2O]$ . Вместе с магнием выпадает частично и литий. При больших количествах лития это обстоятельство необходимо иметь в виду. Сухой остаток, содержащий щелочные металлы и магний в виде хлоридов, прокаливают для удаления аммонийных солей, смачивают несколькими каплями соляной кислоты, растворяют в 25 мл воды, приливают равный объем 95%-ного этилового спирта и затем 25 мл реактива Шаффгота и оставляют стоять 2—3 часа при частом помешивании. Оставшиеся в растворе после осаждения аммиаком и углекислым аммонием кальций и магний осаждаются при этом в виде углекислых солей. Осадок отфильтровывают и промывают спиртовым раствором Шаффгота; фильтрат выпаривают досуха. Остаток прокаливают, растворяют в воде и вновь фильтруют, если необходимо; осадок промывают водой. К фильтрату прибавляют 1—2 капли соляной кислоты и выпаривают во взвешенной платиновой чашке досуха. Остаток прокаливают до начала плавления солей, охлаждают и взвешивают.

Полученный вес остатка представляет собой сумму хлоридов щелочных металлов.

Для контроля чистоты осадка его растворяют в небольшом количестве воды. Если осадок растворится неполностью, раствор фильтруют и вновь выпаривают досуха. Остаток прокаливают, охлаждают и взвешивают.

Из других изменений, упрощающих метод, заслуживает быть отмеченным предложение Кришной<sup>2</sup>, рекомендующего после разложения пробы фтористоводородной кислотой нагревать сульфатный остаток до полного прекращения выделения паров серного ангидрида. Окислы и соли железа, алюминия, титана и фосфора становятся при этом нерастворимыми в воде. Сухой остаток далее тщательно разбивают и кипятят в течение нескольких минут с небольшим количеством воды; затем, не фильтруя, приступают к обычной обработке.

<sup>1</sup> S c h a f f g o t t. Pogg. Ann., 1858, 104, 482; Z. anorg. Chem., 1908, 58, 427.

<sup>2</sup> Н. В. К р и ш н а у а. Chem. News, 1913, 107, 100.

## Приготовление реактивов

1. *Реактив Шаффгота.* Смесь, состоящую из 18 мл концентрированного аммиака, 75 мл воды и 95 мл этилового спирта, насыщают твердым углекислым аммонием. Через несколько часов жидкость отфильтровывают от нерастворившегося избытка соли.

### В. Определение калия в виде хлороплатината $K_2PtCl_6$

Полученный выше осадок суммы хлоридов щелочных металлов растворяют в нескольких миллилитрах воды и переводят раствор в маленькую фарфоровую чашку (в платиновой возможно образование нерастворимого соединения двухвалентной платины). К раствору приливают при помешивании рассчитанное количество 10%-ного раствора платинохлористоводородной кислоты  $H_2PtCl_6$ , чтобы все щелочные металлы превратить в хлороплатинаты. Количество присутствующей воды должно быть достаточным, чтобы при добавлении реактива предупредить слишком быстрое образование осадка  $K_2PtCl_6$ , при котором выделяющиеся кристаллы захватывают маточный раствор.

Количество потребного для реакции 10%-ного раствора  $H_2PtCl_6$  рассчитывается из допущения, что сумма хлоридов щелочей ( $P$ ) целиком состоит только из  $NaCl$ . При расчете на  $KCl$ , ввиду его более высокого, чем натрия, атомного веса, количество платинохлористоводородной кислоты получится меньшим, а в случае преобладания в осадке натрия этого количества окажется недостаточно.

Составив пропорцию:  $2NaCl : H_2PtCl_6 = P : X$ , находят  $X$ :

$$X = \frac{P \cdot H_2PtCl_6}{2NaCl}.$$

**Пример.** Пусть вес хлоридов щелочных металлов определен в 0,0632 г, следовательно:

$$X = \frac{0,0632 \cdot H_2PtCl_6}{2NaCl} = \frac{0,0632 \cdot 410}{117} = 0,2215 \text{ г.}$$

Так как 1 мл 10%-ного раствора содержит 0,1 г  $H_2PtCl_6$ , то для того чтобы в реакцию взять 0,2215 г + небольшой избыток, берут 2,5 мл 10%-ного раствора  $H_2PtCl_6$ .

Ниже приводится табл. 2 для быстрого определения необходимого для реакции количества 10%-ного раствора  $H_2PtCl_6$ .

Если вес суммы хлоридов щелочных металлов больше 0,1 г, то для обработки платинохлористоводородной кислотой можно взять только часть осадка, растворив его в мерной

Таблица 2

| Вес хлоридов<br>в г | Необходимое количество миллилитров 10%-ного раствора $H_2PtCl_6$ | Вес хлоридов<br>в г | Необходимое количество миллилитров 10%-ного раствора $H_2PtCl_6$ |
|---------------------|--|---------------------|--|
| < 0,005             | 0,2  | 0,040—0,050         | 1,7  |
| 0,005—0,010         | 0,3  | 0,050—0,060         | 2,0  |
| 0,010—0,015         | 0,5  | 0,060—0,070         | 2,5  |
| 0,015—0,020         | 0,7  | 0,070—0,080         | 3,0  |
| 0,020—0,025         | 0,9  | 0,080—0,090         | 3,2  |
| 0,025—0,030         | 1,0  | 0,090—0,100         | 3,5  |
| 0,030—0,035         | 1,2  | 0,100—0,110         | 4,0  |
| 0,035—0,040         | 1,4  | 0,110—0,120         | 4,2  |
|                     |  | 0,120—0,130         | 4,5  |

колбе, откуда пипеткой для анализа можно брать любую меньшую часть.

После прибавления 10%-ного раствора  $H_2PtCl_6$  раствор выпаривают на некипящей водяной бане до такого состояния, когда получившаяся сиропообразная жидкость при охлаждении начнет кристаллизоваться.

Выпаривание удобно также производить, поместив чашку на стакан с водой, подогреваемый электрической плиткой, песочной баней или слабым пламенем горелки.

Выпаривать раствор досуха ни в коем случае не следует, так как  $Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  может потерять свою кристаллизационную воду, в результате чего он станет менее растворимым в спирте, и отделение калия от натрия ввиду этого будет неполным.

По охлаждении закристаллизовавшуюся массу смачивают 5—10 мл 80%-ного (по объему) этилового спирта<sup>1</sup> и дают ей постоять около 5 мин., в течение которых осадок время от времени растирают платиновым шпателем или стеклянной палочкой, конец которой расплюснут в виде пестика. Затем раствор декантируют через маленький фильтр, промытый предварительно спиртом. Осадок в чашке вновь обрабатывают небольшим

<sup>1</sup> Применение более крепкого или абсолютного спирта может привести к разложению хлороплатината натрия и осаждению хлористого натрия  $Na_2PtCl_6 \rightarrow 2NaCl + PtCl_4$  (J. M o r o z e w i e z. Anzeig. Akad. Krakau, 1906, 796). 80%-ный этиловый спирт готовят, смешивая 5 объемов 95%-ного спирта с 1 объемом воды. Уд. в. такого спирта равен 0,86.

количеством 80%-ного спирта (2—3 мл) и поступают так до тех пор, пока сливаемый спирт не будет бесцветным и в осадке не исчезнут оранжевые крупинки хлороплатината натрия, растворяющегося в спирте.

Оставшийся в чашке и на фильтре золотисто-желтый осадок хлороплатината калия подсушивают несколько минут на воздухе для удаления спирта, после чего осадок растворяют в горячей воде и собирают раствор в взвешенную платиновую чашку или тигель. Раствор выпаривают на водяной бане досуха. Высушивают в сушильном шкафу при 130—135° в течение 1 часа, прикрыв чашку или тигель, чтобы избежать потерь вследствие возможного растрескивания осадка. По охлаждении в эксикаторе осадок взвешивают.

Умножая полученный вес  $K_2PtCl_6$  на 0,3067, получают вес KCl; вычитая вес KCl из ранее определенного суммарного веса хлоридов щелочных металлов, находят вес NaCl. Если в пробе присутствовал литий и он не был отделен от хлоридов щелочных металлов, определенный по разности вес NaCl будет представлять вес  $NaCl + LiCl$ .

Для выражения результатов анализа в виде  $K_2O$  и  $Na_2O$  вес KCl умножают на 0,6317, а вес NaCl — на 0,5303. Все операции с хлороплатинатами необходимо производить в помещении, свободном от паров аммиака и аммонийных солей во избежание образования хлороплатината аммония  $(NH_4)_2PtCl_6$ , который при дальнейших операциях ведет себя так же, как и хлороплатинат калия. Анализ в этой стадии работы рекомендуется заканчивать по возможности быстрее, не прерывая его на несколько дней.

Если имеется подозрение, что осадок содержит  $(NH_4)_2PtCl_6$ , то для разрушения этой соли осадок выпаривают сначала с царской водкой, а затем с соляной кислотой на некипящей водяной бане.

Получающиеся при проведении анализа растворы, содержащие платину (спиртовой фильтрат, содержащий  $Na_2PtCl_6$  и раствор взвешенного осадка  $K_2PtCl_6$ , необходимо сохранять, собирая их в специально выделенную для этой цели склянку. По мере накопления достаточного количества раствора содержащуюся в нем платину подвергают регенерации.

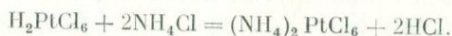
#### Регенерация платиновых остатков

Для выделения платины из водноспиртового раствора, содержащего  $K_2PtCl_6$  и  $Na_2PtCl_6$ , раствор выпаривают, не доводя его до сухого состояния, чтобы избежать образования взрывчатой этиленхлористой платины  $(C_2H_4)PtCl_2$ . К остатку приливают 6 н. раствор NaOH, содержащий 8—

10% глицерина, и кипятят. Глицерин восстанавливает платину до металла, выпадающего в виде черного порошкообразного осадка

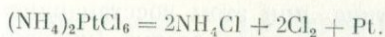


Когда раствор обесцветится, его фильтруют и осадок платины промывают раствором, содержащим в 100 мл 1 мл соляной кислоты и 1 г хлористого аммония. Осадок высушивают, прокаливают для разложения органических соединений и растворяют в смеси, состоящей из 1 ч. азотной и 4 ч. соляной кислоты, при слабом нагревании на некипящей водяной бане. Раствор разбавляют равным объемом воды и выпаривают до сиропообразной консистенции, вновь разбавляют водой, приливают равный объем соляной кислоты и снова выпаривают. Остаток растворяют в возможно малом количестве воды, раствор приводят к концентрации (приблизительно) 5 г платины в 100 мл, нагревают до кипения и приливают на 100 мл раствора 50 мл 20%-ного раствора хлористого аммония



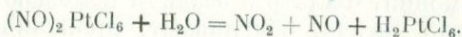
Осаждение хлористым аммонием необходимо для удаления следов натрия, удерживаемых платиновой чернью.

Осадок хлороплатината аммония отфильтровывают (раствор с осадком должен быть хорошо охлажден), промывают 20%-ным раствором хлористого аммония, затем 95%-ным спиртом или ледяной водой. Осадок высушивают, прокаливают в фарфоровом тигле и взвешивают

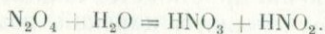


Полученный осадок губчатой платины растворяют в царской водке, выпаривают на водяной бане до сиропообразной консистенции, приливают воды и дают постоять, затем приливают равный объем соляной кислоты и снова выпаривают. Эту обработку повторяют 3—4 раза (для разрушения нитрозохлорной платины).

При растворении платины в царской водке кроме платинохлороводородной кислоты  $H_2PtCl_6$  образуется платинистохлороводородная кислота  $H_2PtCl_4$ , растворы которой окрашены в интенсивнобурый цвет, и нитрозохлорная платина  $(NO)_2PtCl_6$ . Примесь этих соединений к реактиву является вредной, так как в их присутствии результаты для калия получаются пониженными. При выпаривании с водой нитрозохлорная платина распадается по уравнению



Так как  $NO_2(N_2O_4)$  частью остается в растворе, имеем



Последние с имеющейся в растворе соляной кислотой дают хлористый нитрозил  $NOCl$ , который образует вновь нитрозохлорную платину. Поэтому для разрушения последней раствор, как указано выше, обрабатывают водой и соляной кислотой, пока не прекратится выделение паров азотистой кислоты  $HNO_2$ . Перед последним выпариванием раствор для окисления двухвалентной платины  $H_2PtCl_4$  насыщают хлором.

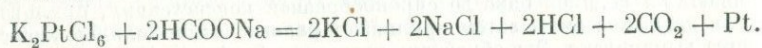
Наконец, остаток растворяют в воде, содержащей в 100 мл 1 мл соляной кислоты, и соответствующим разбавлением получают реактив

требуемой концентрации. Водный раствор платинохлороводородной кислоты обладает чисто желтым цветом. Кристаллы буро-красного цвета весьма гигроскопичны.

### Г. Определение калия по платине, выделенной из осадка $K_2PtCl_6$

Некоторые аналитики предпочитают взвешивать не осадок  $K_2PtCl_6$ , а выделенную из него восстановлением металлическую платину, по которой далее и рассчитывают содержание калия. Преимущества этого варианта заключаются в уменьшении количества возможных при осаждении  $K_2PtCl_6$  ошибок: например, осадок  $K_2PtCl_6$  не всегда удается получить свободным от примесей солей других металлов; состав осадка отклоняется от формулы  $K_2PtCl_6$  и др.

Выделение платины обычно производят следующим образом. В стаканчик или фарфоровую чашку, в которой находится растворенный в горячей воде осадок  $K_2PtCl_6$  (в случае необходимости раствор фильтруют), прибавляют немного твердой муравьинонатриевой соли и слегка нагревают. Прибавление муравьинонатриевой соли надо производить постепенно, малыми порциями. Платина при этом восстанавливается и выпадает из раствора в виде черного осадка (порошка), пристающего иногда довольно плотно к стенкам посуды.



Чтобы сбить платину в компактный, легко фильтруемый осадок, раствор выпаривают (досука), остаток обрабатывают горячей водой, подкисляют соляной кислотой и фильтруют через маленький фильтр, промывая осадок водой. Если фильтрат не совсем прозрачен (платина проходит частично сквозь фильтр), промывание рекомендуется вести водой, содержащей немного хлористого аммония. Фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель, обугливают, прокалывают (сильное и длительное прокалывание излишне) и взвешивают.

Если платина прочно пристала к стенкам чашки или стаканчика, то приливают немного царской водки и выпаривают на некипящей водяной бане досука, смачивают соляной кислотой и снова выпаривают. Растворяют в воде, прибавляют несколько кристалликов муравьинонатриевой соли, выпаривают, остаток обрабатывают горячей водой и фильтруют. Отфильтрованную платину присоединяют к главному осадку.

Кроме муравьинонатриевой соли для восстановления платины рекомендуется применять также металлический магний

(в виде ленты). Ход определения в этом случае следующий<sup>1</sup>.

Осадок  $K_2PtCl_6$  растворяют в горячей воде, прибавляют 1 мл соляной кислоты и около 0,2 г магниевой ленты, которую удерживают на дне стакана при помощи стеклянной палочки. Когда магний почти весь растворится, приливают несколько миллилитров разбавленной соляной кислоты и дают осадку осесть. При полном восстановлении раствор должен быть бесцветным и прозрачным; в противном случае восстановление продолжают, применяя меньшее количество магниевой ленты. Приливают соляную кислоту, кипятят и фильтруют через маленький фильтр. Осадок промывают водой до исчезновения в промывных водах реакции на хлор. Фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель, обугливают, прокалывают и взвешивают.

Умножая вес металлической платины на 0,7614, получают вес  $KCl$ . Вычитая вес  $KCl$  из ранее определенного веса суммы хлоридов щелочных металлов, получают вес  $NaCl$ .

Для вычисления  $K_2O$  вес платины умножают на 0,4812. Для вычисления  $Na_2O$  вес  $NaCl$  умножают на 0,5303.

#### Д. Определение калия в виде перхлората $KClO_4$ ,

Определение калия в виде перхлората (хлорнокислого) калия основано на нерастворимости его в спирте, тогда как соответствующие соли натрия и лития в нем растворимы. Соли аммония и сульфаты должны отсутствовать. Хлориды магния, кальция, стронция и бария определению не мешают (перхлораты этих элементов растворимы в спирте).

Таблицу растворимости перхлоратов щелочных и щелочно-земельных металлов и аммония (в воде и спирте) см. стр. 235. Осадок, содержащий хлориды щелочных металлов, после того как он был взвешен для определения суммарного веса хлоридов, растворяют в 5—10 мл воды, приливают одну каплю соляной

<sup>1</sup> Дается по описанию метода определения калия в минеральных рассолах и буровых водах, приведенного у В. Ф. Гиллебранда и Г. Э. Ленделя (Практическое руководство по неорганическому анализу. М., 1937, стр. 574), с незначительным изменением применительно к данному случаю.

При исследовании минеральных рассолов и буровых вод осаждение калия в виде хлороплатината производится непосредственно после подкисления исследуемого раствора 5 мл соляной кислоты. Этот метод допускает определение калия в присутствии сульфатов, хлоридов, фосфатов, нитратов, боратов, растворенной кремниевой кислоты, солей натрия, кальция, стронция, бария, магния, железа и алюминия.

кислоты и 2—3 мл 60%-ной хлорной кислоты  $\text{HClO}_4$  и выпаривают на электрической плитке или песчаной бане до выделения густых белых паров хлорной кислоты. Хлориды при этом превращаются в перхлораты. К хорошо охлажденному остатку приливают 20 мл абсолютного этилового спирта, содержащего 0,2% хлорной кислоты, очень тщательно растирают стеклянной палочкой, дают постоять несколько минут (при охлаждении в ледяной воде) и фильтруют через тигель с пористым дном № 3. Приливать спирт к горячей хлорной кислоте опасно — возможен взрыв.

Осадок промывают 2—3 раза небольшими порциями холодного абсолютного спирта, содержащего 0,2% хлорной кислоты, растворяют в небольшом количестве горячей воды, приливают 1 мл хлорной кислоты, выпаривают и в дальнейшем поступают, как указано выше. Фильтруют через взвешенный тигель № 3 и промывают осадок абсолютным спиртом, содержащим 0,2% хлорной кислоты и насыщенным непосредственно перед употреблением хлорнокислым калием  $\text{KClO}_4$  (насыщение спирта  $\text{KClO}_4$  производят при помощи взбалтывания его с кристалликами  $\text{KClO}_4$  в течение 10 мин., после чего прозрачный спирт с осевшего осадка сливают).

Осадок высушивают при 120—130° в сушильном шкафу в течение 1 часа и взвешивают. Умножая полученный вес  $\text{KClO}_4$  на 0,5381, получают вес  $\text{KCl}$ ; вычитая вес  $\text{KCl}$  из определенного ранее веса суммы хлоридов щелочных металлов, получают вес  $\text{NaCl}$ . Если в пробе присутствовал литий и он не был отделен от хлоридов щелочных металлов, то полученный по разности вес будет представлять вес  $\text{NaCl} + \text{LiCl}$ . Для пересчисления результатов анализа на  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  вес  $\text{KCl}$  умножают на 0,6317, а вес  $\text{NaCl}$  — на 0,5303.

Растворы, содержащие спирт и хлорную кислоту, должны быть вылиты. Регенерация спирта из таких растворов требует особых мер предосторожности во избежание могущего быть взрыва.

### Е. Определение калия кобальтнитритным методом

Взвешенные хлориды (или сульфаты) щелочных металлов растворяют в 5—10 мл воды и раствор переводят в фарфоровую чашку диаметром 7—8 см. К раствору приливают несколько капель 15%-ного раствора уксусной кислоты и выпаривают до возможно малого объема. Затем приливают по каплям при постоянном помешивании большой избыток кобальтнитрита натрия  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ , отчего сейчас же выпадает желтый осадок

соли калия, натрия и кобальта, раствор же окрашивается в бурый цвет.

Раствор с осадком оставляют отстаиваться в течение 10—12 час., после чего раствор сливают с осадка в стаканчик емкостью 50 мл. К осадку приливают несколько меньший объем свежего кобальтового реактива и содержимое чашки выпаривают на водяной бане при помешивании палочкой до сиропообразной консистенции; во время выпаривания в чашку приливают два раза по 1 мл 15%-ного раствора уксусной кислоты. По охлаждении сиропообразная масса не должна затвердевать.

После охлаждения в чашку приливают для растворения избытка кобальтинитрита натрия 5 мл дистиллированной воды и дают раствору стоять в течение 1 часа при частом размешивании. Затем раствор, слитый ранее в стаканчик, и раствор с осадка фильтруют через взвешенный тигель с пористым дном. Осадок промывают водой до тех пор, пока вода не станет бесцветной. Чтобы не вызвать растворения осадка, следует избегать просасывания воздуха через осадок во время его промывки. После промывки осадок тщательно отсасывают и высушивают в сушильном шкафу в течение 1—2 час. при  $110^\circ$ .

При неполной отмывке избытка кобальтинитрита натрия осадок после высушивания будет окрашен в бурый цвет, поэтому операцию отмывки — размешивание осадка с водой — необходимо производить тщательно.

Найденное количество кобальтинитрита калия для пересчета на  $KCl$  умножают на фактор 0,3285, а для пересчета на  $K_2O$  — на фактор 0,2074. В вычисление вводят поправку глухого опыта.

При малом содержании в пробе калия и большом натрия определение может быть упрощено. В таких случаях можно обойтись без выпаривания раствора до сиропообразной консистенции; после отстаивания и размешивания осадка его отфильтровывают через тигель с пористым дном, промывают сначала водой, содержащей немного кобальтового реактива или хлористого натрия, и затем несколько раз дистиллированной водой.

Изложенный метод находит применение в тех случаях, когда определение щелочных металлов не преследует особой точности. Этот метод проще других, занимает немного времени и обходится без применения дорогостоящих реактивов.

**Приготовление реактива.** Растворяют 30 г азотнокислого кобальта  $Co(NO_3)_2$  в 60 мл воды и 50 г азотнокислого натрия  $NaNO_2$  в 100 мл воды. Оба раствора сливают в

один, приливают 10 мл ледяной уксусной кислоты и дают отстояться в течение суток в темном месте. Раствор отфильтровывают в склянку темного стекла и хранят в темном месте.

### Ж. Определение лития ( $\text{Li}_2\text{O}$ )

Старейшим и наиболее известным методом определения лития является метод Гуча<sup>1</sup>, основанный на растворимости хлористого лития в амиловом спирте (в 10 мл амилового спирта растворяется 0,66 г хлористого лития), тогда как хлориды калия и натрия в амиловом спирте практически нерастворимы (в 10 мл амилового спирта растворяется 0,0005 г  $\text{KCl}$  и 0,0004 г  $\text{NaCl}$ ).

Заслуживает внимания также метод выщелачивания  $\text{LiCl}$  ацетоном<sup>2</sup>. Преимущество этого метода состоит в том, что в результате определения лития не приходится вносить поправки на калий и натрий, так как растворимость  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  в ацетоне равна нулю.

Разложение анализируемого образца и выделение суммы хлоридов щелочей производят по методу Лоуренса Смита (стр. 216).

При значительном содержании лития последний может при отделении кальция углекислым аммонием выпасть частично в осадок углекислого кальция в виде  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Так как углекислый литий плохо растворим, осаждение кальция углекислым аммонием рекомендуется производить в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (1—2 г), значительно повышающего растворимость  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (в 100 ч. воды при  $100^\circ$  растворяется 0,73 ч.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , при  $10^\circ$ —1,4 ч.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). При определении лития попутно можно определить из той же навески калий и натрий.

#### а) Метод Гуча (отделение лития амиловым спиртом)

Осадок хлоридов щелочных металлов растворяют в небольшом количестве воды и отфильтровывают в коническую колбу емкостью 50 мл. Колбу помещают на электрическую плитку и содержимое выпаривают до объема, при котором еще не начинают выкристаллизовываться соли. После охлаждения в колбу приливают 10—20 мл амилового спирта и нагревают. Нижний водный слой скоро начинает кипеть и испаряться через верхний слой амилового спирта. Так как кипение часто сопровождается

<sup>1</sup> G o o c h. Proc. Am. Acad. Arts a. Sci., 1886, 22, 177; Am. Chem. J., 1887, 9, 33.

<sup>2</sup> М. Н. В г о у н а. J. N. R e e d y. J. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1930, 2, N 3.

толчками, особенно перед началом кристаллизации солей, то за кипением необходимо следить, чтобы избежать возможных потерь. Вскоре на дне колбочки появляется корочка хлористых солей калия и натрия; при этом кипение становится спокойным, без толчков. Когда вся вода удалена, начинает кипеть амиловый спирт (темп. кип.  $132^\circ$ ). Кипячение продолжают 30—45 мин. Затем, охладив немного колбу, в нее приливают 3—4 капли концентрированной соляной кислоты для растворения образующегося вследствие гидролиза  $LiOH$  и кипятят еще 2—3 мин. Слегка охладив, фильтруют через тигель с пористым дном, собирая фильтрат в градуированный цилиндр емкостью 50 мл или пробирку.

Объем фильтрата отмечают без промывной жидкости (фильтрование можно производить также через маленький бумажный фильтр, смоченный амиловым спиртом). При количествах лития, превышающих 0,02 г, раствор декантируют, осадок промывают небольшим количеством амилового спирта, растворяют в нескольких каплях воды и операцию выщелачивания амиловым спиртом повторяют.

Осадок на фильтре промывают при помощи капельной пипетки амиловым спиртом, обезвоженным кипячением. Фильтрат с промывной жидкостью, помещенный во взвешенный платиновый тигель или чашку, выпаривают досуха (под тягой). Сухой остаток смачивают несколькими каплями разбавленной серной кислоты (1 : 2), выпаривают и избыток серной кислоты удаляют осторожным отдымливанием на голом пламени горелки. Прокаливают слегка в течение 1—2 мин., и если при этом остаток будет содержать еще несгоревшие частицы органического вещества, его смачивают несколькими каплями воды, 1—2 каплями серной кислоты и вновь выпаривают и прокаливают. При прокаливании кислая соль  $LiHSO_4$ , образовавшаяся при выпаривании с серной кислотой, переходит в среднюю соль  $Li_2SO_4$ .

После удаления органических веществ остаток плавят в течение 1 мин., охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Чтобы предотвратить потерю частичек сплава от растрескивания при охлаждении, необходимо тигель прикрывать крышкой.

Из полученного веса  $Li_2SO_4$  вычитают на каждые 10 мл фильтрата, не считая амилового спирта, пошедшего на промывание, поправку в размере 0,00059 г, если литий сопровождается одним  $KCl$ , 0,0005 г, — если присутствует один  $NaCl$  и 0,00109 г, — если присутствуют хлориды обоих металлов.

Для перевода полученного количества  $Li_2SO_4$  в  $Li_2O$  вес  $Li_2SO_4$  умножают на 0,2718.

Если одновременно с определением лития необходимо определить из той же навески калий и натрий, то нерастворимый в амиловом спирте осадок  $KCl + NaCl$  переводят растворением в небольшом количестве воды во взвешенную платиновую чашку, выпаривают с несколькими каплями соляной кислоты, высушивают и прокаливают до начала плавления солей. По охлаждении взвешивают. Чашку с осадком  $KCl + NaCl$  можно взвесить также, если ее высушить в течение 1 часа в сушильном шкафу при  $130-150^\circ$  и охладить в эксикаторе.

В полученный вес  $KCl + NaCl$  вносят поправку на растворимость хлоридов калия и натрия в амиловом спирте. На каждые 10 мл амилового спирта, не считая пошедшего на промывание, прибавляют 0,00051 г, если остаток целиком представляет  $KCl$ , 0,00041 г — если остаток состоит из  $NaCl$ , и 0,00092 г — если присутствуют оба хлорида. Эта поправка может быть небольшой, если для выщелачивания лития не брать большого избытка амилового спирта и если перед фильтрованием объем спирта был уменьшен выпариванием.

Для определения количества каждого элемента в отдельности осадок  $KCl + NaCl$  растворением в небольшом количестве воды переводят в маленькую фарфоровую чашку, и разделение производят платинохлороводородной кислотой. В результат вносят вышеуказанные поправки на растворимость хлоридов в амиловом спирте.

#### *б) Отделение лития ацетоном*

Раствор, содержащий хлориды щелочных металлов, выпаривают досуха. Сухой остаток измельчают маленьким пестиком или стеклянной палочкой в тонкий порошок. Приливают 25 мл сухого ацетона, к которому прибавлена 1 капля соляной кислоты (чтобы воспрепятствовать образованию  $LiOH$ , нерастворимого в ацетоне), размешивают и, когда осадок осядет, раствор декантируют через тигель с пористым дном или маленький бумажный фильтр, смоченный ацетоном. Фильтрат собирают во взвешенную платиновую чашку; осадок промывают 2—3 раза ацетоном.

При значительных содержаниях калия и натрия осадок растворяют в небольшом количестве воды, выпаривают досуха, остаток растирают в тонкий порошок и обработку ацетоном повторяют. Соединенные фильтраты выпаривают досуха, остаток осторожно прокаливают для удаления органического вещества; по охлаждении приливают несколько капель серной кислоты (1 : 2), выпаривают и избыток последней удаляют

отдымливанием. Прокаливают 1 мин. до сплавления соли, охлаждают, прикрыв тигель крышкой, и взвешивают в виде  $Li_2SO_4$ .

При определении из той же навески калия и натрия поступают так же, как указано в методе Гуча, но без внесения в результат анализа поправки.

### Приготовление реактива

*Сухой ацетон.* Ацетон сушат  $CaCl_2$  и подвергают перегонке (темп. кип. ацетона  $56,5^\circ$ ).

### 3. Определение рубидия и цезия ( $Rb_2O$ и $Cs_2O$ )

Хороших результатов определения рубидия и цезия можно достигнуть в тех немногих случаях, когда каждый из этих элементов встречается один или совместно с натрием или литием. В этих случаях рубидий и цезий можно определить по одному из методов, известных в количественном анализе для отделения калия от натрия. Так же как и калий, рубидий и цезий образуют нерастворимые перхлораты и хлороплатинаты.

Растворимость перхлоратов щелочных и щелочноземельных металлов и аммония приведена в табл. 3.

Таблица 3

Растворимость перхлоратов щелочных и щелочноземельных металлов и аммония<sup>1</sup>

| Перхлораты              | Число граммов в 100 мл раствора при $25^\circ C$ |                |
|-------------------------|--|----------------|
|                         | вода   | этиловый спирт |
| $NaClO_4$ . . . . .     | 113,88   | 11,134         |
| $LiClO_4$ . . . . .     | 47,42  | 79,41          |
| $NH_4ClO_4$ . . . . .   | 21,91  | 1,488          |
| $KClO_4$ . . . . .      | 2,0394   | 0,0094         |
| $RbClO_4$ . . . . .     | 1,328  | 0,0071         |
| $CsClO_4$ . . . . .     | 1,961  | 0,0086         |
| $Ba(ClO_4)_2$ . . . . . | 128,99   | 78,543         |
| $Ca(ClO_4)_2$ . . . . . | 112,34   | 89,551         |
| $Sr(ClO_4)_2$ . . . . . | 157,51   | 100,01         |
| $Mg(ClO_4)_2$ . . . . . | 73,453   | 18,398         |

Однако в тех случаях, когда рубидий и цезий встречаются вместе или в присутствии калия, для аналитика задача количественного

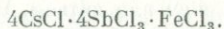
<sup>1</sup> Н. Н. Willard a. G. F. Smith. J. Am. Soc., 1923, 45, 293.

разделения и определения указанных элементов приобретает большие трудности, объясняющиеся чрезвычайным, почти полным сходством реакций рубидия и цезия с калием и отсутствием специфических реактивов для ионов рубидия и цезия. Наблюдающиеся различия в растворимости некоторых их солей могут быть использованы для разделения их друг от друга, но эти разделения не могут считаться вполне количественными.

Наиболее полного и, быть может, количественного отделения калия от рубидия и цезия можно достигнуть, осаждая рубидий и цезий в виде  $Rb_2NaBi(NO_3)_6$  и  $Cs_2NaBi(NO_3)_6$ <sup>1</sup>, как это разработано применительно к качественному отделению<sup>2</sup>.

При небольших количествах калия хорошие результаты отделения можно получить, осаждая рубидий и цезий в виде хлоростанноватов. В присутствии больших количеств калия значительная его часть должна быть предварительно удалена осаждением соляной кислотой и спиртом<sup>3</sup>. Калий увлекает при этом в осадок некоторое количество рубидия<sup>4</sup>.

Для отделения цезия от рубидия или калия предложен метод<sup>5</sup>, по которому цезий осаждается в виде комплексного хлорида, приблизительно отвечающего формуле



При проведении анализа на рубидий и цезий первой стадией работы является получение суммы хлоридов щелочей по методу Лоуренса Смита.

#### Отделение натрия и лития от калия, рубидия и цезия

Операция разделения полученной группы щелочных металлов на две подгруппы, в которые входят натрий и литий, с одной стороны, и калий, рубидий и цезий — с другой, может быть осуществлена посредством платинохлористоводородной или хлорной кислоты в спиртовом растворе. Эти два способа применяются обычно в количественном анализе для отделения калия от натрия и известны большинству аналитиков.

К раствору хлоридов в чашке на 25 мл приливают, в зависимости от величины осадка, 1—5 мл 9 н. раствора хлорной кислоты  $HClO_4$  и содержимое чашки осторожно выпаривают до обильного выделения ее паров. Количество прибавляемой хлорной кислоты должно быть достаточным для того, чтобы перевести все щелочные соли в перхлораты. Теоретически для 500 мг натрия или 150 мг лития требуется около 2,5 мл 9 н. хлорной кислоты. Слишком большой избыток хлорной кислоты повышает растворимость перхлоратов.

Смеси дают охладиться, после чего ее смывают в небольшую сухую колбу четырехкратным количеством (по отношению к взятой хлорной кислоте) 99%-ного спирта (прибавление спирта к горячей хлорной кислоте сопряжено с опасностью взрыва).

<sup>1</sup> W. C. Ball. J. Ch. Soc., 1909, 95, 2126; W. C. Ball a. H. H. Abram. J. Ch. Soc., 1913, 103, 2110.

<sup>2</sup> А. Нойес и В. Брэй. Качественный анализ редких элементов. М., 1936, стр. 217—234.

<sup>3</sup> W. Streckler u. F. O. Diaz. Z. anal. Chem., 1925—1926, 67, 321.

<sup>4</sup> L. Moser u. E. Ritschell. Z. anal. Chem., 1927, 70, 184.

<sup>5</sup> F. Godeffroy. Ber., 1874, 7, 375.

Во избежание разбавления спирта необходимо при анализе пользоваться сухой аппаратурой и сухим фильтром, так как осаждение является более полным при применении 99%-ного спирта и когда количество прибавленного спирта в 2—4 раза превышает объем прибавленной 9 н. хлорной кислоты. При соблюдении указанных условий даже 0,5 мг цезия дают при прибавлении 1 мл 9 н. хлорной кислоты и 4 мл 99%-ного спирта заметный осадок.

Для лучшего выделения осадка смесь в колбе охлаждают и оставляют стоять 15 мин., время от времени взбалтывая. Фильтруют через маленький сухой фильтр. Осадок на фильтре промывают 2 мл 99%-ного спирта (в 2 мл 99%-ного спирта растворяется менее 0,1 мг калия, рубидия или цезия). Осадок содержит весь K, Rb и Cs в виде хлорнокислых солей; фильтрат — растворимые хлорнокислые соли Na и Li.

## 32. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА ( $\text{CO}_2$ )

Перед определением  $\text{CO}_2$  рекомендуется произвести качественное испытание на присутствие в анализируемой пробе карбонатов. Это дает возможность взять более правильную навеску, от чего в значительной мере зависит точность определения.

Предварительное качественное испытание на двуокись углерода производят следующим образом. В пробирку помещают небольшое количество измельченной пробы, приливают воды и кипятят для удаления воздуха (чтобы не принять его в дальнейшем ошибочно за  $\text{CO}_2$ ), охлаждают и приливают разбавленную соляную кислоту. Если при этом произойдет обильное выделение пузырьков  $\text{CO}_2$ , это указывает на присутствие в пробе кальцита; если же выделение  $\text{CO}_2$  происходит только при нагревании пробирки, то, очевидно, кальцита нет, а имеется доломит или сидерит.

Количественное определение в горных породах двуокиси углерода обычно производят по методу Фрезениус — Классена в приборе, изображенном на рис. 13. Сущность метода состоит в том, что навеску породы разлагают в колбе прибора разбавленной соляной кислотой<sup>1</sup> и выделяющуюся  $\text{CO}_2$  посредством просасывания через прибор воздуха, лишённого  $\text{CO}_2$  и водяных паров, переводят во взвешенные U-образные трубки с поглотителем для  $\text{CO}_2$ . Содержание двуокиси углерода в пробе определяется, таким образом, по увеличению веса этих трубок. В качестве поглотителей  $\text{CO}_2$  применяют натронную известь или аскарит (натронный асбест).

Определение  $\text{CO}_2$  можно совмещать с прямым определением воды (см. стр. 19).

Кроме вышеуказанного прямого метода определения  $\text{CO}_2$  последняя может быть определена также косвенным методом, при котором определение  $\text{CO}_2$  производится в небольшом приборчике — алкаиметре<sup>2</sup> и состоит в том, что выделяющаяся от действия на пробу соляной кислоты двуокись углерода не поглощается в приборе, а, наоборот, удаляется из него. Содер-

<sup>1</sup> Иногда применяют хлорную кислоту.

<sup>2</sup> Другое название прибора — кальциметр.

жание CO<sub>2</sub> в этом случае определяется по разности взвешиваний прибора до опыта и после него. Косвенный метод определения двуокиси углерода применяется при достаточно больших ее количествах, главным образом при массовых определениях CO<sub>2</sub> в карбонатных породах. По сравнению с прямым, косвенный метод дает менее точные результаты, но вполне удовлетворительные для практических целей. В большинстве случаев результаты получаются несколько заниженными.

### А. Прямой метод определения CO<sub>2</sub>

Прибор, который служит для прямого определения CO<sub>2</sub>, изображен на рис. 13 и состоит из конической колбы емкостью

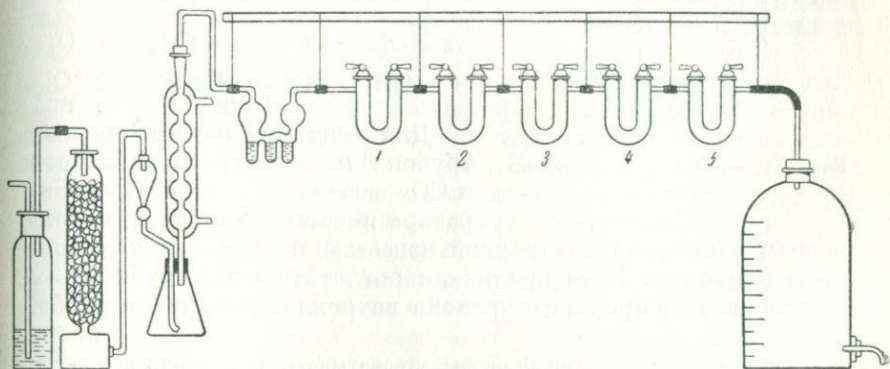


Рис. 13. Прибор для определения CO<sub>2</sub>

200—250 мл с хорошо подогнанной каучуковой пробкой, имеющей два отверстия. В одно из них вставлена капельная воронка, трубка которой доходит почти до дна колбы, причем конец ее загнут кверху (чтобы избежать попадания в трубку пузырьков CO<sub>2</sub>), в другое — короткий (20 см) змеевиковый или шариковый холодильник, оканчивающийся нижним концом сейчас же под пробкой. Верхний конец холодильника соединен при помощи каучука со стеклянной, дважды согнутой под прямым углом трубкой, которая далее соединена каучуком с кали-аппаратом, содержащим концентрированную серную кислоту, служащую для высушивания двуокиси углерода. Далее следует U-образная трубка I, заполненная кусочками пемзы, пропитанной

безводным сульфатом меди<sup>1</sup>; назначение ее — улавливать хлористый водород и сероводород, получающийся в результате разложения кислотой сульфидов, часто присутствующих в породе. За трубкой 1 следует U-образная трубка 2, содержащая безводный хлористый кальций для поглощения последних следов влаги<sup>2</sup>; U-образные трубки 3 и 4 служат для поглощения CO<sub>2</sub>; каждая из них наполнена на 2/3 натронной известью или аскаритом и на 1/3 безводным хлористым кальцием (рис. 14). CaCl<sub>2</sub> служит для удержания воды, выделяющейся при реакции между натронной известью и CO<sub>2</sub>

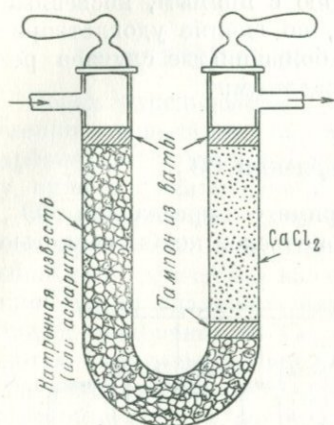


Рис. 14. Трубка для поглощения CO<sub>2</sub>

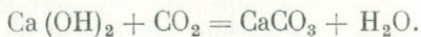
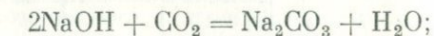
Для защиты поглотительных трубок 3 и 4 от водяных паров и CO<sub>2</sub> воздуха со стороны аспиратора имеется трубка 5, наполненная наполовину натронной известью и наполовину хлористым кальцием. В то время как поглотительные трубки 3—4 расположены в приборе стороной с натронной известью к колбе,

<sup>1</sup> Кусочки измельченной пемзы обрабатывают при кипячении в течение нескольких минут насыщенным раствором медного купороса. Слив раствор, кусочки пемзы переносят в фарфоровую чашку и высушивают в сушильном шкафу при 150—175° до обезвоживания (побеления) медного купороса. Полученный препарат сохраняют в склянке с притертой пробкой.

<sup>2</sup> Трубка наполняется отсеянным зерненым хлористым кальцием. Так как хлорид кальция нередко содержит небольшие количества гидроксида кальция, которая поглощает CO<sub>2</sub>, необходимо перед употреблением насытить его углекислым газом. Для этого трубку с CaCl<sub>2</sub> наполняют CO<sub>2</sub> и оставляют на ночь, затем через нее для удаления CO<sub>2</sub> пропускают сухой воздух.

Вместо хлористого кальция можно пользоваться также безводным перхлоратом магния Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, тригидратом магния Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, перхлоратом бария Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> или фосфорным ангидридом, высушивающая способность которых выше таковой хлорида кальция. Фосфорный ангидрид для этой цели менее удобен, так как, поглощая воду, он образует вязкую жидкость, которая может закупорить трубку.

Если зарядка трубки 2 производится не хлористым кальцием, а одним из вышеуказанных сушиителей, это же вещество должно быть применено вместо CaCl<sub>2</sub> и в поглотительных трубках 3 и 4 и в защитной трубке 5.



Для защиты поглотительных трубок 3 и 4 от водяных паров и CO<sub>2</sub> воздуха со стороны аспиратора имеется трубка 5, наполненная наполовину натронной известью и наполовину хлористым кальцием. В то время как поглотительные трубки 3—4 расположены в приборе стороной с натронной известью к колбе,

защитная трубка 5, наоборот, повернута стороной с натронной известью к аспиратору. Установка оканчивается присоединенным к защитной трубке 5 хорошо действующим аспиратором. Присоединение аспиратора производится при помощи каучуковой трубки, снабженной винтовым зажимом для регулирования тока воздуха, просасываемого через прибор.

Все U-образные трубки прибора должны иметь хорошо шлифованные краны. Краны смазывают время от времени жиром. Во избежание поломок прибора U-образные трубки прикрепляют при помощи крючков из проволоки к металлическому или деревянному стержню, закрепленному в штативе.

Для освобождения просасываемого через прибор воздуха от CO<sub>2</sub> его пропускают через колонку с натронной известью и дрексель с концентрированной серной кислотой, соединенные с капельной воронкой посредством стеклянной трубки и каучуковой пробки (см. рис. 13).

Когда прибор смонтирован, его проверяют на герметичность. Для этого, включив отсасывание, приоткрывают винтовой зажим и устанавливают ток воздуха через кали-аппарат со скоростью одного пузырька в секунду. Если теперь закрыть кран капельной воронки, то вскоре после установления в приборе соответственного разряжения воздуха вытекание воды из аспиратора прекратится. При недостаточной герметичности этого не произойдет, и вода будет продолжать вытекать из аспиратора. Чтобы обнаружить, в каком месте прибора происходит просачивание в него воздуха, закрывают все краны и затем начинают открывать их последовательно, начиная с первого от аспиратора. После проверки прибора на герметичность через него просасывают в течение 1 часа воздух со скоростью 2 пузырьков в секунду, затем, закрыв краны, отсоединяют поглотительные трубки 3 и 4 от прибора, помещают их на 30—40 мин. в шкафчик весов и взвешивают каждую в отдельности<sup>1</sup>, поместив на другую чашку весов в качестве тары одну из запасных U-образных трубок.

После взвешивания трубки снова включают в прибор и повторяют просасывание воздуха через него еще в течение 1 часа, после чего трубки снова взвешивают. Когда поглотительные трубки будут доведены таким путем до постоянного веса ( $\pm 0,5$  мг), приступают к определению CO<sub>2</sub>. В колбу прибора отвешивают (по разности) 1—5 г измельченной пробы, приливают в нее

<sup>1</sup> Перед взвешиванием в трубках открывают на 1—2 сек. краны, чтобы выравнять давление внутри них с атмосферным.

такое количество воды, чтобы нижний конец трубки капельной воронки оказался погруженным в воду, и, отсоединив от прибора поглотительные трубки, через него пропускают в течение 20—25 мин. медленный ток воздуха для удаления из прибора атмосферной  $\text{CO}_2$  (попавшей при всыпании в колбу навески). Одновременно в холодильник пускают воду, чтобы конденсировать пары воды. Удалив из прибора атмосферную  $\text{CO}_2$ , пропускание воздуха прекращают, и в прибор включают взвешенные поглотительные трубки. Наливают в капельную воронку 15—20 мл 10%-ной соляной кислоты, открывают краны всех U-образных трубок прибора и из капельной воронки начинают приливать в колбу по каплям соляную кислоту.

Приливание кислоты производят в соответствии с содержанием в пробе  $\text{CO}_2$ : если ее много, кислоту приливают медленно, так чтобы скорость прохождения  $\text{CO}_2$  через кали-аппарат с серной кислотой не превышала 2—3 пузырьков в секунду; если  $\text{CO}_2$  в пробе мало, кислоту приливают быстрее, не увеличивая, однако, скорости прохождения  $\text{CO}_2$  через кали-аппарат. Когда выделение газа замедлится и вся кислота будет переведена в колбу, закрывают кран воронки и содержимое колбы медленно нагревают до непрерывного спокойного кипения.

Включив отсасывание, открывают кран воронки и регулируют винтовым зажимом прохождение через прибор газа со скоростью двух пузырьков в секунду. После 15—20-минутного кипячения нагревание прекращают, регулируют отсасывание (чтобы воздух проходил через прибор все время со скоростью двух пузырьков в секунду) и продолжают пропускать воздух в течение 30—45 мин. При этом отсасывании находящаяся в приборе  $\text{CO}_2$  будет также переведена в поглотительные трубки. Затем прекращают отсасывание, закрывают все краны, отсоединяют от прибора поглотительные трубки, помещают их на 30—40 мин. в шкафчик весов и взвешивают, как указано выше.

Содержание  $\text{CO}_2$  в пробе рассчитывают по увеличению в весе поглотительных трубок.

Необходимо проводить параллельное определение. Точность метода  $\pm 0,2\%$ .

При правильно проведенном определении вся  $\text{CO}_2$ , выделившаяся в результате разложения карбонатов пробы соляной кислотой, поглощается полностью или почти полностью в первой поглотительной трубке с натронной известью; вторая является контрольной, указывающей на необходимость смены или перезарядки первой трубки.

Продолжительность пользования поглотительными трубками определяется их привесом: трубкой прекращают пользо-

ваться, когда привес ее достигнет 0,3 г; такую трубку необходимо перезарядить.

Перемена трубок местами может происходить в следующем порядке. После первого анализа, при содержании CO<sub>2</sub> не выше 30%, порядок в расположении трубок при выполнении второго анализа остается прежним. После второго анализа, при содержании CO<sub>2</sub> того же порядка, или сразу после первого в случае значительно большего содержания CO<sub>2</sub> — места трубок меняются: вторая трубка перемещается на место первой.

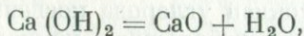
Перезарядка кали-аппарата производится, когда объем кислоты в нем увеличится примерно на  $\frac{1}{3}$ , а защитной трубки 5 и колонки Фрезениуса — один раз в месяц.

**Примечания.** 1. При пользовании бескрановыми U-образными трубками их закрывают каучуковыми (или корковыми) пробками и тщательно заливают менделеевской замазкой. При отсоединении трубок от прибора на их боковые трубочки надевают кусочки каучука с оплавленными стеклянными палочками.

2. Пропускание через прибор воздуха может производиться не только при помощи отсасывания, но также и нагнетанием газометром, который присоединяется к осушительным колонокам.

### Приготовление реактивов

1. *Натронная известь.* Продажную размельченную натронную известь прокаливают для удаления воды и двуокиси углерода при 450—500° в течение 1 часа. Более высокую температуру прокаливания применять не следует, так как тогда имеет место реакция:



вследствие чего удлиняется срок доведения поглотительных трубок до постоянного веса.

Операцию прокаливания лучше всего производить в муфельной электрической печи с градуированным реостатом, но можно удовлетвориться и газовой горелкой (используя для этого скоровородку).

Прокаленную натронную известь, после того как она немного охладится, просеивают через сито и отбирают зерна диаметром 3—5 мм, идущие на наполнение защитной трубки 5 и колонки Фрезениуса, и зерна в 1—2 мм, идущие на наполнение поглотительных трубок 3 и 4. Ввиду того что сухая натронная известь менее активна, чем слегка влажная, ее перед наполнением трубок испытывают на влажность. В пробирку берут немного натронной извести и слегка нагревают на пламени горелки; если при этом на стенках пробирки окажется мало влаги,

натронную известь слегка увлажняют водой из пульверизатора. Хранят натронную известь в банке с притертой пробкой, смазанной вазелином.

2. *Аскарит или натронный асбест.* Растворяют 250 г едкого натра в 250 мл воды. К раствору прибавляют еще 500 г едкого натра, измельченного в порошок, и затем, когда он пропитается, постепенно, при перемешивании, — волокнистый асбест. Когда вновь прибавленная порция волокнистого асбеста не будет уже смачиваться, смесь переносят в сушильный шкаф и нагревают при 160—180° в течение 4 час.

В начале нагревания, когда смесь несколько расплавится, прибавляют еще некоторое количество асбеста, пока смесь не примет тот же вид, что и до нагревания. По охлаждении затвердевшую массу измельчают до крупности зерна, проходящего через сито в 10 меш. Аскарит сохраняют в склянке с притертой пробкой.

Активность аскарита почти в 4 раза больше активности натронной извести. Аскарит поглощает  $\text{CO}_2$  в количестве около 20% своего веса. По мере насыщения  $\text{CO}_2$  он меняет свою окраску, что служит указанием на необходимость замены его свежим.

3. *Хлористый кальций  $\text{CaCl}_2$ .* Употребляется зерненный, просушенный в сушильном шкафу при 200—205° в течение 1 часа. Хранят в банке с притертой пробкой, смазанной вазелином.

## Б. Косвенный метод определения $\text{CO}_2$

Определение двуокиси углерода косвенным методом производится при помощи небольшого компактного приборчика, называемого алкалиметром (или кальциметром). Определение состоит в том, что навеску пробы помещают в прибор и действуют на нее разбавленной соляной кислотой. Выделяющаяся в результате этой реакции  $\text{CO}_2$  удаляется из прибора, и содержание ее определяется, таким образом, по разности взвешиваний прибора до и после опыта.

Благодаря скорости выполнения и несложной аппаратуре косвенный метод определения двуокиси углерода находит большое применение при анализах пород, содержащих относительно большое количество  $\text{CO}_2$ .

Метод менее точен, чем прямой метод определения  $\text{CO}_2$ , и дает обычно заниженные результаты.

Из имеющихся различных конструкций этого прибора мы опишем один — прибор Крейдера, измененный Л. В. Пустоваловым, как наиболее простой и удобный в обращении.

Этот прибор<sup>1</sup> (рис. 15) состоит из плоскодонной колбочки *А* емкостью 150 мл, толстостенной пробирки *Б* высотой 8,5—9 см, пришлифованной нижним концом к колбе *А* и имеющей на дне отверстие шириной в 1 см, и шарообразной трубки *В* емкостью 15—20 мл, пришлифованной к пробирке *Б* и имеющей в шлифе вертикальную узкую бороздку, не доходящую до конца шлифа, которой в пробирке *Б* соответствует небольшое вздутие. Указанная деталь является копией принципа устройства капельницы. Узкая часть трубки *В* проходит через пробирку *Б* и оканчивается почти у самого дна колбочки *А*. Верхний конец трубки *В* закрывается просверленной каучуковой пробкой, в которую вставлена стеклянная трубочка, закрываемая кусочком каучука с оплавленной стеклянной палочкой.

Подготовка прибора к анализу<sup>2</sup> и выполнение определения CO<sub>2</sub> производится следующим образом. В отверстие дна пробирки *Б* вводят нижний конец трубки *В*; затем, поместив на дно пробирки слой ваты, ее наполняют на  $\frac{3}{4}$  объема безводным хлористым кальцием (см. стр. 240, примечание 2). Сверху хлористый кальций покрывают также слоем ваты. После этого трубку *В* приводят, по отношению к *Б*, в положение, указанное на рис. 15. В колбочку *А* отвешивают по разности 1—2 г измельченной пробы и смачивают ее водой; в трубку *В*, не разъединяя ее с *Б*, затягивают 15—20 мл 10%-ной соляной кислоты и присоединяют к колбочке *А*.

Прибор вытирают замшей или шелковой тряпочкой, дают ему постоять  $\frac{1}{2}$  часа в шкафчике весов и взвешивают, поместив на другую чашку весов в качестве противовеса такой же (запасной) прибор.

После взвешивания, открыв осторожным поворотом трубки *В* отверстие в шлифе, приоткрывают стеклянную палочку каучукового затвора трубки *В* и дают кислоте медленно (по каплям) вытекать в колбочку *А* так, чтобы выделение CO<sub>2</sub>

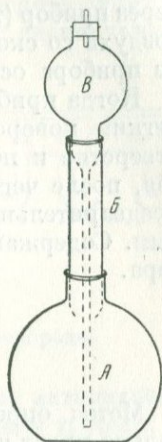


Рис. 15. Кальциметр

<sup>1</sup> Описание прибора Крейдера см. В. Ф. Г и л л е б р а н д. Химия силикатов. НХТИ, Л., 1929, стр. 230. Прибор может быть использован для определения и других летучих веществ.

<sup>2</sup> Прибор предварительно должен быть хорошо вымыт и высушен.

было спокойным. Выделяющаяся двуокись углерода, проходя через трубку *B* с хлористым кальцием, просушивается и выделяется наружу через отверстие, имеющееся в шлифе трубок *B* и *B*.

Когда выделение двуокиси углерода замедлится или прекратится, спускают в колбочку *A* остаток кислоты и, поставив прибор на асбестовую сетку, начинают его осторожно нагревать до 70—80°, но не выше. Затем нагревание прекращают и через прибор (трубку *B*) начинают пропускать слабый ток сухого воздуха со скоростью 2—3 пузырька в секунду для вытеснения из прибора оставшейся в нем  $\text{CO}_2$ .

Когда прибор охладится, прекращают пропускание воздуха, легким поворотом трубки *B* закрывают имеющееся в шлифе отверстие и помещают прибор на 30—40 мин. в шкафчик весов, после чего его взвешивают, как указано выше, выравнивая предварительно давление внутри прибора с внешним атмосферным. Содержание  $\text{CO}_2$  рассчитывают по уменьшению веса прибора.

### 33. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА (И ВОДОРОДА)

Метод определения углерода органического вещества довольно прост и состоит в окислении его до  $\text{CO}_2$ , которую поглощают соответствующими поглотителями и определяют по увеличению веса поглотительных трубок.

Наиболее точным методом считается сожжение вещества в токе воздуха или кислорода при температуре около 1000°. Углерод органического вещества, окисляясь при сожжении, переходит в  $\text{CO}_2$ , а водород — в  $\text{H}_2\text{O}$  (одновременно с углеродом обычно определяют и водород). Образовавшиеся продукты окисления ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) улавливают соответствующими поглотителями и взвешивают.

Если в породе одновременно присутствуют карбонаты, результат определения будет представлять сумму  $\text{CO}_2$ , имевшейся в породе карбонатной  $\text{CO}_2$  и полученной окислением углерода органического вещества. В этом случае необходимо предварительно определить карбонатную  $\text{CO}_2$  и вычесть количество ее из общего количества  $\text{CO}_2$ , полученного методом сожжения. Разность, умноженная на 0,2727, будет представлять содержание углерода в пробе.

В некоторых случаях применяют более быстрый метод определения углерода посредством окисления его хромовой и серной кислотами.

### А. Определение общего содержания углерода (и водорода) методом сжигания в токе воздуха (или кислорода)

Определение углерода по этому методу производится в установке, изображенной на рис. 16. Две электрические трубчатые печи представляют собой трубки из специальной огнеупорной массы диаметром 3,5—4 см, обвитые спиралеобразно нихромовой или другой, обладающей высоким сопротивлением проволокой. В последнее время стали часто применять силитовые печи, в которых сопротивлением служат специальные

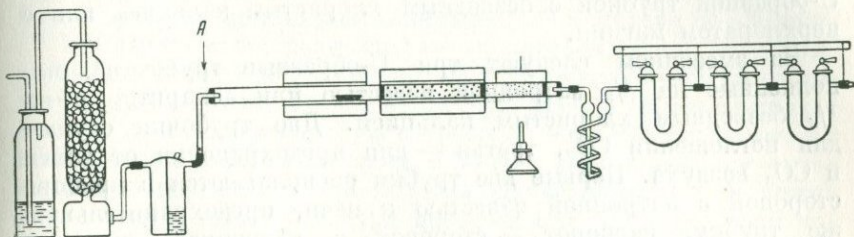


Рис. 16. Прибор для определения углерода (и водорода)

стержни из плохо проводящих электрический ток материалов, как карборунд и др. Свободное пространство между трубкой и стенкой цилиндра, в которой она заключена, выполнено для предотвращения потери тепла обрывками или волокнами асбеста. Печи укреплены на ножках, имеющих небольшие колесики с выемкой по окружности, благодаря чему их можно плавно передвигать по двум рельсам, прикрепленным к доске.

Длина малой трубчатой печи около 25 см, большой — 30—40 см.

Регулировка температуры печи производится имеющимся при каждой печи реостатом посредством постепенного его включения. В начале нагрева, во избежание перегрузки сопротивления печей, реостаты должны быть включены полностью. Включение в цепь амперметра (до 10 а) целесообразно, но не обязательно.

Трубка, в которой происходит сжигание вещества, должна свободно входить в трубки обеих печей. Чаще всего употребляют фарфоровую трубку, покрытую снаружи глазурью для уничтожения пористости, но нередко применяют и кварцевую. Диаметр трубки 2—2,5 см, длина около 1 м.

Для того чтобы при высокой температуре нагревания не могло произойти в некоторых местах приплавания глазури

фарфоровой трубки к трубкам печи, ее помещают концами на имеющиеся для этого металлические держатели, благодаря чему трубка находится на провесе и не прикасается к стенкам трубчатых печей. Оба конца трубки закрываются плотно входящими в нее просверленными каучуковыми пробками со стеклянными трубочками.

С правой стороны к трубке присоединен змеевик Винклера, два нижних завитка которого наполнены концентрированной серной кислотой. Здесь происходит поглощение образующейся при сжигании воды. Змеевик с серной кислотой можно заменить U-образной трубкой с безводным хлористым кальцием или с перхлоратом магния.

За змеевиком следуют три U-образные трубочки<sup>1</sup>, наполненные на  $\frac{2}{3}$  натронной известью или аскаритом и на  $\frac{1}{3}$  безводным хлористым кальцием. Две трубочки служат для поглощения  $\text{CO}_2$ , третья — для предохранения от влаги и  $\text{CO}_2$  воздуха. Первые две трубки располагаются в приборе стороной с натронной известью к печи, предохранительную же трубку, наоборот, — стороной с натронной известью кнаружи.

О реакции, происходящей при поглощении натронной известью  $\text{CO}_2$ , и о приготовлении натронной извести и хлористого кальция см. стр. 240, 243.

Пропускаемый через прибор при сжигании ток воздуха (или кислорода)<sup>2</sup> предварительно должен быть осушен и освобожден от примеси  $\text{CO}_2$ . Для этого его пропускают сначала через осушительно-поглощительную систему, состоящую из 1) дреселя с 30%-ным раствором едкого натра или кали, 2) колонки, наполненной на  $\frac{2}{3}$  натронной известью или аскаритом и на  $\frac{1}{3}$  безводным хлористым кальцием (диаметр зерен натронной извести и хлористого кальция равен 2—3 мм), и 3) склянки Тищенко с концентрированной серной кислотой.

Указанную систему с частями, соединенными между собой в порядке перечисления, присоединяют к левому концу трубки прибора.

Перед сборкой установки все ее стеклянные части должны быть вымыты и высушены. Так как высушивание змеевика Вин-

<sup>1</sup> U-образные трубочки желательно иметь с пришлифованными краями, смазанными тонким слоем вазелина.

<sup>2</sup> Ток кислорода получают из баллона со сжатым кислородом, снабженного редукционным вентилем (манодетандром), позволяющим регулировать равномерный ток газа нужной скорости. Иногда для этого пользуются не непосредственно баллоном, а наполненным кислородом газометром, из которого кислород поступает в прибор под давлением воды.

клера, вследствие его конструкции, в сушильном шкафу затруднительно, змеевик помещают на кольцо штатива, присоединяют к нему отсасывающий водяной насос, под другим (открытым) концом змеевика помещают газовую горелку так, чтобы пламя слегка нагревало под ним воздух, включают отсасывание и просушивают в течение 15—20 мин.

Трубка, в которой производится сожжение, высушивается следующим образом: после споласкивания дистиллированной водой ее ставят в вертикальном положении на кусочек фильтровальной бумаги; когда вся вода стечет, помещают в трубчатую печь и просушивают по всей длине при  $100^{\circ}$  в течение 20—30 мин.

Выключив печь, дают трубке охладиться, после чего приступают к ее зарядке, а именно: на расстоянии 55—60 см от левого конца в трубку вводят неплотную пробку (пыж) из прокаленного асбеста, на которую с правого конца трубки насыпают прокаленную окись меди слоем в 30 см<sup>1</sup>. При сожжении органического вещества в токе воздуха одновременно с  $\text{CO}_2$  может образоваться также  $\text{CO}$ . При прохождении  $\text{CO}$  через слой накалиной окиси меди последняя легко отдает свой кислород, переводя  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$ .

На слой окиси меди, отделив его второй асбестовой пробкой (толщиной 0,5 см), насыпают слоем в 15 см смесь  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{PbO}_2$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ <sup>2</sup>; последнюю также замыкают асбестовой пробкой.

Назначение этой смеси — удерживать ряд выделяющихся при сожжении летучих соединений (серы и галоидов), которые могли бы быть поглощены поглотителями для двуокиси углерода и воды и тем самым увеличить привес последних. Так, например, в случае присутствия в породе серы, выделяющийся при сожжении  $\text{SO}_2$  будет окисляться хромовокислым свинцом до  $\text{SO}_3$  и полностью удерживаться в виде труднолетучего сернокислого свинца.

В левую часть трубки, на расстоянии около 5 см от асбестовой пробки, помещают фарфоровую лодочку с навеской пробы (фарфоровая лодочка может быть заменена кварцевой или платиновой). Перед взятием навески лодочку прокаливают в электрическом муфеле.

<sup>1</sup> Прокаливание окиси меди производится в фарфоровых тиглях и имеет целью удаление содержащихся в ней случайных органических примесей и окислов азота.

<sup>2</sup>  $\text{PbCrO}_4$  и  $\text{PbO}_2$  перед наполнением трубки прокаливают на слабом огне в течение 20—30 мин.  $\text{PbCrO}_4$  прокаливают при частом перемешивании до кофейно-бурого оттенка в прикрытых (для защиты от пыли) тиглях. Температура плавления  $\text{PbCrO}_4$   $844^{\circ}$ .  $\text{PbO}_2$  при температуре прокаливания  $280^{\circ}$  начинает разлагаться с образованием сурьки  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  по реакции  $3\text{PbO}_2 = \text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$ , которая полностью заканчивается при  $400^{\circ}$ .

Соединение между собой отдельных частей установки производится при помощи толстостенных каучуковых трубок, по возможности на стык (почти вплотную).

Окончив сборку прибора и проверив его на герметичность (проверка на герметичность производится по тому же способу, что и прибора для определения  $\text{CO}_2$ , см. стр. 241), приступают к проведению глухого опыта. Для этого, отключив от прибора поглотительные трубки для  $\text{CO}_2$  и змеевик, включают электрический ток и доводят температуру в малой трубчатой печи до  $800^\circ$ , а в большой, обогревающей часть трубки с  $\text{CuO}$ , — не выше  $600^\circ$  (температура плавления  $\text{CuO}$  равна  $1148^\circ$ ). Измерение температуры производится при помощи термопары, свободные концы которой соединены с градуированным милливольтметром.

В той части трубки, в которой помещается слой  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{PbO}_2$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , при помощи газовой горелки устанавливают температуру в  $185\text{—}190^\circ$ .

Устойчивость температуры достигается применением воздушной бани, которая представляет собой цилиндр из асбеста, покрытый снаружи алюминиевым или латунным листом и заполненный внутри волокнистым асбестом. Внизу цилиндр имеет по всей длине прорез, что позволяет перемещать горелку. Цилиндр укреплен на ножках и снабжен термометром. Благодаря применению воздушной бани отрегулированная температура устойчива и удерживается без резких колебаний.

Когда вышеуказанные температуры в приборе достигнуты, через него пропускают в течение 1 часа ток воздуха (или кислорода), свободного от  $\text{CO}_2$  и влаги, со скоростью 2—3 пузырька в секунду. После этого присоединяют поглотительные трубки и продолжают пропускать воздух с той же скоростью еще в течение 1 часа. Затем поглотительные трубки отсоединяют, помещают на 30—40 мин. в шкафчик весов и, выравняв давление внутри трубки с атмосферным, взвешивают каждую в отдельности, поместив в качестве противовеса на другую чашку весов такую же запасную трубку. Взвешенные трубки снова присоединяют к прибору на 1 час, уже вместе с змеевиком Винклера<sup>1</sup>, и снова взвешивают с соблюдением указанных предосторожностей.

Расхождение между двумя взвешиваниями не должно быть более 0,5 мг, в противном случае глухой опыт повторяют до

---

<sup>1</sup> На концы змеевика Винклера для предохранения от поглощения серной кислотой влаги воздуха надевают каучуковые трубочки с вставленными в них стеклянными палочками.

постоянного привеса. Увеличение в весе поглотительной трубки не должно превышать 1 мг. После нахождения поправки на глухой опыт приступают к определению углерода (и водорода) в пробе.

*Ход определения.* Включив в большую и малую трубчатые печи электрический ток, пускают через прибор медленный ток воздуха (или кислорода) и доводят температуру в печах до 600°. В то время как разогреваются печи, в прокаленную лодочку берут навеску пробы. Чтобы правильно определить, какой величины взять навеску, необходимо предварительно определить в пробе при помощи прокаливания в фарфоровом или платиновом тигле количество летучих веществ.

Когда печи разогреются до указанной температуры, поступление в прибор воздуха несколько уменьшают и, разобшив его в точке А (рис. 16), в трубку быстро вводят лодочку с навеской пробы, после чего сейчас же соединяют разобщение.

Лодочку с навеской надо вводить в трубку осторожно, при помощи медной проволоки, согнутой на конце в крючок. Если трубка для сжигания фарфоровая, на проволоке полезно сделать метку, чтобы по ней судить, на какую глубину вводить лодочку.

После введения лодочки в трубку, малую печь постепенно передвигают вправо к тому месту трубки, где находится лодочка.

Скорость прохождения в это время газа через змеевик с серной кислотой не должна превышать двух пузырьков в секунду. Если это условие будет нарушено, надо сейчас же отвести малую печь на 1—2 см влево и затем снова постепенно передвигать вправо. Ко времени, когда лодочка будет полностью находиться на середине печи, температуру в ней доводят до максимума и сохраняют в продолжение 15—20 мин. Продолжают пропускать через прибор воздух в течение еще 1 часа; одновременно с этим постепенно снижают температуру в малой печи, а через 1 час ее выключают совсем. Температуру же в большой печи и воздушной бане оставляют без изменения.

Чтобы избежать во время сжигания конденсирования капелек влаги в холодном конце трубки, последнюю необходимо в этом месте осторожно прогревать пламенем горелки от руки.

Окончив пропускание воздуха, змеевик и поглотительные трубки выключают из прибора и помещают их на 30—40 мин. в шкафчик весов, после чего взвешивают с соблюдением всех вышеуказанных предосторожностей. При правильно проведенном сжигании привес во второй поглотительной трубке не должен быть более 1 мг.

Если проба содержала большое количество углерода, то при повторном или последующем определении вторую поглотительную трубку надо переставить на место первой. Третья U-образная трубка, играющая роль предохранительной, не перемещается со своего места и при правильно проведенном определении не должна иметь привеса.

Расчет содержания С и Н по полученным результатам следующий. Обозначив через  $a$  вес взятой для сжигания пробы,  $l$  — вес углекислоты, поглощенной поглотительными трубками;  $l_1$  — вес воды, поглощенной в змеевике с серной кислотой, имеем:

для С:

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{C}} = \frac{l}{x},$$

откуда

$$x = \frac{\text{C} \cdot l}{\text{CO}_2},$$

или в процентах

$$\text{C} = \frac{\text{C} \cdot l \cdot 100}{\text{CO}_2 \cdot a}.$$

Для Н:

$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2} = \frac{l_1}{x_1},$$

откуда

$$x_1 = \frac{\text{H}_2 \cdot l_1}{\text{H}_2\text{O}},$$

или в процентах

$$\text{H} = \frac{\text{H}_2 \cdot l_1 \cdot 100}{\text{H}_2\text{O} \cdot a}.$$

Допустимое расхождение результатов параллельных определений 0,3% для С, 0,07% для Н.

При вычислении результата определения необходимо иметь в виду, что в количество  $\text{CO}_2$ , поглощенное поглотительными трубками, кроме  $\text{CO}_2$ , образовавшейся благодаря окислению углерода органического вещества, будет входить также и  $\text{CO}_2$  присутствовавших в пробе карбонатов. Последнюю, после определения ее из отдельной навески, необходимо вычесть из общего количества  $\text{CO}_2$ , полученного при сжигании.

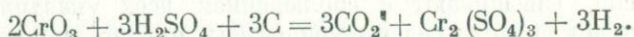
Так как привес в змеевике с серной кислотой является суммарным, слагающимся из воды, полученной посредством окисления водорода органического вещества, гигроскопической воды и связанной, то для вычисления количества водорода органи-

ческого вещества надо из общего привеса воды вычесть гигроскопическую и связанную воду.

**Примечание.** Для контроля рекомендуется провести одно определение в пробе с известным содержанием углерода или же подвергнуть сожжению какое-либо органическое вещество (щавелевую, янтарную или бензойную кислоту и т. д.) и полученный результат сопоставить с теоретическим содержанием углерода во взятом веществе.

### Б. Определение углерода органического вещества по методу Кюпа

Определение углерода органического вещества по этому методу основано на окислении его до  $\text{CO}_2$  хромовым ангидридом в присутствии серной кислоты



Образующаяся при окислении  $\text{CO}_2$  улавливается в погложительных трубках с натронной известью и безводным хлористым кальцием. Привес погложительных трубок представляет количество поглощенной  $\text{CO}_2$ .

Метод окисления углерода смесью хромовой и серной кислот в применении к породам и рудам, не содержащим углерода графита и углистых веществ, дает вполне удовлетворительные результаты. Метод отличается сравнительной быстротой, что делает его особенно ценным при массовых определениях.

Определение углерода по методу Кюпа производится в таком же приборе, как и определение двуокиси углерода (см. рис. 13, стр. 239), и заключается в следующем. Навеску породы от 1 до 10 г<sup>1</sup> помещают в колбу прибора, смачивают ее дистиллированной водой и затем, как и в случае определения двуокиси углерода, не присоединяя к прибору погложительных трубок для  $\text{CO}_2$ , через прибор при слабом нагревании колбы<sup>2</sup> пропускают в течение около 30 мин. ток воздуха для удаления из него  $\text{CO}_2$  воздуха. К прибору присоединяют взвешенные погложительные трубки и из капельной воронки начинают постепенно приливать в колбу разбавленную серную кислоту (1 : 1), а затем небольшими порциями 10—20 мл раствора хромового ангидрида (50 г  $\text{CrO}_3$  в 100 мл воды).

Серную кислоту следует употреблять тем более разбавленную, чем больше в пробе углекислых солей, иначе образу-

<sup>1</sup> При содержании углерода не более 1% навеску пробы следует брать около 5 г.

<sup>2</sup> Одновременно с этим в холодильник пускают воду.

щийся при реакции серноокислый кальций (гипс) будет обволакивать неразложившиеся еще частицы пробы и тем самым препятствовать окислению углерода. Когда реакция окисления углерода заметно замедлится, о чем судят по замедлению или прекращению прохождения пузырьков газа через кали-аппарат с серной кислотой, содержимое колбы начинают осторожно нагревать до кипения. Прокипятив 5—10 мин., через прибор пропускают в течение 1 часа воздух, чтобы оставшиеся в нем следы  $\text{CO}_2$  вытеснить в поглотительные трубки. Скорость просасывания воздуха регулируют винтовым зажимом: последняя не должна превышать 2—3 пузырьков в секунду.

Окончив просасывание воздуха, поглотительные трубки отсоединяют от прибора и, поместив их на 30—40 мин. в шкафчик весов, взвешивают с соблюдением всех указанных при определении  $\text{CO}_2$  предосторожностей; привес поглотительных трубок будет представлять количество двуокиси углерода. При этом надо иметь в виду, что если проба содержала карбонаты, то в результате определения, помимо  $\text{CO}_2$ , образовавшейся за счет окисления углерода органического вещества, будет также входить и  $\text{CO}_2$  разложившихся карбонатов. Последнюю определяют из отдельной навески и вычитают из общего количества  $\text{CO}_2$ ; полученная разность после умножения на 0,2727 будет представлять количество углерода.

В тех случаях, когда проба не особенно богата органическими веществами и содержит одновременно значительное количество углекислых солей, определение углерода органического вещества целесообразнее производить из большой навески пробы после предварительного удаления из нее минеральной  $\text{CO}_2$  при помощи кислотной обработки.

**Примечание.** Для контроля полноты окисления органического вещества содержимое колбы по окончании анализа рекомендуется осмотреть через лупу, чтобы убедиться, что не осталось темных, не окислившихся частиц органического вещества.

### 34. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА

Хлор — довольно распространенный элемент в природе. Он входит в состав некоторых минералов, как, например, содалита  $3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{NaCl}$ , карналлита  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , апатита  $\text{Ca}_5(\text{Cl}, \text{F})(\text{PO}_4)_3$  (различают хлор- и фторапатиты), скаполитов и др.

В больших количествах хлор находится в виде хлористого натрия в каменной соли, морской воде, соляных озерах и многочисленных соляных источниках. Обычно количество хлора в горных породах не превышает 0,2—0,3%, но в некоторых породах (например, содалитовых) может быть и значительно выше.

В минералах и горных породах определение хлора производится почти исключительно весовым методом, являющимся наиболее точным способом определения хлора, и заключается в осаждении хлор-иона азотнокислым серебром из слабощелочного азотной кислотой раствора. Выделившийся осадок  $\text{AgCl}$  отфильтровывают, высушивают при 130—150° и взвешивают.

*Ход определения.* Навеску пробы в 0,5—2 г смешивают в платиновом тигле с 5-кратным количеством углекислого натрия или смеси углекислого калия-натрия и сплавляют на пламени газовой горелки, а затем в течение 1 мин. на паяльном огне. Слишком продолжительного сплавления следует избегать. Сплав выщелачивают 200—250 мл горячей воды. Остаток промывают 1%-ным раствором углекислого натрия. К фильтрату прибавляют 2—3 капли метилового оранжевого и подкисляют на холоду до слабокислой реакции азотной кислотой, не содержащей хлора<sup>1</sup>. Если после подкисления не произойдет выделения кремнекислоты и раствор останется совершенно прозрачным, можно приступить к осаждению хлора; в противном случае раствор профильтровывают.

К полученному прозрачному раствору приливают на холоду медленно при помешивании 2—5%-ный раствор азотнокислого

<sup>1</sup> Подкисление азотной кислотой препятствует осаждению карбоната, фосфата и хромата серебра, растворимых в слабоазотнокислых растворах.

серебра, пока не прекратится выделение осадка. Большого избытка осадителя, более чем несколько капель, следует по возможности избегать, чтобы не удлинить в дальнейшем промывку осадка, а следовательно, и не увеличить количества промывных вод, в которых осадок, хотя и незначительно, но растворим (в 100 мл воды при 20° растворяется 0,15 мг  $\text{AgCl}$ , а при 100° — 2,1 мг; в присутствии азотнокислого серебра растворимость понижается).

Раствор нагревают до 60—70° и перемешивают 1—2 мин. для ускорения коагуляции осадка. Когда осадок осядет на дно, к прозрачной жидкости осторожно приливают еще несколько капель раствора азотнокислого серебра и, убедившись в полноте осаждения, оставляют стакан в темном месте до следующего дня.

На свету хлорид серебра медленно разлагается на серебро, остающееся коллоидально диспергированным в массе осадка и сообщающее ему фиолетово-синюю окраску, и хлор. Последний в большей своей части улетучивается, частью же реагирует с находящимся в растворе избытком азотнокислого серебра, осаждая еще некоторое количество хлорида серебра. Вследствие этого результат определения получается несколько повышенным.

Во избежание фотохимической реакции необходимо все операции с хлоридом серебра производить при слабом рассеянном свете; если же раствор с осадком оставляют стоять продолжительное время, его надо убрать со стола в темное место (для предохранения раствора от поглощения им соединений хлора, находящихся в лабораторном воздухе, стакан с раствором ставят в кристаллизатор с небольшим количеством воды и покрывают его перевернутым вверх дном стаканом большего размера, образуя, таким образом, водяной затвор).

На другой день осадок отфильтровывают через взвешенный стеклянный тигель с пористым дном, высушенный при той же температуре, при которой будет высушиваться осадок  $\text{AgCl}$ . Осадок промывают небольшими порциями холодной воды, подкисленной несколькими каплями азотной кислоты. При промывании одной только водой осадок хлорида серебра пептизируется и проходит сквозь фильтр.

Осадок промывают до полного удаления нитрата серебра. Полноту промывания проверяют прибавлением к 2—3 мл промывных вод одной капли соляной кислоты; раствор должен остаться прозрачным или давать лишь слабую опалесценцию. После этого для удаления азотной кислоты осадок промывают еще 1—2 раза небольшим количеством воды.

Окончив промывание, тигель с осадком помещают в сушильный шкаф и высушивают при  $130-150^\circ$  в течение 1 часа, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Высушивание повторяют ( $1/2$  часа) до получения постоянного веса. Высушенный осадок  $\text{AgCl}$  практически не гигроскопичен.

Для пересчета  $\text{AgCl}$  на  $\text{Cl}$  полученный вес осадка умножают на коэффициент 0,2474. О внесении в сумму анализа поправки на кислород, эквивалентный содержанию хлора ( $\text{O} = \text{Cl}_2$ ), см. стр. 258.

Удаление осадка хлорида серебра из тигля производится растворением (промывкой) его теплым разбавленным раствором аммиака.

**Примечания.** 1. Пересаживание осадка хлорида серебра обычно не производится. В вышеуказанных условиях осаждения адсорбция им солей щелочных, щелочоземельных металлов и нитрата серебра очень незначительна. Пересаживание осадка  $\text{AgCl}$  может потребоваться только при загрязнении его кремнекислотой, что встречается сравнительно редко. В таких случаях осадок хлорида серебра отфильтровывают через обычный бумажный фильтр, растворяют на фильтре в небольшом количестве теплого разбавленного аммиака и пересаживают азотной кислотой, прибавив 2—3 капли нитрата серебра.

2. Осадок хлорида серебра, в случае отсутствия фильтрующих тиглей, может быть отфильтрован через беззольный бумажный фильтр. В этом случае фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель, высушивают и осторожно озольют, избегая воспламенения фильтра. При большом осадке его следует отделить и сжечь фильтр отдельно.

Так как хлорид серебра при прокаливании осадка вместе с фильтром в значительной мере восстанавливается до металлического серебра, осадок после сгорания угля фильтра смачивают 2—3 каплями азотной кислоты и осторожно нагревают, удаляя ее избыток. Затем прибавляют, для переведения нитрата серебра в хлорид, 1—2 капли соляной кислоты, нагревают для удаления избытка ее и, наконец, осторожно прокалывают до начала плавления осадка (температура плавления  $\text{AgCl}$   $452^\circ$ ) или высушивают в сушильном шкафу при  $130-150^\circ$  до постоянного веса. По охлаждении в эксикаторе тигель с осадком взвешивают.

### 35. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА

Фтор входит в состав некоторых минералов, как, например, флюорита  $\text{CaF}_2$ , криолита  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ , многих апатитов  $\text{Ca}_4(\text{CaF})(\text{PO}_4)_3$  (фтороapatит) и т. д. В малых количествах фтор находится в некоторых слюдах и роговых обманках, в авгите, турмалине, а также лепидолите, топазе и т. д. В горных породах содержание фтора невелико, обычно менее 0,1%.

Одним из наиболее распространенных методов определения фтора в минералах и горных породах является весовой метод Берцелиуса, основанный на осаждении и взвешивании фтора

в виде фтористого кальция  $\text{CaF}_2$ . Метод позволяет произвести одновременно определение кремнекислоты.

Вследствие растворимости  $\text{CaF}_2$  метод Берцелиуса дает несколько пониженные результаты. При очень малом количестве фтора этим методом он может быть совсем не обнаружен. Из объемных методов определения фтора заслуживает внимания метод Вилларда и Винтера, основанный на перегонке фтора в виде  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  и титровании полученного дистилата раствором азотнокислого тория в присутствии ализаринциркониевой смеси как индикатора.

Необходимо помнить, что так как результат определения фтора пересчитывается на F (элементарный фтор), а остальные компоненты представляются в виде окисей, в сумму анализа, которая в этом случае будет выше 100%, надо внести поправку, а именно: из суммы анализа вычесть количество кислорода, эквивалентное содержанию фтора ( $\text{O} = \text{F}_2$ ). Последнее находят делением полученного процентного содержания фтора на дробь, числителем которой является удвоенный атомный вес фтора, а знаменателем — атомный вес кислорода.

Пр и м е р. Анализом найдено  $\text{F} = 3,74\%$ .

$$\frac{3,74}{\left(\frac{19,0 \cdot 2}{16}\right)} = \frac{3,74}{2,38} = 1,57,$$

т. е. из суммы анализа следует вычесть 1,57%.

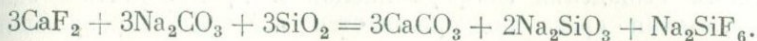
### А. Метод Берцелиуса

Навеску породы в 1—2 г сплавляют в платиновом тигле с 5-кратным количеством соды или смеси углекислого калия-натрия при не слишком высокой температуре, чтобы избежать потери фтора.

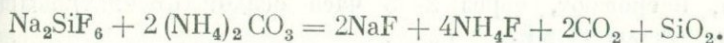
При высоком содержании фтора и низком содержании кремния для обеспечения полноты разложения фторидов необходимо к навеске пробы перед сплавлением прибавить достаточное количество чистой двуокиси кремния, иначе часть фтора останется в нерастворимом остатке, и если последний не будет подвергнут дополнительному сплавлению и выщелачиванию, результат для фтора получится слишком низким<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> При особо точном анализе, а также при большом содержании фтора, остаток от выщелачивания сплава водой необходимо вторично сплавить вместе с осадками, полученными от углекислого аммония и окиси цинка.

При сплавлении фторида с углекислыми щелочами и кремнекислотой фтор переходит в кремнефтористый натрий, легко-растворимый в воде



Сплав по охлаждении выщелачивают 100 мл дистиллированной воды. Остаток отфильтровывают и тщательно промывают горячей водой. К фильтрату, содержащему фтор, а также значительную часть кремнекислоты, прибавляют 3—5 г углекислого аммония, нагревают до 40° и оставляют стоять не менее чем 12 час. (лучше в теплом месте)



После 12-часового стояния выделившийся осадок кремнекислоты и алюминия отфильтровывают и промывают водой, содержащей углекислый аммоний.

Фильтрат, содержащий фтор и теперь уже только незначительные количества кремнекислоты, выпаривают для удаления избытка углекислого аммония почти досуха; чтобы избежать потерь от разбрызгивания, чашку прикрывают часовым стеклом, которое удаляют тогда, когда кипение жидкости прекратится.

Остаток растворяют в малом количестве воды и раствор усредняют почти до нейтральной реакции. Для этого, окрасив раствор прибавлением нескольких капель фенолфталеина, к нему прибавляют 2 н. азотную кислоту (!), пока не исчезнет розовое окрашивание. Затем раствор кипятят, отчего вновь появляется розовая окраска. По охлаждении окраску вновь уничтожают прибавлением азотной кислоты, и так до тех пор, пока обесцвечивание раствора не будет происходить от прибавления не больше чем 5—10 капель 2 н. азотной кислоты.

После нейтрализации к раствору прибавляют для удаления последних незначительных количеств кремнекислоты 1—2 мл аммиачного раствора окиси цинка и кипятят до исчезновения запаха аммиака. Осадок, состоящий из кремнекислого цинка и гидроокиси цинка, отфильтровывают<sup>1</sup> и промывают 2%-ным раствором азотнокислого калия.

<sup>1</sup> Ввиду того, что при анализе пород сильноосновного характера содержание кремнекислоты в растворе щелочного сплава обычно незначительно, выделение ее углекислым аммонием можно не производить, а сразу перейти к нейтрализации раствора азотной кислотой по Тредвеллу и затем к прибавлению аммиачного раствора окиси цинка (В. Ф. Гилл-Лейбранд и Г. Э. Лендель. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., 1935, стр. 850, примеч. 194).

К щелочному фильтрату приливают небольшой избыток азотнокислого серебра, отчего выпадают фосфат, хромат, хлорид и гидроокись или карбонат серебра. Необходимая для полного осаждения фосфорнокислой и хромовокислой солей нейтральная среда поддерживается тем, что образующаяся при взаимодействии фосфорнокислых солей и азотнокислого серебра кислота нейтрализуется карбонатом серебра. На основании этого понятно, почему при нейтрализации раствора употребляют азотную, а не соляную кислоту.

Раствор с осадком слегка нагревают, фильтруют, осадок промывают небольшим количеством воды; избыток азотнокислого серебра удаляют прибавлением раствора хлористого натрия, нагревают, через 2—3 часа осадок отфильтровывают и промывают водой.

К фильтрату приливают 1—2 мл 2 н. раствора углекислого натрия, выпаривают до объема 100 мл, приливают 15 мл 20%-ного раствора хлористого кальция ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )<sup>1</sup>, нагревают до кипения и по охлаждении фильтруют через беззольный фильтр. Прибавление раствора углекислого натрия способствует получению легкофильтрующегося осадка (состоящего из углекислого и фтористого кальция).

Осадок промывают небольшим количеством воды, переносят, смывая с фильтра, обратно в платиновую чашку и выпаривают. Фильтр сжигают и золу присоединяют к осадку в чашке.

К осадку фтористого и углекислого кальция приливают 5—10 мл воды, а затем постепенно 10%-ный раствор уксусной кислоты в количестве, потребном для перевода углекислого кальция в раствор, т. е. до прекращения выделения пузырьков углекислого газа.

Содержимое чашки выпаривают почти досуха, приливают для растворения ацетата кальция 10 мл горячей воды и 1 каплю уксусной кислоты, перемешивают и фильтруют через плотный беззольный фильтр<sup>2</sup>. Осадок промывают небольшими порциями воды, высушивают, отделяют от фильтра и, присоединив золу сожженного фильтра, прокалывают во взвешенном платиновом тигле при 800—900° до постоянного веса. Прокаленный осадок

<sup>1</sup> Аммонийные соли в растворе должны отсутствовать, иначе осаждение фтористого кальция может быть неполным.

<sup>2</sup> Однократной обработки осадка уксусной кислотой при малых количествах фтора вполне достаточно, но при анализе минералов, содержащих большое количество фтора, обработку осадка уксусной кислотой необходимо повторить еще 1 или 2 раза, каждый раз фильтруя и прокаливая.

$\text{CaF}_2$  рекомендуется обработать несколькими каплями фтористоводородной кислоты и снова взвесить.

Для пересчета найденного количества  $\text{CaF}_2$  на F его умножают на коэффициент 0,4867.

**Примечания.** 1. Для проверки полученного осадка фтористого кальция на чистоту его переводят в сернокислый кальций. Для этого осадок  $\text{CaF}_2$  нагревают с небольшим избытком концентрированной серной кислоты, выпаривают досуха, слабо прокаливают и взвешивают. Полученный вес сернокислого кальция должен соответствовать весу фтористого кальция. 1 г  $\text{CaF}_2$  соответствует 1,7434 г  $\text{CaSO}_4$ . Однако практически это соответствие наблюдается редко, главным образом при малых количествах фтора. Это объясняется тем, что осадок фтористого кальция почти всегда загрязнен (фосфором, кремнекислотой).

Если порода богата серой, то  $\text{CaF}_2$  может оказаться загрязненным и сернокислым кальцием, однако последний может быть полностью удален тщательным промыванием. В случае, если сернокислый кальций является единственным загрязняющим веществом, содержание фтора можно вычислить по уравнению

$$\frac{\text{CaSO}_4 - \text{CaF}_2}{2F} = \frac{a - b}{x}, \text{ или } x = \frac{a - b}{1,5274},$$

где  $a$  — вес сернокислого кальция,  $b$  — вес загрязненного фтористого кальция.

Для проверки осадка  $\text{CaF}_2$  на загрязнение фосфором его переводят в сернокислый, растворяют в горячей азотной кислоте и испытывают раствором молибденовокислого аммония.

2. Если количество материала для анализа ограничено, из той же навески одновременно с фтором может быть определен и хлор. Для этого осадок, образованный прибавлением раствора азотнокислого серебра, обрабатывают азотной кислотой, оставшийся нерастворенным осадок  $\text{AgCl}$  отфильтровывают, растворяют в аммиаке, пересаждают азотной кислотой, фильтруют через тигель с пористым дном, высушивают при  $130^\circ$  и взвешивают в виде  $\text{AgCl}$ .

## Приготовление реактивов

1 *Аммиачный раствор окиси цинка.* Приготавливается осаждением чистого хлористого цинка раствором едкого кали или натра. Осадок гидрата цинка отфильтровывают, промывают водой и растворяют в небольшом избытке аммиака. Раствор при хранении в хорошо закрытой склянке сохраняется долго.

2. *Хлористый цинк.* Приготавливают растворением химически чистого цинка в соляной кислоте.

## Б. Определение кремнекислоты в присутствии фтора

Определение кремнекислоты в присутствии фтора представляет довольно продолжительную операцию. При большом содержании фтора обычное выделение кремнекислоты выпари-

ванием раствора сплава с соляной кислотой досуха не применимо вследствие летучести  $\text{SiF}_4$ . Поэтому в присутствии фтора определение кремнекислоты производят по способу Берцелиуса, который состоит в том, что кремнекислоту выделяют из щелочного раствора сплава, как это изложено при определении фтора, при помощи углекислого аммония, а затем аммиачного раствора окиси цинка.

Осадки от углекислого аммония, аммиачной окиси цинка, а также нерастворимый остаток от выщелачивания водой содового сплава переносят, смывая с фильтров, в фарфоровую чашку и, присоединив золу сожженных фильтров, обрабатывают соляной кислотой, после чего выделяют кремнекислоту обычным путем.

При тех небольших количествах фтора, с которыми приходится встречаться в анализе пород, определение кремнекислоты может быть выполнено, как обычно (выпариванием раствора содового сплава с соляной кислотой досуха), так как потеря в этом случае кремния в виде  $\text{SiF}_4$  по отношению к ее содержанию в породе составит незначительную ошибку.

Если принять, что весь присутствующий фтор улетит в виде  $\text{SiF}_4$ , то потеря кремния будет равна  $\frac{3}{4}$  веса фтора. Однако в действительности эта потеря будет значительно меньше, так как  $\text{SiF}_4$  в присутствии влаги неустойчив, часть фтора улетучится в виде  $\text{HF}$ , а большая часть свяжется в виде кремнефтористых солей.

Кроме указанного метода, следует иметь в виду также метод определения кремнекислоты в присутствии фтора, основанный на применении борной кислоты. Если силикат, содержащий фтор, сплавлять продолжительное время с борной кислотой, то почти весь фтор, а иногда и полностью, может быть удален в виде летучего фтористого бора без потери кремния.

Навеску пробы в 1 г сплавляют в платиновом тигле с 3 г борной кислоты сначала на умеренном пламени горелки, постепенно усиливая пламя до расплавления смеси, а затем на сильной паяльной горелке в течение около 1 часа.

Так как кремневая кислота при выделении ее из растворов, содержащих борную кислоту, заметно адсорбирует последнюю, выделение кремнекислоты необходимо производить после предварительного удаления борной кислоты. Удаление бора производится обработкой полученного сплава метиловым спиртом, насыщенным хлористым водородом; при этом бор полностью удаляется в виде борнометилового эфира (см. стр. 38).

### В. Объемный метод определения фтора по Вилларду и Винтеру<sup>1</sup>

Сущность метода заключается в перегонке фтора в виде  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  для отделения фтора от мешающих его определению элементов (Ca, Ba, Al, Fe, P и т. д.). Для этого пробу нагревают в присутствии кварцевого порошка с серной или хлорной кислотой, разбавленной небольшим количеством воды, необходимым для того, чтобы раствор мог кипеть при 120—150°. Полученный дистиллят титруют раствором азотнокислого тория  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  в присутствии ализаринциркониевой смеси в качестве индикатора.

Прибор для перегонки фтора (рис. 17) состоит из перегонной колбы тугоплавкого стекла емкостью 200—250 мл, соединенной с маленьким холодильником. Колба снабжена шлифованной пробкой с впаянной капельной воронкой, как показано на рисунке; ниже места впайки имеется боковая трубка, которая служит для пропускания через раствор воздуха во время перегонки, благодаря чему жидкость перемешивается и не происходит закупоривания погруженного в нее конца трубки гелем кремнекислоты. При этом кипение проходит равномерно, без толчков. В колбе имеется специальное углубление для термометра.

Метод применим как к разлагаемым (при помощи  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ), так и к неразлагаемым ими фторидам. Минералы и породы, которые не могут быть полностью разложены серной или хлорной кислотой, предварительно сплавляют с углекислыми щелочами. При сплавлении проб с низким содержанием кремния к ним для обеспечения полноты разложения необходимо прибавить достаточное количество двуокиси кремния.

*Ход определения.* Навеску пробы в 0,5—1 г сплавляют в платиновом тигле с 5—6-кратным количеством углекислого

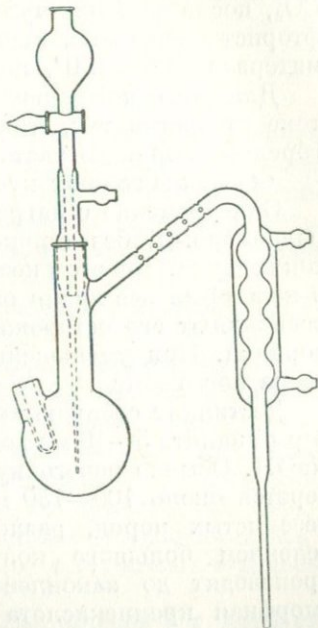


Рис. 17. Прибор для определения фтора

<sup>1</sup> Н. Н. Willard a. O. B. Winter. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1933, 5, 7; Z. anal. Chem., 1934, 96, 213.

натрия или смеси углекислого калия-натрия при невысокой температуре, чтобы избежать потери фтора.

Сплав переносят при помощи небольшого количества горячей воды (50—60 мл) в перегонную колбу, прибавляют 0,1—0,3 г кварцевого порошка и приливают из капельной воронки по каплям 20 мл концентрированной серной кислоты (см. приготовление реактивов).

После нейтрализации и подкисления через прибор пропускают в течение нескольких минут воздух для удаления из него  $\text{CO}_2$ , после чего приступают к перегонке фтора в виде кремнефтористоводородной кислоты  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ; перегонку производят в интервале 120—150°, пользуясь пламенем газовой горелки.

Для этого колбу помещают в вырезанное в асбестовом картоне отверстие так, чтобы она на  $\frac{1}{3}$  помещалась в пламени горелки. Верхнюю часть колбы для предохранения от охлаждения обкладывают кусками тонкого листового асбеста.

Одновременно с нагреванием, чтобы кипение раствора было равномерным, без толчков, через прибор пропускают слабый ток воздуха. При этом необходимо следить, чтобы объем раствора в колбе был все время около 50—60 мл; в случае уменьшения восполняют его осторожным прибавлением воды из капельной воронки. При уменьшении объема температура кипения раствора повышается.

Дистиллят собирают в приемник (стакан или колбу), в который налито 5—10 мл воды и несколько капель 0,2 н. раствора  $\text{NaOH}$ . Обычно перегонку прекращают, когда в приемнике соберется около 100—150 мл дистиллята. В случае сильнокремнеземистых пород, разложение которых сопровождается выделением большого количества кремнекислоты, перегонку производят до накопления 250—300 мл дистиллята, так как аморфная кремнекислота замедляет перегонку фтора.

Дистиллят помещают в платиновую чашку и выпаривают на водяной бане до объема 75—80 мл, следя за тем, чтобы реакция раствора во время выпаривания оставалась щелочной, переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 20—25 мл раствора, переносят в стакан или коническую колбу емкостью 100 мл, прибавляют 1 мл ализаринциркониевой смеси и 0,2 н. соляную кислоту (из капельницы) до перехода красной окраски раствора в желтую<sup>1</sup>. Затем прибавляют 0,2 н. раствор  $\text{NaOH}$  до перехода желтой окраски обратно в красную

<sup>1</sup> В отсутствие фтора окраска раствора от прибавления соляной кислоты не изменяется (остается красной).

и, наконец, осторожным прибавлением 0,2 н. соляной кислоты ее вновь переводят в желтую. Прибавляют равный объем этилового спирта (после разбавления спиртом иногда приходится добавлять еще 1—2 капли 0,2 н. соляной кислоты) и полученный раствор титруют 0,01—0,1 н. раствором азотнокислого тория из бюретки с делениями в 0,02 мл до появления слабо-розовой окраски.

Необходимо производить два титрования. При большом количестве фтора из раствора к концу титрования начинает выпадать осадок  $\text{ThF}_4$ .

### Приготовление реактивов

1. *Порошок кварца.* Чистые кусочки кварца или горного хрусталя растирают в тонкий порошок и прокаливают в муфеле.

2. *Серная кислота (отдымленная).* Приготавливают нагреванием химически чистой концентрированной серной кислоты в фарфоровой чашке до начала обильного выделения белых паров.

3. *Азотнокислый цирконий.* Растворяют 1 г  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 250 мл воды.

4. *Ализаринсульфоновокислый натрий.* Растворяют 1 г ализаринсульфоновокислого натрия в 100 мл этилового спирта, фильтруют и к фильтрату прибавляют 150 мл этилового спирта.

5. *Ализаринциркониевая смесь.* Приготавливают смешением 3 объемов раствора (3) с 2 объемами раствора (4). Раствор фиолетово-красного цвета. В кислой среде от прибавления фтор-ионов окраска переходит в желтую вследствие образования ализаринсульфоновой кислоты. Растворы (3) и (4) имеют в запасе и смешивают по мере надобности.

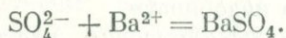
6. *Раствор азотнокислого тория.* Растворяют 7 г нитрата тория в 1 л дистиллированной воды. 1 мл этого раствора должен соответствовать 0,001 г F. Окончательно титр устанавливают весовым путем — взвешиванием  $\text{ThO}_2$ .

### 36. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ

В природе сера встречается в виде сульфатов (гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , барита  $\text{BaSO}_4$ , тенардита  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и др.), сульфидов (пирита  $\text{FeS}_2$ , марказита  $\text{FeS}_2$ , магнитного колчедана (пирротина)  $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$  и др.), в некоторых силикатах — гаюине  $[\text{CaNa}_2(\text{AlNaSO}_4)\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3]$ , нозеане  $[\text{Na}_4(\text{AlNaSO}_4)\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3]$ , лазурите  $[(\text{Na}_2\text{Ca})_2(\text{AlNaS}_3)\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3]$ , а также в самородном состоянии и в виде связанной с органическими соединениями, как, например, в углях и нефти.

В зависимости от формы нахождения серы и цели анализа различают: а) определение общего содержания серы, т. е. всей присутствующей серы, как сульфидной, так и сульфатной; б) определение сульфатной серы; в) определение сульфидной серы. Так как содержание серы в горных породах обычно незначительно, часто ограничиваются определением общего ее содержания, представляя результат определения в пересчете на элементарную серу.

Определение общего содержания серы заключается в переведении всей присутствующей серы (сульфатной и сульфидной) посредством окислительного сплавления или кислотного разложения в растворимый сульфат и осаждении в полученном растворе сульфат-ионов хлористым барием



Определение сульфатной серы производится посредством обработки навески пробы 10%-ной соляной кислотой и осаждения в полученном растворе сульфат-ионов хлористым барием.

Определение сульфидной серы, ввиду вообще незначительного содержания в горных породах серы, не производят; содержание сульфидной серы вычисляют по разности<sup>1</sup>, вычита-

<sup>1</sup> Определение в некоторых минеральных объектах прямым путем сульфидной, в частности пиритной, серы имеет большое теоретическое и практическое значение. Определение пиритной серы прямым путем может быть произведено по методу Э. А. Остроумова и Б. Н. Иванова-Эмина. Сущность метода состоит в восстановлении пиритной серы до сернистого водорода ртутью в присутствии бромистоводородной кислоты. Сернистый водород поглощают раствором ацетата кадмия. Сульфид кадмия переводят

нием из общего содержания серы, выраженной в виде  $\text{SO}_3$ , сульфатной серы ( $\text{SO}_3$ ), определенной из отдельной навески. Полученная разность после пересчета ее на S будет представлять сульфидную серу.

Следует отметить, что когда содержание серы представляется в виде S, а содержание других составляющих горную породу элементов в виде окислов, необходимо при суммировании результата анализа внести в сумму анализа поправку, а именно: вычесть из суммы анализа количество кислорода, эквивалентное содержанию серы ( $\text{O} = \text{S}$ ). Для этого полученное процентное содержание серы надо разделить на дробь, числителем которой является атомный вес серы, а знаменателем — атомный вес кислорода (т. е. практически на 2).

Прежде чем перейти к описанию определения различных форм соединений серы, необходимо остановиться в общих чертах на осаждении сульфат-ионов хлористым барием, составляющим сущность весового метода определения серы.

#### А. Осаждение сульфат-ионов хлористым барием

Несмотря на значительное число работ, посвященных вопросу осаждения и получения чистого осадка сульфата бария, метод все же небезупречен в отношении точности, вследствие соосаждения с осадком сульфата бария посторонних веществ, находящихся в растворе. Для того чтобы загрязнение осадка сульфата бария посторонними веществами свести к возможному минимуму и чтобы возникающие ошибки могли компенсироваться, необходимо производить осаждение в строго определенных условиях. Так, например, в случае определения сульфат-иона в растворе, содержащем только серную кислоту, осаждение производится в следующих условиях. Раствор, содержащий не более 0,5 г серной кислоты, разбавляют водой до объема 200—250 мл, нагревают до кипения и прибавляют медленно (по каплям) при постоянном помешивании небольшой избыток горячего 10%-ного раствора хлористого бария<sup>1</sup>. Раствор с выделившимся осадком сульфата бария

прибавлением раствора сульфата меди в сульфид меди, который отфильтровывают, промывают и прокалывают до окиси меди.

Влияние сульфатов (также частично восстанавливающихся в условиях этого метода) уничтожается прибавлением бромистого бария. Описание метода см. Э. А. Остроумов и Б. Н. Иванов-Эмин. Методы определения серы. Госгеолиздат, М., 1945; Журн. анал. хим., 1947, 2, вып. 6, 314.

<sup>1</sup> Раствор хлористого бария прибавляют из специальной воронки для осаждения или из бюретки.

нагревают на водяной бане в течение 2—3 час. и дают отстояться до следующего дня. Когда осадок  $\text{BaSO}_4$  осядет, прозрачный раствор над осадком испытывают на полную осаждения, прибавляя к нему несколько капель раствора хлористого бария.

Фильтрацию производят через плотный фильтр (синяя лента), не взмучивая осадка. Когда большая часть раствора профильтрована, фильтрат выливают и под воронку ставят пустой стакан. Затем переносят осадок на фильтр, смывая его со стенок стакана струей воды из промывалки. Если при этом осадок начнет проходить сквозь фильтр, фильтрат пропускают снова через фильтр и повторяют так до тех пор, пока фильтрат не станет прозрачным. Осадок промывают холодной водой до исчезновения реакции на хлор. Промывание считается законченным, когда промывные воды при прибавлении к ним 2—3 капли нитрата серебра образуют лишь слабую опалесценцию<sup>1</sup>.

Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый или фарфоровый тигель, высушивают, озоляют, не допуская воспламенения фильтра, и, наконец, прокаливают при хорошем доступе воздуха при  $800\text{—}850^\circ$  в течение 15—20 мин. По охлаждении (в эксикаторе) тигель с осадком взвешивают. Прокаливание повторяют (10 мин.) до получения постоянного веса ( $\pm 0,2$  мг).

В приведенном случае осаждения сульфат-иона хлористым барием в отсутствие в растворе других посторонних веществ возможны две ошибки. Одна из них, в сторону уменьшения, вызывается растворимостью осадка сульфата бария, другая, в сторону увеличения, — вследствие соосаждения хлорида бария с осадком  $\text{BaSO}_4$ .

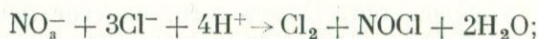
При соблюдении указанных условий осаждения эти ошибки получаются приблизительно равными по величине. Если же количество соосажденного хлорида бария не будет компенсировать потери сульфата бария вследствие его растворимости, результат определения будет неточным.

При осаждении сульфат-иона с осадком  $\text{BaSO}_4$  могут соосаждаться (вследствие окклюзии) в большей или меньшей

<sup>1</sup> Излишне долго промывать осадок не следует. Накапливать при промывании осадка много фильтрата не рекомендуется, лучше его просматривать частями и в случае отсутствия в нем частиц осадка выливать. Этим можно избежать лишней затраты времени на перефильтровывание всего объема фильтрата, если бы в нем обнаружился осадок. Просмотр фильтрата производится над листком черной глянцевой бумаги (над черным фоном), после того как фильтрату осторожным взбалтыванием было придано вращательное движение. При этом частицы осадка соберутся в центре на дне стакана и могут быть легко обнаружены при рассмотрении сверху.

мере следующие посторонние вещества: 1) хлор-, нитрат- и хлорат-ионы в виде соответствующих бариевых солей, 2) щелочные металлы, кальций и трехвалентное железо в виде их сульфатов или бисульфатов. Соосаждение вышеуказанных веществ зависит от состава раствора, концентрации, температуры, способа осаждения и некоторых других факторов.

Если в растворе присутствуют нитрат- и хлорат-ионы, их перед осаждением сульфата бария необходимо удалить (нитрат и хлорат бария окклюдированы значительно сильнее хлорида). Нитрат- и хлорат-ионы могут быть удалены 2—3-кратным выпариванием раствора досуха с концентрированной соляной кислотой



При осаждении сульфат-иона в присутствии щелочных металлов результат определения получается пониженным вследствие соосаждения сульфатов щелочных металлов. В этом случае осаждение производится из слабо подкисленного соляной кислотой раствора (0,5—1 мл соляной кислоты на каждые 100 мл раствора).

Растворимость сульфата бария при такой кислотности в присутствии избытка хлористого бария незначительна. С увеличением кислотности растворимость осадка  $\text{BaSO}_4$  возрастает. Подкисление раствора при осаждении сульфата бария (так же как и нагревание) способствует получению крупнозернистого, хорошо фильтрующегося осадка<sup>1</sup>. Кроме того, подкисление необходимо для предупреждения осаждения гидроокиси бария и других бариевых солей, растворимых в разбавленных минеральных кислотах. Аллен и Джонстон<sup>2</sup>, а также Джонстон и Адамс<sup>3</sup>, изучая влияние различных факторов на определение сульфат-иона в присутствии щелочных металлов, установили, что ошибка, происходящая от соосаждения с осадком  $\text{BaSO}_4$  сульфатов щелочных металлов, может быть уменьшена следующим образом:

а) Быстрым прибавлением раствора хлорида бария к раствору сульфата, в один прием. В этом случае количество соосаждаемого  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  понижается. Причиной низких результатов при медленном приливании раствора хлористого бария является

<sup>1</sup> Для получения более крупнозернистого осадка сульфата бария рекомендуется в слабосолянокислый раствор перед осаждением прибавлять 10 мл насыщенного раствора пикриновой кислоты.

<sup>2</sup> E. Allen a. J. Johnston. J. Am. Soc., 1910, **32**, 588.

<sup>3</sup> J. Johnston a. L. Adams. J. Am. Soc., 1911, **33**, 829.

то, что вследствие соосаждения сульфата натрия (или калия) часть серной кислоты в осадке оказывается связанной с более легким, чем барий, металлом (атомный вес Ba 137,36, Na 23,0), количество же соосажденного хлорида бария очень незначительно и не может компенсировать разницу в молекулярных весах  $BaSO_4$  и  $Na_2SO_4$ . Кроме того, при прокаливании осадка будет иметь место потеря серной кислоты. При соосаждении сульфата аммония ошибка будет еще большей, так как последний при прокаливании полностью улетучивается.

б) Увеличением промежутка времени между осаждением и фильтрованием осадка. При продолжительном стоянии раствора после осаждения количество соосажденного сульфата натрия значительно уменьшается. Кроме того, следует помнить, что соосаждение посторонних веществ уменьшается при осаждении из достаточно разбавленных растворов.

Осаждение сульфат-иона в присутствии двухвалентных металлов не вызывает особых опасений, за исключением тех случаев, когда в растворе содержится большое количество кальция, что может привести к значительной ошибке вследствие соосаждения малорастворимого сульфата кальция. Присутствие умеренных количеств двухвалентного железа и цинка не отражается на результате, если осаждение производится из сильно-разбавленного раствора.

Осаждение сульфат-иона в присутствии трехвалентного железа нежелательно. Последнее соосаждается в виде сульфата окисного железа, вследствие чего результат определения получается пониженным (часть серной кислоты связывается с более легким, чем барий, металлом). При прокаливании осадка соосажденный сульфат железа разлагается с потерей серной кислоты, что еще более понижает результат определения<sup>1</sup>.

Этой ошибки можно избежать при помощи удаления из раствора трехвалентного железа осаждением его избытком аммиака. Образовавшиеся при этом аммонийные соли должны быть разрушены<sup>2</sup>. Влияние трехвалентного железа может быть устранено также восстановлением его перед осаждением сульфат-иона до двухвалентной формы действием гидросиламина, металлического алюминия или цинка.

<sup>1</sup> Нередко применяющаяся на практике очистка прокаленного осадка сульфата бария от железа увеличивает ошибку.

<sup>2</sup> Чтобы разрушить хлористый аммоний, фильтрат подкисляют соляной кислотой, выпаривают до малого объема, прибавляют азотную кислоту и нагревают, накрыв стакан часовым стеклом до прекращения сильного выделения газов. Затем, для удаления азотной кислоты, раствор выпаривают с соляной кислотой досуха. Последнюю операцию повторяют.

Железо можно удалить из раствора также электролизом с ртутным катодом. Электролиз производится в слабосоляно-кислом растворе, содержащем в 100 мл 0,75—1 мл соляной кислоты, с применением анодной ячейки, при 1—2 а, в течение 1—3 час. По окончании электролиза раствор переносят в стакан емкостью 300 мл, стенки электролизера обмывают из промывалки водой, ртуть промывают малыми порциями воды, промывные воды присоединяют к главному раствору, после чего раствор фильтруют для освобождения от суспендированных частичек.

Присутствие алюминия в растворе при осаждении сульфат-иона не оказывает заметного влияния; алюминий соосаждается в значительно меньшей мере, чем железо. Однако при слишком большом содержании алюминия ошибка не исключена.

Значительное затруднение при осаждении сульфат-иона создает присутствие в растворе трехвалентного хрома<sup>1</sup>, который не только соосаждается, но и препятствует полному осаждению сульфата, образуя комплексные хромосульфатные ионы.

Обычное осаждение сульфат-иона хлористым барием приводит в этих случаях к большим ошибкам. Для того чтобы осаждение сульфат-иона сделать полным, хром связывают в хромацетатный комплекс. Хром может быть удален из раствора также электролизом с ртутным катодом.

В практике анализа горных пород все вышеуказанные осложнения при осаждении сульфат-иона имеют значение только при больших содержаниях серы. В обычных же случаях, при содержании серы около 0,1%, осаждение сульфат-иона производится без особых мер предосторожности.

При осаждении малого количества серы в присутствии большого количества щелочной соли, введенной в раствор при сплавлении или спекании навески, ошибка от соосаждения даже нескольких относительных процентов сульфата натрия практически почти не отражается на результате.

#### О с а ж д е н и е с у л ь ф а т - и о н а в п р и с у т с т в и и х р о м а

При определении серы в горных породах, содержащих хром, разложение пробы обычно производится сплавлением с содой и селитрой или спеканием со смесью окиси цинка и соды (4 : 1).

<sup>1</sup> При осаждении сульфат-иона в присутствии хроматов, осадок  $\text{BaSO}_4$  загрязняется хроматом бария.

При выщелачивании сплава (или спека) водой в водную вытяжку одновременно с серой переходит также и хром в виде щелочного хромата.

Чтобы произвести осаждение сульфат-иона в присутствии хрома, последний восстанавливают и переводят в хроматный комплекс<sup>1</sup>. Для этого щелочной фильтрат после отфильтрования нерастворимого остатка выпаривают до объема 50—70 мл, прикрывают стакан часовым стеклом и осторожно приливают 30 мл ледяной уксусной кислоты, а затем 30 мл формалина (40%). Раствор кипятят 15—20 мин. до полного восстановления хрома (появление отчетливого зеленого окрашивания), разбавляют горячей водой до 250—300 мл, нагревают до кипения и осаждают при помешивании 50 мл горячего 1%-ного раствора уксуснокислого бария, приливая его небольшими порциями. Раствор нагревают на водяной бане в течение 2—3 час., перемешивая время от времени стеклянной палочкой.

На следующий день осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают водой, подкисленной несколькими каплями уксусной кислоты, переносят во взвешенный платиновый тигель, озоляют, прокаливают и взвешивают в виде  $\text{BaSO}_4$ .

## Б. Определение общего содержания серы

Определение общего содержания серы, т. е. всей содержащейся в пробе серы независимо от формы ее нахождения, требует предварительного окисления сульфидной серы до сульфатной.

Выбор правильного метода разложения пробы имеет первостепенное значение и зависит от характера исследуемой пробы.

При определении общего содержания серы применяют следующие методы разложения пробы.

1. Метод Фрезениуса — сплавление с содой в присутствии окислителя (селитры, хлорноватокислого калия) — является универсальным методом, применимым почти во всех случаях. При таком сплавлении разложению подвергаются не только сульфидные минералы, но и такие сульфаты, как  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{SrSO}_4$ . Метод дает точные результаты.

2. Метод спекания с содой и окисью цинка ценен тем, что позволяет обойтись без выделения кремнекислоты, так как последняя связывается при этом в силикат цинка и остается при выщелачивании спека водой в нерастворимом остатке. Метод приводит к достаточно точным результатам, но при боль-

<sup>1</sup> Труды Ин-та чистых хим. реактивов, 1930, вып. 10.

шом содержании сульфата бария имеется опасность неполного его разложения. Если присутствует свободная сера, последняя при спекании частично теряется.

3. Метод Лунге — разложение смесью соляной и азотной кислот — имеет более ограниченное применение, так как не позволяет определять серу, связанную в виде сульфата бария. Метод применим к сульфидным рудам.

4. Метод Аллена и Бишофа — разложение смесью брома и четыреххлористого углерода, — так же как и метод Лунге, не позволяет определять серу, связанную в виде сульфата бария. Метод применим к сульфидным рудам и ценен тем, что при разложении пробы не происходит выделения свободной серы.

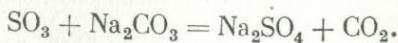
#### а) Метод Фрезениуса

Навеску пробы в 0,5—1 г (в зависимости от содержания серы) помещают в платиновый или никелевый тигель и тщательно смешивают с 6-кратным количеством смеси, состоящей из 5 ч. безводной соды и 0,75 ч. азотнокислого калия (или 0,5 ч. хлорноватокислого калия). Содержимое тигля покрывают слоем указанной смеси в 1 г.

Если для сплавления пользуются платиновым тиглем, то для предохранения его от действия селитры рекомендуется первоначально сплавить в нем 1 г соды и расплавленную массу распределить вращением равномерно по всему тиглю. При сплавлении в тигле с подобным предохранительным содовым покрытием действие селитры на платиновый тигель значительно меньше.

Тигель накрывают крышкой, помещают в отверстие наклонно укрепленной в штативе асбестовой пластинки и нагревают, постепенно (!) повышая температуру горелки до полного сплавления. Сплавление продолжают в течение 10—15 мин. (асбестовая пластинка служит для защиты от попадания в тигель продуктов горения светильного газа, часто содержащих серу; наклон же асбестовой пластинки облегчает скольжение газов пламени).

При сплавлении сульфиды окисляются азотнокислым калием до сульфатов, дающих с содой растворимый в воде сернокислый натрий



По окончании сплавления сплав распределяют вращением по стенкам тигля и дают ему охладиться. По охлаждении переносят

тигель и крышку в стакан и выщелачивают сплав горячей водой.

Если раствор окажется окрашенным солью марганцевистой кислоты в зеленый цвет, прибавляют в раствор 2—3 капли спирта (для восстановления и осаждения марганца) и кипятят 3—5 мин. Фильтруют, остаток промывают горячей водой или 1%-ным раствором соды. Фильтрат нейтрализуют соляной кислотой (1 : 1), избегая потерь от разбрызгивания. После нейтрализации приливают еще 5 мл концентрированной соляной кислоты, переводят раствор в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток обрабатывают 5—10 мл концентрированной соляной кислоты и вновь выпаривают досуха.

Сухой остаток смачивают 1 мл концентрированной соляной кислоты, дают постоять 3—5 мин., приливают 50 мл горячей воды, перемешивают для растворения солей и отфильтровывают выделившуюся кремнекислоту<sup>1</sup>. Осадок кремнекислоты промывают горячей водой, подкисленной 2—3 каплями соляной кислоты.

Фильтрат<sup>2</sup> доводят водой до объема 200—250 мл, нагревают до кипения и осаждают сульфат при помешивании горячим 5%-ным раствором хлористого бария (10 мл), приливаемым за один прием. Раствор с выделившимся осадком  $BaSO_4$  оставляют стоять в теплом месте 2—3 часа или, лучше, до следующего дня, после чего осадок отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента) и промывают холодной водой до исчезновения реакции на хлор в промывных водах (проба 5%-ным раствором  $AgNO_3$ ).

Осадок с фильтром помещают во взвешенный платиновый (или фарфоровый) тигель, высушивают, озоляют, избегая воспламенения фильтра, и прокаливают на умеренном пламени

<sup>1</sup> Иногда выделения кремнекислоты не производят. В этом случае щелочной фильтрат после отфильтрования нерастворимого остатка разбавляют водой до объема 200—250 мл, подкисляют на холоду соляной кислотой с избытком в 1 мл на 100 мл раствора, нагревают до кипения и осаждают сульфат-ион избытком хлористого бария.

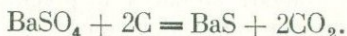
Если имеется подозрение на загрязнение осадка  $BaSO_4$  следами кремнекислоты, его обрабатывают до взвешивания 1 каплей серной кислоты и несколькими каплями фтористоводородной кислоты. После удаления HF и избытка  $H_2SO_4$  осадок прокаливают, охлаждают и взвешивают.

<sup>2</sup> В случае присутствия в анализируемой пробе вольфрама в подкисленный фильтрат перед осаждением прибавляют 0,5 г лимонной кислоты; при наличии фтора — 1 г борной кислоты или 10—15 мл 10%-ного водного раствора хлористого алюминия.

в открытом тигле до полного выгорания угля фильтра, а затем при 800—850° в течение 15—20 мин.<sup>1</sup>.

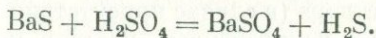
По охлаждении в эксикаторе тигель с осадком взвешивают. Прокаливание осадка повторяют до получения постоянного веса. Фактор для пересчета сернокислого бария на S равен 0,1373.

Следует заметить, что если прокаливание осадка при высокой температуре производится в то время, когда уголь фильтра не успел еще полностью выгореть, то BaSO<sub>4</sub> может частично восстановиться до BaS



В этом случае результат для серы получится пониженным. Чтобы исключить эту ошибку, осадок прокаливают некоторое время при открытой крышке тигля. При этом BaS окисляется кислородом воздуха и переходит в BaSO<sub>4</sub>.

Если осадок значителен, его лучше смочить (по охлаждении) 1—2 каплями концентрированной серной кислоты, избыток которой удаляют осторожным нагреванием, и вновь прокалить



Параллельно с анализом необходимо вести «глухой опыт», применяя для этой цели те же реактивы и в таком же количестве, с соблюдением всех условий анализа. Найденное глухим опытом количество BaSO<sub>4</sub> вычитают из веса BaSO<sub>4</sub>, полученного при анализе пробы.

Очистка тигля от плотно приставших частичек осадка производится растворением их при нагревании в концентрированной серной кислоте.

**Примечание.** При вышеуказанном методе разложения присутствующее в пробе железо после выщелачивания содового сплава водой будет находиться в остатке, и только очень незначительная часть его (следы) перейдет в раствор. Вследствие этого те осложнения, которые возникают при осаждении серной кислоты в присутствии железа, в данном случае отпадают.

<sup>1</sup> При более высокой температуре прокаливания сульфат бария разлагается по уравнению  $\text{BaSO}_4 = \text{BaO} + \text{SO}_3$ . Для обратного перевода BaO в BaSO<sub>4</sub> осадок смачивают 1—2 каплями концентрированной серной кислоты, причем избыток ее удаляют осторожным нагреванием, и снова прокаливают.

*б) Метод спекания со смесью соды и окиси цинка*

Навеску пробы в 0,5—1 г тщательно смешивают пестиком в фарфоровой чашке с 6-кратным количеством тонкорастертой смеси окиси цинка и соды, взятых в отношении 4 : 1. Полученную смесь переносят в фарфоровый тигель, на дно которого предварительно насыпают тонкий слой смеси соды и окиси цинка; сверху содержимое покрывают тонким слоем той же смеси.

Тигель в открытом виде помещают в муфельную печь и нагревают, постепенно повышая температуру до 800—850°, при которой продолжают спекать в течение 1,5—2 час. По охлаждении полученный спек переносят в стакан емкостью 200—250 мл и выщелачивают 50 мл горячей воды до распадаения спека. Стенки тигля обмывают горячей водой. Если раствор при выщелачивании окажется окрашенным марганцовистой кислотой в зеленый цвет, приливают 2—3 капли 3%-ного раствора перекиси водорода и, спустя несколько минут, фильтруют. Нерастворимый остаток промывают не менее 10 раз горячим 1—2%-ным раствором соды<sup>1</sup>.

Полученный фильтрат нейтрализуют соляной кислотой (по метиловому оранжевому) и подкисляют избытком в 1 мл на каждые 100 мл раствора (в случае присутствия в анализируемой пробе вольфрама в подкисленный раствор прибавляют 0,5 г лимонной кислоты; при наличии фтора — 1 г борной кислоты или 10—15 мл 10%-ного водного раствора хлористого алюминия).

Полученный раствор (объемом 150—200 мл) нагревают до кипения и приливают к нему при помешивании тонкой струей 25—50 мл горячего 1%-ного раствора хлористого бария. Раствор кипятят 3—5 мин. и оставляют стоять до следующего дня. Выпавший осадок сернокислого бария отфильтровывают через плотный фильтр и промывают холодной водой до исчезновения в промывных водах реакции на хлор (проба 5%-ным раствором азотнокислого серебра). Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый или фарфоровый тигель, высушивают, осторожно озоляют и прокаливают, как указано на стр. 275. По охлаждении в эксикаторе тигель с осадком взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянного веса. Параллельно с анализом проводят «глухой опыт» на серу, содержащуюся в применяемых реактивах, с соблюдением всех условий анализа. Фактор для пересчета сернокислого бария на S равен 0,1373.

<sup>1</sup> На мутность фильтрата не следует обращать внимания; при подкислении фильтрата она исчезнет.

## в) Метод Лунге

Навеску пробы в 0,5—2 г помещают в небольшую фарфоровую чашку и обрабатывают на холоду 10—15 мл смеси из 1 ч. концентрированной соляной кислоты и 3 ч. концентрированной азотной кислоты в течение 10—15 мин., затем чашку переносят на водяную баню и нагревают до полного разложения пробы (чашка должна быть покрыта часовым стеклом). По окончании разложения пробы удаляют часовое стекло, обмывают его водой и выпаривают раствор досуха для выделения кремнекислоты. Сухой остаток смачивают 5 мл концентрированной соляной кислоты и вновь выпаривают досуха.

Во избежание загрязнения осадка  $\text{BaSO}_4$  азотнокислым барием необходимо азотную кислоту полностью удалить, иначе результат определения серы будет завышенным.

Сухой остаток смачивают 1—2 мл соляной кислоты, приливают 50—75 мл горячей воды, перемешивают для растворения солей и фильтруют. Нерастворимый остаток<sup>1</sup> промывают горячей водой до исчезновения реакции на хлор. Фильтрат нагревают до кипения и приливают к нему для осаждения гидроксида железа 10%-ный раствор аммиака до не исчезающего запаха, и сверх того, еще некоторый избыток.

Раствору с осадком дают отстояться в теплом месте (15—20 мин.), после чего фильтруют и промывают осадок горячей водой. Фильтрат нейтрализуют соляной кислотой по метиловому красному, прибавляют избыток соляной кислоты в 1—2 мл, доводят водой до объема 200 мл, нагревают до кипения и приливают при помешивании в один прием 25—50 мл горячего 5%-ного раствора хлористого бария. Раствор нагревают на водяной бане в течение 1 часа и оставляют до следующего дня.

Выделившийся осадок  $\text{BaSO}_4$  отфильтровывают через плотный фильтр и промывают холодной водой до удаления хлора. Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый или фарфоровый тигель, высушивают, озоляют, прокаливают, как указано на стр. 275, и по охлаждении в эксикаторе взвешивают.

При небольшом содержании серы, меньше 1—2 мг, осаждение сульфата бария можно производить в присутствии железа, не прибегая к выделению его из раствора.

Загрязнение осадка  $\text{BaSO}_4$  железом может быть устранено, если присутствующее в растворе окисное железо предварительно восстановить в закисное (последнее почти не увлекается в осадок сернокислого бария). Восстановление железа до

<sup>1</sup> Если нерастворимый остаток небольшой, его можно отфильтровать вместе с осадком гидроксида железа.

двухвалентного может быть произведено посредством прибавления в горячий раствор 0,5—1 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксилamina. Железо можно восстановить также действием металлического алюминия<sup>1</sup> или цинка, но к этому прибегают сравнительно редко.

### 2) Метод Аллена и Бишофа<sup>2</sup>

Навеску пробы в 0,2—1 г помещают в сухой стакан емкостью 250 мл, прибавляют 5—8 мл смеси (2 ч. по объему брома и 3 ч. четыреххлористого углерода), накрывают часовым стеклом и оставляют стоять 15 мин., изредка перемешивая; затем приливают 10 мл концентрированной азотной кислоты и дают стоять еще 15 мин., время от времени взбалтывая. После этого помещают стакан на кипящую водяную баню, подложив под него кусок асбестового картона, и оставляют стоять до удаления большей части брома. Затем снимают часовое стекло, ставят стакан на водяную баню и содержимое выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 10 мл концентрированной соляной кислоты, хорошо перемешивают и снова выпаривают досуха.

Для лучшего обезвоживания кремнекислоты сухой остаток нагревают в течение 1 часа при 100°.

Высушенный остаток смачивают 3 мл соляной кислоты, спустя несколько минут приливают 50 мл горячей воды и нагревают до кипения. После охлаждения в течение нескольких минут прибавляют в раствор 0,2 г металлического алюминия в порошке (для восстановления железа) и взбалтывают до полного обесцвечивания раствора. В это время стакан должен быть прикрыт часовым стеклом.

После восстановления железа раствор несколько охлаждают и фильтруют. Нерастворимый остаток промывают водой. Фильтрат с промывными водами разбавляют до 250 мл, нагревают до кипения и, при постоянном помешивании, приливают по каплям 20—25 мл горячего 10%-ного раствора хлористого бария. Раствор с осадком нагревают почти до кипения и оставляют до следующего дня. На другой день осадок отфильтровывают, промывают водой, прокаливают и взвешивают в виде сульфата бария.

<sup>1</sup> Раствор после отделения нерастворимого остатка выпаривают до объема 50—75 мл, охлаждают, прибавляют 0,2 г металлического алюминия в порошке и, накрыв стакан часовым стеклом, ставят на водяную баню. По окончании восстановления раствор фильтруют и сейчас же осаждают  $\text{SO}_4^{2-}$ .

<sup>2</sup> W. S. Allen a. H. B. Bishop. 8-th Intern. Congr. Appl. Chem., 1—2 (I—II), 1912, 48; Ind. Eng. Chem., 1919, 11, 46.

## В. Определение сульфатной серы

Сульфатная сера растворимых сернокислых соединений может быть количественно переведена в раствор посредством непродолжительного нагревания (кипячения) навески пробы (0,5—2 г) с 10%-ной соляной кислотой.

Сульфатная сера таких минералов, как барит  $BaSO_4$  и целестин  $SrSO_4$ , при вышеуказанной обработке не переходит в раствор. В этих случаях (при отсутствии в пробе сульфидов) необходимо нерастворимый остаток или навеску пробы сплавить с содой.

Если одновременно с растворимыми сульфатами присутствуют сульфиды, то те из них, которые при обработке пробы 10%-ной соляной кислотой растворимы, могут частично окислиться до серной кислоты под влиянием растворенной окиси железа. Однако этой ошибкой можно вполне пренебречь, так как освобождающийся сероводород (при растворении сульфида в соляной кислоте) в главной своей части выделится из раствора, не успев окислиться окисным железом.

Осаждение сульфат-иона хлористым барием производится после удаления из раствора осаждением аммиаком железа или после принятия соответствующих мер предосторожности против загрязнения им осадка  $BaSO_4$ .

Если имеются опасения, что осадок сернокислого бария загрязнен следами кремнекислоты, то его до взвешивания обрабатывают 1—2 каплями серной кислоты (1 : 1) и 0,5 мл фтористоводородной кислоты.

Фактор для пересчета сернокислого бария на  $SO_3$  равен 0,3429.

## Г. Определение свободной (самородной) серы

Определение самородной серы производится или экстрагированием серы сероуглеродом в аппарате Сокслета или сульфитным методом.

### а) Метод экстрагирования серы сероуглеродом

Навеску измельченной пробы от 0,5 до 5 г, в зависимости от содержания серы, помещают в специальную бумажную гильзу. Гильзу вкладывают в аппарат Сокслета, присоединяют к нему взвешенную колбочку и экстрагируют серу свежеперегнанным сероуглеродом в течение 4—5 час. (температура кипения сероуглерода  $46^\circ$ ). Экстрагирование ведут на рассеянном свете во избежание частичного разложения  $CS_2$ . По окончании

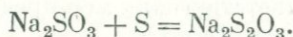
экстрагирования колбочку отсоединяют и находящийся в ней сероуглерод отгоняют (погружением колбочки в горячую воду).

Отгонанный сероуглерод сохраняют для последующих определений серы. Когда в колбочке останется не более 5 мл жидкости, отгонку прекращают и остаток сероуглерода удаляют отсасыванием воздуха из колбочки водяным насосом, после чего содержимое колбочки подсушивают и взвешивают.

Если в пробе имелись битуминозные вещества, они будут при этом также извлечены и взвешены вместе с серой. В этом случае серу необходимо определить сульфитным методом из отдельной навески или из полученного сухого остатка. Процентное содержание битумов находят по разности.

#### *б) Сульфитный метод*

Навеску пробы от 0,5 до 3 г, в зависимости от содержания серы, помещают в колбу с пришлифованным обратным холодильником, смачивают несколькими каплями спирта, прибавляют 50—75 мл воды и 2,5 г кристаллического сульфита натрия и кипятят в течение 1—2 час. При этом сера вступает в реакцию с сульфитом натрия, образуя гипосульфит



Так как во время кипячения отдельные частицы пробы падают на стенки колбы, их необходимо время от времени смывать обратно осторожным взбалтыванием.

Окончив кипячение, раствор фильтруют, охлаждают, переводят в мерную колбу емкостью 200—250 мл и доводят дистиллированной водой до черты. Отбирают пипеткой 50 мл этого раствора, приливают к нему 5 мл 40%-ного формалина, чтобы связать непрореагировавший сульфит в соединение, не реагирующее с иодом, раствор нейтрализуют уксусной кислотой (по лакмусу) до слабокислой реакции и оттитровывают гипосульфит 0,1 н. раствором иода в присутствии крахмала.

1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 0,0032 г серы.

### 37. ОПРЕДЕЛЕНИЕ «РАСТВОРИМОЙ КРЕМНЕКИСЛОТЫ»

В практике анализа осадочных горных пород иногда приходится определять так называемую растворимую (аморфную) кремнекислоту. Метод ее определения основан на сравнительно легкой растворимости как искусственно приготовленного геля кремневой кислоты, так и кремнекислоты минералов группы опала в растворах едких и углекислых щелочей.

Указанной цели метод полностью не достигает, так как при щелочной обработке породы аморфный кремнезем обычно извлекается неполно; с другой стороны, в раствор помимо растворимой кремнекислоты частично переходит кремнекислота кварца, полевого шпата, каолина и других минералов. Следовательно, количественное отделение растворимой (аморфной) кремнекислоты от других ее форм (связанной, в виде кварца и т. д.) невозможно. Вся трудность такого разделения заключается в том, что различные формы кремнекислоты, которые могут встречаться в горных породах, от кварца до коллоидной кремнекислоты, не имеют по существу отличий в реакциях, а потому упомянутое разделение основывается только на степени воздействия щелочи на породу. При этом концентрация употребляемой щелочи, температура и время, в течение которого она действует на породу, а также степень измельчения породы имеют существенное значение. Поэтому для получения сравнимых результатов следует строго соблюдать постоянство условий.

По данным Лунге и Мильберга<sup>1</sup>, кремневая кислота кварца в значительном количестве растворяется в растворах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Мейер и Шустер<sup>2</sup> показали, что кварц (растертый в мелкий порошок) несколько растворим в чистой воде и значительно в растворах щелочей. Так, например, при нагревании на водяной бане в течение  $1/2$  часа 0,5—1%-ные растворы соды растворяют 1,99—2,16% кремнекислоты, а 2%-ные растворы — несколько меньше — 1,82%. Этот неожиданный результат авторы объясняют растворяющим влиянием самой воды. В растворах с большим содержанием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  растворимость кремнекислоты

<sup>1</sup> G. Lunge u. C. Millberg. Z. anal. Chem., 1898, 37, 589.

<sup>2</sup> F. W. Meier u. L. Schuster. Z. anorg. Chem., 1931, 196,

увеличивается пропорционально концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и достигает при 20%-ном растворе 7,73% кремнекислоты.

Так как силикаты при щелочной обработке подвергаются частичному разложению, в раствор одновременно с растворимой кремнекислотой переходят небольшие количества кремнекислоты и некоторых других окислов силиката. В этих случаях в результат определения необходимо внести соответствующую поправку. Для этого в фильтрате (щелочной вытяжке), кроме кремнекислоты, определяют перешедшие в раствор окислы и связывают их с кремнекислотой в соответствии с формулой минерала. Тогда всю избыточную кремнекислоту, оставшуюся несвязанной, можно будет принять за растворимую (аморфную) кремнекислоту. Например, в случае алюмосиликата в щелочную вытяжку вместе с растворимой кремнекислотой частично перейдут кремнекислота и алюминий, связываемые в формулу каолина. Для того чтобы в анализ можно было внести поправку, в щелочной вытяжке определяют кремнекислоту и алюминий. Найденный алюминий связывают с кремнекислотой по формуле каолина  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Кремнекислоту, оставшуюся несвязанной, принимают за растворимую, т. е. другими словами, о наличии растворимой кремнекислоты в щелочной вытяжке судят по отношению  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  ( $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  должны быть выражены в эквивалентах), которое при отсутствии растворимой кремнекислоты должно быть равно почти 2.

Для перевода полученного в щелочной вытяжке процентного содержания  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в эквивалентные количества процентное содержание  $\text{SiO}_2$  делят на 120,12 (удвоенный молекулярный вес  $\text{SiO}_2$ ), а процентное содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — на 101,94 (молекулярный вес  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Обозначим полученные количества соответственно через  $m$  и  $n$ . Если  $m = n$ , то, очевидно, вся извлеченная щелочью кремнекислота полностью связывается алюминием в формулу  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , следовательно, растворимая  $\text{SiO}_2$  в породе отсутствует. Если  $m > n$ , разность  $m - n$  представляет избыточную  $\text{SiO}_2$ , не вошедшую в формулу, т. е. растворимую кремнекислоту. Для перевода этого количества обратно из эквивалентного в процентное разность  $m - n$  умножают на 120,12.

*Ход определения.* Навеску породы в 1—5 г, измельченную несколько более крупно, чем обычно, помещают в стакан из пенского стекла или в платиновую чашку емкостью 200—250 мл. Навеску смачивают несколькими каплями воды, приливают 50 мл 5%-ного раствора соды и ставят на полчаса на кипящую водяную баню. Стакан прикрывают часовым стеклом. Через

полчаса, в течение которых содержимое стакана через каждые 10 мин. перемешивают, стакан снимают с водяной бани и раствор сейчас же фильтруют<sup>1</sup> через плотный фильтр, стараясь не взмучивать осадка. Рекомендуется фильтровать в высокий стакан, в который предварительно наливают 5%-ную соляную кислоту. В этом случае одновременно с фильтрованием происходит подкисление содового раствора соляной кислотой, которое протекает довольно спокойно, и почти устраняется соприкосновение со стеклом горячего щелочного раствора. Стакан, в который фильтруют, прикрывают часовым стеклом. К оставшемуся в стакане осадку приливают 20 мл горячей воды, перемешивают и, дав осадку отстояться, сливают через тот же фильтр. Фильтрат переносят в фарфоровую чашку и выпаривают для выделения кремнекислоты. Операцию определения  $\text{SiO}_2$  проводят, как при обычном силикатном анализе.

Под воронку с фильтром подставляют стакан, из которого производилось фильтрование, фильтр осторожно протыкают стеклянной палочкой и частицы осадка с фильтра тщательно смывают 50 мл 5%-ного раствора соды обратно в стакан, в котором находится главная масса осадка.

Операцию выщелачивания породы повторяют снова с соблюдением тех же условий. Фильтры от всех производящихся фильтрований сохраняют; в дальнейшем их обрабатывают в отдельном стакане горячей водой, которую используют для промывки последнего осадка.

При фильтровании в большинстве случаев первая порция фильтрата бывает мутной. Поэтому рекомендуется поступать следующим образом. Конец трубки воронки закрывают пальцем, наполняют воронку жидкостью и отфильтровывают ее в тот же стакан, в котором находится фильтруемая жидкость. После того как стекаемая с носика воронки жидкость станет прозрачной, ее отфильтровывают в другой чистый стакан. Осадок на фильтре промывают 2 раза. Во избежание взмучивания и прохождения частичек осадка через фильтр промывание производят не из промывалки, а приливая промывную жидкость по палочке.

Промывание может вестись горячим 1%-ным раствором азотнокислого аммония, а также, как рекомендует Лунге, горячим раствором соды, к которому для получения прозрачных фильтратов прибавлено немного спирта.

Трудно сказать, сколько таких вытяжек необходимо сделать из навески, чтобы быть уверенным в полноте извлечения растворимой кремнекислоты. Для разных пород вопрос решается

<sup>1</sup> Воронка должна быть быстро фильтрующей.

по-разному. Так, например, для трепелов, чтобы полностью извлечь растворимую кремнекислоту, обычно бывает достаточно 2—3 таких вытяжек, для опок — около 3—5. Для того чтобы определить окончание обработки, поступают следующим образом. Очередной фильтрат содовой вытяжки, которым предполагают закончить операцию, выпаривают досуха, высушивают на водяной бане и выделившуюся кремнекислоту отфильтровывают. Осадок прокаливают и взвешивают. Если количество кремнекислоты окажется незначительным, дальнейшую вытяжку не производят. Убедившись таким путем в полноте извлечения из породы растворимой кремнекислоты, соединяют накопившиеся фильтраты (вытяжки) и выпаривают на водяной бане для выделения кремнекислоты.

Для определения растворимой кремнекислоты кроме обработки породы 5%-ным раствором соды иногда применяют также менее желательный метод обработки 5%-ным раствором КОН. Так как действие на породу 5%-ного раствора КОН более сильное, чем 5%-ного раствора соды, обычно ограничиваются однократной получасовой вытяжкой, употребляя 100 мл 5%-ного КОН.

Предлагаемая некоторыми аналитиками предварительная обработка породы 10%-ной соляной кислотой с последующей обработкой остатка 5%-ным раствором соды вряд ли может считаться целесообразной, поскольку 10%-ная соляная кислота частично разлагает силикаты.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

---

---

**АНАЛИЗ КАРБОНАТНЫХ  
ГОРНЫХ ПОРОД**

---

Карбонатными породами называются такие, в которых главными компонентами являются карбонаты щелочноземельных металлов.

Главнейшими минералами, входящими в состав этих пород, являются кальцит  $\text{CaCO}_3$ , магнезит  $\text{MgCO}_3$  и доломит (двойная соль углекислого кальция и магния)  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , причем имеется непрерывный переход от чистого  $\text{CaCO}_3$  к  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ .

В природе карбонатные породы всегда содержат большее или меньшее количество разнообразных примесей, среди которых наиболее распространенными являются окись или гидроксид железа, карбонаты двухвалентного железа и марганца (изоморфно замещающие кальций и магний), кварц, силикаты самой разнообразной природы, а также часто органические вещества, пирит, марказит, гипс, фосфорнокислый кальций и пр.

Методы химического анализа карбонатных пород ничем существенно не отличаются от методов анализа силикатных пород; если в некотором отношении анализ и отличен, это касается главным образом тех упрощений, которые могут быть здесь допущены. Так, например, благодаря небольшим количествам обычно содержащейся в карбонатных породах кремниевой кислоты для сплавления пробы может быть взято значительно меньшее количество углекислого натрия; в ряде случаев породу можно разложить разбавленной соляной кислотой.

Анализ карбонатных пород значительно упрощается благодаря наличию в них малых количеств полуторных окислов ( $\text{R}_2\text{O}_3$ ), тогда как в силикатных породах определение последних связано с некоторыми, иногда значительными, затруднениями. Вследствие этого ниже приводится лишь краткое описание методов химического анализа карбонатных пород с указаниями на те или иные методические особенности и изменения. Для более подробных сведений даются ссылки на соответствующие методы анализа силикатных пород.

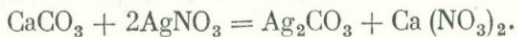
## 1. КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРА КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Приводимые ниже способы качественного определения характера карбонатных пород могут быть весьма полезны при решении вопроса, представляет ли данная порода карбонат кальция или же магнезиальное или доломитовое образование. Качественные реакции могут оказаться полезными и для аналитика, ведущего анализ; он будет приступать к анализу породы, зная ее качественную характеристику.

Наиболее простым способом для отличия кальцита от доломита и магнезита следует считать действие на образец разбавленной (10%) соляной или уксусной кислоты; при действии разбавленной соляной кислоты на холоду<sup>1</sup> карбонат кальция сравнительно легко растворяется, давая сильное вспенивание даже в неразмельченном виде, тогда как доломит, магнезит и сидерит не обнаруживают в этих условиях заметной реакции растворения.

Из других способов качественного определения характера карбонатных пород заслуживают внимания следующие.

**Хромовосеребряная реакция.** Если зерна кальцита погрузить на 3—4 мин. в нагретый до 60—70° 10%-ный раствор азотнокислого серебра, то в результате реакции обменного разложения зерна кальцита покрываются углекислым серебром:



После обработки зерна кальцита отфильтровывают, тщательно промывают водой и погружают на 1 мин. в слабый раствор хромовокислого калия. Вследствие реакции между  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ :

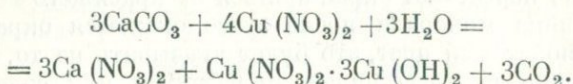


зерна кальцита покрываются ярким красновато-коричневым налетом хромовокислого серебра, густота окраски которого зависит от времени, в течение которого зерна кальцита находились до этого в растворе  $\text{AgNO}_3$ .

Доломит не дает этой реакции. Зерна обоих минералов легко отличимы и в том случае, если порода измельчена в порошок. Арагонит дает указанную реакцию, но значительно слабее, чем кальцит.

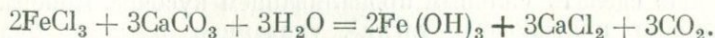
<sup>1</sup> При нагревании все карбонаты растворяются более или менее одинаково скоро.

Реакция с азотнокислой медью. При взаимодействии в течение нескольких минут слабого раствора азотнокислой меди с кусочками кальцита (при кипячении) последний окрашивается в яркозеленый цвет



Доломит не дает указанной реакции.

*Реакция с хлорным железом.* 1 г порошка породы помещают в пробирку и, прибавив 5 мл 10%-ного раствора хлорного железа, сильно встряхивают. Если порода представлена кальцитом (арагонитом), зерна его покрываются красно-бурым налетом гидроокиси железа

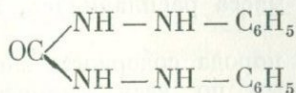


По прошествии 2—3 мин. содержимое пробирки застудневает. Доломит и магнезит не дают указанной реакции.

Реакция для отличия кальцита от арагонита<sup>1</sup>. Мелкорастертую пробу помещают в пробирку, приливают разбавленный раствор азотнокислого кобальта и кипятят в течение 1—2 мин. Арагонит при этом тотчас же окрашивается в лиловый цвет вследствие образования основного карбоната кобальта. Кальцит в лиловый цвет не окрашивается даже при более продолжительном кипячении, и только после 5—10-минутного кипячения приобретает светлоголубой оттенок.

Подобно арагониту, с азотнокислым кобальтом реагируют витерит  $\text{BaCO}_3$  и стронцианит  $\text{SrCO}_3$ .

Реакция для отличия магнезита от доломита. Для отличия магнезита от доломита Файгль<sup>2</sup> рекомендует следующий способ. В маленькую фарфоровую чашку помещают 2—3 капли горячего щелочно-спиртового раствора дифенилкарбазида



<sup>1</sup> Meigen. Sbl. Min., 1901, 19, 577.

<sup>2</sup> Ф. Файгль. Капельный анализ, Госхимтехиздат, М., 1933, стр. 298.

и опускают в него маленький кусочек — величиной с булавочную головку — минерала, подлежащего исследованию. Через 5 мин. окрашенный раствор извлекают из чашки пипеткой, заменяют его горячей водой и ведут промывание до тех пор, пока вода не перестанет окрашиваться от красящего вещества. Если крупинка минерала после этого окажется окрашенной в красно-фиолетовый цвет, это будет указывать на то, что исследуемая порода представлена магнезитом или содержит в своем составе магнезит. Окраска устойчива и сохраняется даже при кипячении с водой. Окрашивание отчетливо проявляется еще при соотношении, когда на 1 ч. карбоната магния приходится 200 ч. карбоната кальция.

Если карбонат магния присутствует в виде доломита  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , т. е. имеет доломитную связь, окрашивания совершенно не наблюдается. Если доломитную связь нарушить, что можно сделать сильным прокаливанием кусочка минерала на крышке платинового тигля<sup>1</sup>, указанная реакция будет иметь место.

## 2. МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ПОРОДЫ

Разложение карбонатных пород, в зависимости от их характера, производится одним из следующих способов.

1. Сплавлением навески породы с углекислым натрием, как и при анализе силикатных пород.

Этот способ является общим и может быть применен во всех случаях анализа карбонатных пород, за исключением того, когда требуется определение так называемого «нерастворимого остатка».

Так как в карбонатных породах содержание кремнекислоты обычно незначительно, то и углекислого натрия, необходимого для сплавления навески породы, требуется значительно меньше, чем при сплавлении силикатных пород, а именно: половинное количество по отношению к величине навески. Это объясняется тем, что образующаяся при прокаливании окись кальция и окись магния сами по себе являются плавнями. При этом необязательно, чтобы масса расплавилась, вполне достаточно спекания.

Если карбонатная порода содержит много силикатов, ее спекают с  $1\frac{1}{2}$ —1-кратным по весу количеством углекислого натрия и затем обрабатывают избытком соляной кислоты, как указано ниже.

<sup>1</sup> Температура распада доломита около 765°.

2. Нагреванием с соляной кислотой (если карбонатная порода содержит очень небольшой нерастворимый остаток). Для этого навеску пробы в 0,5—0,7 г помещают в фарфоровую чашку диаметром 8—9 см, смачивают водой и, прикрыв чашку часовым стеклом, приливают небольшими порциями при помощи пипетки или воронки с изогнутым концом разбавленную соляную кислоту (1 : 2) до прекращения выделения углекислого газа; если разложение пробы происходит медленно, прибегают к нагреванию.

По окончании разложения обмывают часовое стекло из промывалки водой и содержимое чашки выпаривают на водяной бане досуха (для выделения кремнекислоты).

3. Если нерастворимый остаток значителен (не выше 15%), нередко такие пробы могут быть нацело разложены соляной кислотой после предварительного сильного прокаливания. При прокаливании кремнезем силикатов, взаимодействуя с окисью кальция и магния, образует кальциевые и магниевые силикаты, разлагаемые кислотой. Навеску пробы в 0,5—0,7 г прокаливают в закрытом платиновом тигле на паяльной горелке или в муфеле в течение 20—25 мин. Прокаливание следует вести осторожно, постепенно повышая температуру; при породах, богатых магнием, ни в коем случае нельзя прибегать сразу к действию высокой температуры, так как при этом может произойти потеря (выбрасывание) вещества из тигля.

Если магний находится в породе в виде доломита, последний при температуре около  $765^{\circ}$  распадается на  $MgCO_3$  и  $CaCO_3^1$ , и так как карбонат магния оказывается при этом сильно перегретым, то его разложение на  $MgO$  и  $CO_2$  происходит особенно бурно.

После прокаливании навеску переносят из тигля в фарфоровую чашку, смачивают водой и, прикрыв часовым стеклом, разлагают разбавленной соляной кислотой (1 : 2) при слабом нагревании.

Полученный солянокислый раствор выпаривают досуха и определяют кремнекислоту, как указано ниже.

Отметим, что если навеску пробы перед разложением соляной кислотой прокалить до постоянного веса, этим попутно будет определена величина потери от прокаливании.

Если навеска пробы после прокаливании все же разлагается соляной кислотой неполностью, нерастворимый остаток отфиль-

<sup>1</sup> Температура разложения  $CaCO_3$  около  $890^{\circ}$ ,  $MgCO_3$  около  $610^{\circ}$ . Я. В. Самойлов и Л. В. Пустовалов. К литологии карбонатных осадочных пород. Труды Ин-та прикл. мин., 1926, вып. 26.

травяют<sup>1</sup>, прокаливают, сплавляют с углекислым натрием, и сплав растворяют в солянокислом фильтрате, после чего раствор, для выделения кремнекислоты, выпаривают досуха.

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕКИСЛОТЫ

Солянокислый раствор, полученный после разложения навески породы соляной кислотой, или раствор, полученный при растворении сплава с углекислым натрием в разбавленной соляной кислоте, переносят в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха.

Ввиду присутствия большого количества хлористого кальция получение сухого остатка несколько затруднительно, поэтому, когда раствор выпарится до слегка влажного остатка, чашку переносят на воздушную баню или в сушильный шкаф и остаток подсушивают в течение  $1/2$ —1 часа при температуре не выше  $110^\circ$ . Более высокой температуры, а также и более продолжительного нагревания следует избегать, так как кремнекислота может образовать с гидратом окиси магния (образующимся вследствие гидролитического расщепления) силикат магния — соединение, которое при последующей обработке кислотой разлагается, и кремнекислота переходит в раствор.

Сухой остаток смачивают 3—6 мл соляной кислоты, приливают 25—30 мл горячей воды, нагревают для растворения солей и фильтруют через беззольный фильтр. Осадок промывают сначала разбавленной соляной кислотой (1 : 100), а затем 2—3 раза водой. Фильтрат переводят в чашку, в которой производилось первое выпаривание, и снова выпаривают досуха. Сухой остаток обрабатывают сначала соляной кислотой, потом водой, нагревают и фильтруют через фильтр диаметром 7 см. Осадок промывают разбавленной соляной кислотой (1 : 100), а затем 2—3 раза водой. Фильтрат сохраняют для определения  $R_2O_3$ , CaO и MgO. Оба фильтра с осадками кремнекислоты помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают сначала на обыкновенной, а затем на паяльной горелке в течение 5—10 мин. По охлаждении в эксикаторе взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянного веса.

Для проверки осадка двуокиси кремния на чистоту его смачивают 1—2 каплями разбавленной серной кислоты (1 : 1), приливают около 5 мл фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха.

<sup>1</sup> Перед фильтрованием рекомендуется прибавить в раствор немного бумажной кашицы.

ривают (под тягой) до удаления паров серного ангидрида. Затем тигель прокалывают 3—5 мин. на полном пламени горелки, охлаждают и взвешивают.

Остаток в тигле сплавляют с небольшим количеством соды, и раствор сплава присоединяют к фильтрату от кремнекислоты; если остаток весит не более 1—2 мг, его принимают за  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ , и тогда в этом тигле прокалывают гидроокиси, выделенные аммиаком из фильтрата после выделения кремнекислоты.

Подробнее об определении кремнекислоты см. стр. 41.

**Примечание.** Если карбонатная порода содержит незначительное количество кремнекислоты, то в анализах, не требующих высокой точности, можно ограничиться однократным ее выделением, не вводя поправки на примеси, посредством обработки двуокиси кремния фтористоводородной и серной кислотами.

#### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ОКИСЛОВ АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА, ТИТАНА И ПР.

Определение суммы окислов  $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2$  и т. д. в карбонатных породах, так же как и при анализе силикатов, производится осаждением указанных элементов в виде их гидроокисей аммиаком, как описано на стр. 59. Если присутствует фосфор, он осаждается при этом в виде фосфатов этих металлов. При тех малых количествах, в каких фосфор обычно встречается в карбонатных породах, он нацело попадает в осадок от аммиака. При больших же количествах фосфора указанных металлов может оказаться недостаточно, чтобы связать весь фосфор, и тогда в осадок может выпасть фосфорнокислый кальций и магний. Этого можно избежать, если перед осаждением аммиаком прибавить в раствор точно отвешенное количество соли окиси железа, которое в дальнейшем должно быть вычтено в виде  $Fe_2O_3$  из прокаленного осадка окислов (и из полученного для железа результата).

Присутствие в породе небольших количеств марганца не вносит затруднения, так как относительно малые количества алюминия, железа и т. п. легче могут быть отделены аммиаком от сравнительно больших количеств марганца. Однако может встретиться необходимость в применении методов, описанных на стр. 65, 70.

Если осаждение аммиаком производится в фильтрате от нерастворимого остатка, последний необходимо предварительно прокипятить в течение 5—10 мин. для удаления из него  $CO_2$ , иначе в осадок гидроокисей может попасть частично и

кальций в виде карбоната кальция. Далее, если порода содержит растворимое в кислотах органическое вещество, оно должно быть удалено прокаливанием перед разложением пробы кислотой, так как перешедшее в раствор органическое вещество может повлечь неполноту осаждения алюминия.

*Ход определения.* К фильтрату, получающемуся после отделения кремнекислоты, объемом 150—200 мл, содержащему достаточное количество аммонийных солей, необходимых для удержания в растворе магния, прибавляют несколько капель метилового красного, нагревают до кипения и нейтрализуют 10%-ным перегнанным аммиаком до перехода окраски индикатора в желтую (до слабого запаха). Раствору дают постоять на плитке в течение 3—5 мин., после чего его фильтруют. Осадок промывают 2—3 раза горячим 2%-ным раствором азотнокислого аммония, к которому прибавлено 2—3 капли аммиака. Фильтрат сохраняют. Осадок растворяют на фильтре горячей 10%-ной азотной или соляной кислотой, подставив под воронку стакан, в котором производилось осаждение. Фильтр промывают 2—3 раза горячей разбавленной азотной (соляной) кислотой, затем тщательно водой. Полученный раствор разбавляют до 75—100 мл водой и повторяют осаждение аммиаком, как указано выше. Осадок отфильтровывают через тот же фильтр и промывают горячим 2%-ным раствором азотнокислого аммония. Фильтр с осадком переносят во взвешенный платиновый тигель (с остатком от кремнекислоты), прокаливают, охлаждают и взвешивают. Вес осадка представляет сумму  $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2$  и т. д.

Фильтраты, оставшиеся от первого и второго осаждения аммиаком, соединяют, выпаривают до меньшего объема и сохраняют для определения кальция и магния. Если из раствора при выпаривании выделится немного гидроокисей алюминия и железа, их отфильтровывают через маленький фильтр, промывают, если нужно, пересаждают и присоединяют к главному осадку.

## 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ

Прокаленный и взвешенный осадок окислов  $R_2O_3$  сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия. Сплав по охлаждении переносят в стакан и растворяют при нагревании в 50 мл разбавленной серной кислоты (1 : 100). Если при этом выделится немного кремнекислоты, оставшейся в растворе после двукратного ее выделения, ее отфильтровывают, промывают, прокаливают и взвешивают. Прокаленный осадок проверяют

на чистоту выпариванием с фтористоводородной и серной кислотами и полученный вес прибавляют к найденному ранее<sup>1</sup>.

В полученном сернокислом растворе определяют железо после восстановления его сероводородом титрованием перманганатом калия, как описано на стр. 79.

После титрования железа раствор выпаривают до объема 70—80 мл и определяют в нем титан колориметрическим методом. Если железа очень мало, сначала определяют титан, а затем, после разрушения перекиси водорода кипячением, — железо колориметрическим методом. Железо и титан могут быть определены также из отдельных навесок. Окись алюминия определяют, как указано выше, по разности, вычитанием из суммы  $R_2O_3$  окислов: железа, титана, а также фосфорной кислоты и, возможно, некоторых других окислов, определенных из отдельных навесок.

В анализах, не требующих большой точности, нередко применяют следующий вариант. Солянокислый фильтрат после выделения кремнекислоты переводят в мерную колбу на 200—250 мл, доливают до метки дистиллированной водой, и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой аликвотную часть (50 или 100 мл) и производят в ней определение железа колориметрическим или объемным методом. Остальную часть раствора используют для определения суммы окислов алюминия, железа и пр.

## 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ (CaO)

Определение в карбонатных породах кальция производится точно так же, как и в силикатных породах — осаждением в виде оксалата кальция в фильтрате после выделения аммиаком гидроокисей алюминия, железа, титана и т. п.

Приступая к определению кальция, следует тщательно просмотреть стр. 109—117, где подробно описаны методы определения кальция и условия отделения его от магния.

Ниже даются краткие указания для определения кальция.

Соединенные фильтраты, после осаждения аммиаком гидроокисей алюминия, железа и т. п., выпаривают до объема 250—300 мл, подкисляют соляной кислотой, нагревают почти до кипения, приливают избыток горячего 4%-ного раствора

<sup>1</sup> Более полное выделение кремнекислоты достигается выпариванием раствора пиросульфатного сплава с серной кислотой до паров серного ангидрида.

щавелевокислого аммония (до 40—50 мл) и постепенно нейтрализуют при помешивании 10%-ным раствором аммиака до слабого запаха. К концу нейтрализации аммиак прибавляют с небольшими интервалами.

Раствор с выделившимся осадком оставляют в теплом месте на 3—4 часа; при большом содержании магния время стояния раствора сокращают до 2 час. По прошествии указанного времени осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают 2—3 раза холодным 0,1%-ным раствором оксалата аммония, затем смывают с фильтра в стакан, в котором производилось осаждение, и растворяют в горячей разбавленной соляной кислоте (1 : 4).

Фильтр промывают 2—3 раза той же разбавленной кислотой, а затем тщательно горячей водой. К полученному раствору объемом около 200 мл приливают 5 мл 4%-ного раствора оксалата аммония, нагревают до 70—80° и нейтрализуют аммиаком, как в первый раз.

Раствор с осадком оставляют в теплом месте на 2—3 часа; осадок отфильтровывают через тот же фильтр, промывают 4—5 раз холодным 0,1%-ным раствором оксалата аммония и затем, в случае объемного окончания определения, 4—5 раз слегка нагретой дистиллированной водой. Фильтраты от первого и второго осаждения соединяют для последующего определения в нем магния.

Далее промытый осадок оксалата кальция или прокаливают и взвешивают в виде CaO или растворяют в горячей 5%-ной серной кислоте и выделившуюся щавелевую кислоту титруют перманганатом калия.

## 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ (MgO)

Определение магния производится так же, как и в силикатных породах, в фильтрате после осаждения кальция в виде  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Определение магния см. стр. 118.

## 8. УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ CaO и MgO

Если в карбонатной породе необходимо определить только кальций и магний, анализ можно провести следующим более упрощенным способом.

Навеску пробы в 0,5 г помещают в стакан емкостью 200—250 мл, смачивают 3—5 мл воды и, покрыв стакан часовым стек-

лом, приливают через носик небольшими порциями 10—15 мл 10%-ной соляной кислоты. Раствор нагревают, по окончании разложения кипятят 5 мин. для удаления  $\text{CO}_2$ , разбавляют водой до 50 мл, нагревают почти до кипения и, не отфильтровывая нерастворимого остатка, осаждают в нем гидроокиси алюминия и железа перегнанным 10%-ным раствором аммиака. Осадок [нерастворимый остаток +  $\text{R}(\text{OH})_3$ ] отфильтровывают, промывают горячим 1%-ным раствором хлорида аммония и растворяют на фильтре горячей разбавленной соляной кислотой входящие в осадок гидроокиси. Фильтр тщательно промывают горячей водой. Переосадив гидроокиси, их отфильтровывают через тот же фильтр, промывают и отбрасывают. Фильтраты соединяют и в полученном растворе далее определяют кальций и магний. При незначительном содержании магния в породе переосаждение осадка оксалата кальция можно опустить.

Если в состав породы входили неразлагаемые кислотами силикаты кальция и магния, они окажутся в нерастворимом остатке, и вследствие этого результаты для  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  получатся несколько заниженными.

## 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ (SrO и BaO)

За редкими исключениями стронций и барий присутствуют в карбонатных породах в весьма малых, часто трудно определяемых количествах. Определение стронция в присутствии больших количеств кальция дает малоудовлетворительные результаты.

При содержании в карбонатных породах стронция и бария от  $10^{-3}$  до 1% их с достаточной степенью точности можно определить спектроскопическим методом.

## 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Щелочные металлы могут содержаться в карбонатных породах почти исключительно как составная часть примеси силикатов. Определение их производится так же, как и в силикатных породах, с соблюдением всех указанных там деталей (стр. 214) за исключением того, что для спекания пробы берется вдвое меньшее количество углекислого кальция. Количество хлористого аммония сохраняется таким же. Так как содержание щелочных металлов в карбонатных породах обычно невелико, для их определения следует брать не менее 1 г породы.

## 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА (MnO)

Определение марганца производится из отдельной навески в 1—2 г. Для облегчения разложения навеску предварительно сильно прокаливают в закрытом тигле на пламени паяльной горелки. Одновременно с этим происходит также удаление органических веществ, если они присутствуют. Если предварительное прокаливание не дает положительных результатов, навеску пробы спекают (сплавляют) с половинным по весу количеством углекислого натрия.

Прокаленную навеску или спек смачивают небольшим количеством воды и разлагают при нагревании разбавленной азотной кислотой. Нерастворимый остаток отфильтровывают и в фильтрате определяют марганец колориметрическим методом.

В общем ходе анализа карбонатной породы марганец почти целиком попадает в осадок  $Mg_2P_2O_7$ , который после взвешивания растворяют в азотной кислоте и содержащийся в нем марганец определяют колориметрическим методом. Найденное количество марганца, после пересчета на  $Mn_2P_2O_7$ , вычитают из веса осадка  $Mg_2P_2O_7$ , загрязненного марганцем.

В случае значительного содержания марганца его определяют объемным методом из отдельной навески. Понятно, что тогда в общем ходе анализа, перед определением кальция и магния, он должен быть выделен из раствора.

## 12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА

При определении в карбонатных породах закиси железа могут встретиться два случая: 1) когда присутствующее в карбонатной породе закисное железо находится в виде карбоната, полностью переходящего в раствор при разложении породы кислотой, и 2) когда закисное железо входит в состав силикатных примесей породы и при разложении кислотой переходит в раствор полностью или совсем не переходит. В этом случае навеску пробы разлагают фтористоводородной и серной кислотами.

Присутствие в карбонатной породе органического вещества затрудняет точное определение закиси железа, а при большом количестве делает его ненадежным, иногда даже невозможным. Перекись марганца также мешает определению FeO.

Для определения в карбонатных породах закисного железа, связанного с  $CO_2$ , навеску породы разлагают разбавленной серной кислотой и перешедшее в раствор закисное железо

определяют при помощи титрования раствором перманганата калия.

Разложение производят в конической колбе емкостью 200—250 мл, закрываемой каучуковой пробкой с двумя просверленными в ней отверстиями, в которые вставлены капельная воронка с краном и стеклянная трубочка.

Навеску породы в 1—2 г помещают в колбу, приливают немного дистиллированной воды и вытесняют током углекислоты воздух, после чего приливают небольшими порциями разбавленную серную кислоту (1 : 10), пока не прекратится выделение пузырьков углекислого газа, и сверх того еще небольшой избыток кислоты<sup>1</sup>. Затем колбу переносят на электрическую плитку и слабо нагревают до прекращения разложения. Если порода разлагается легко, можно обойтись без подогревания, чем будет уменьшена опасность перехода в раствор закисного железа силикатной части породы (если имеют в виду отдельное определение закисного железа в растворимой карбонатной и нерастворимой силикатной части). По окончании разложения раствор быстро охлаждают, разбавляют холодной водой до 100 мл и сейчас же титруют 0,05 или 0,1 н. раствором перманганата до появления слабозименой окраски. 1 мл 0,05 н.  $\text{KMnO}_4$  соответствует 0,003592 г  $\text{FeO}$ .

Если в породе присутствуют органические вещества, переходящие в некоторой части в раствор, можно получить более правильные результаты определения, применив для разложения породы (в отсутствии перекиси марганца) соляную кислоту и титруя закисное железо 0,05 или 0,1 н. раствором бихромата калия, как указано на стр. 209. 1 мл 0,05 н.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  соответствует 0,003592 г  $\text{FeO}$ .

Для определения закисного железа, находящегося в силикатной части породы, оттитрованный раствор фильтруют через фильтр средней плотности, нерастворимый остаток промывают 3—4 раза водой, затем смывают его с фильтра в платиновую колбочку и, удалив выпариванием большую часть воды, определяют закись железа, как в силикатах (разлагая фтористоводородной и серной кислотами).

При наличии в нерастворимом остатке органического вещества определение в нем закиси железа ввиду ненадежности результата не производят.

Если вместо таких отдельных определений требуется определить общее содержание закиси железа в породе, то навеску

<sup>1</sup> Серную кислоту необходимо предварительно испытать на неокисляемость.

породы помещают в платиновую колбочку, смачивают водой и обрабатывают под током  $\text{CO}_2$  разбавленной серной кислотой до прекращения выделения пузырьков  $\text{CO}_2$ . Затем приливают 5 мл фтористоводородной кислоты и далее поступают, как при определении закиси железа в силикатах.

Найденное количество закисного железа, после пересчета его на окись железа (коэффициент 1,1113), вычитают из общего количества железа, выраженного в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Полученная разность будет представлять содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в породе.

### 13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ

В карбонатных породах сера может присутствовать как в окисленном виде (сульфатная сера), так и в виде сульфидов, главным образом в виде пирита.

#### Определение сульфатной серы

Навеску породы в 2—3 г помещают в стаканчик и, прикрыв часовым стеклом, разлагают разбавленной соляной кислотой (1 : 3) при нагревании на электрической плитке в течение 10—15 мин. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. В полученном фильтрате, после приведения его по содержанию соляной кислоты к 1—2% (по объему), сульфатную серу осаждают хлористым барием, как в силикатах.

Следует иметь в виду, что при содержании в породе бария результат определения сульфатной серы будет пониженным.

#### Определение общего содержания серы

Разложение пробы и одновременное переведение присутствующих сульфидов в сульфаты может быть произведено одним из следующих вариантов: 1) способом кислотного разложения ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ) и 2) сплавлением с содой.

1) *Способ кислотного разложения.* Навеску породы в 2—3 г помещают в фарфоровую чашку, смачивают водой и, прикрыв чашку часовым стеклом, приливают концентрированную азотную кислоту до прекращения выделения пузырьков  $\text{CO}_2$ . Затем приливают 10 мл соляной кислоты, нагревают на водяной бане до прекращения выделения хлора и, удалив часовое стекло, выпаривают раствор досуха. Сухой остаток смачивают 5 мл концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают досуха.

Для уверенности в полном удалении азотной кислоты операцию выпаривания с соляной кислотой повторяют. К сухому остатку приливают 2 мл соляной кислоты, 50 мл горячей воды, нагревают и отфильтровывают нерастворимый остаток. В полученном растворе осаждают серную кислоту хлористым барием, как в силикатах. Результат определения представляют в виде «S общая». Коэффициент для перевода веса  $\text{BaSO}_4$  на S равен 0,1373.

При содержании в породе бария результат определения получается заниженным. В этом случае пробу следует разлагать сплавлением с содой, как описано ниже.

При не слишком большом количестве сульфидов последние могут быть переведены в сульфаты прокаливанием навески пробы на умеренном пламени паяльной горелки в течение 10—15 мин. Органические вещества при этом сгорают, а вся сульфидная сера окисляется в сульфатную и связывается без потерь от улетучивания в сульфат кальция.

Пробу после прокаливания нет необходимости обрабатывать азотной и соляной кислотой; ее разлагают разбавленной соляной кислотой (1 : 3).

2) *Сплавление с содой*. Навеску породы в 1—2 г тщательно смешивают в платиновом тигле с равным по весу количеством соды и нагревают в течение 30 мин. на умеренном пламени паяльной горелки. Для защиты от попадания в тигель продуктов сгорания светильного газа тигель вставляют в отверстие наклонно поставленного асбестового щитка. Спек по охлаждению растворяют в холодной разбавленной соляной кислоте (1 : 1), отфильтровывают нерастворимый остаток и в полученном фильтрате осаждают серную кислоту хлористым барием.

В случае, если при растворении спека произойдет выделение кремнекислоты, раствор выпаривают досуха, остаток смачивают 2 мл соляной кислоты, приливают 50 мл горячей воды, нагревают и фильтруют. В фильтрате осаждают серную кислоту хлористым барием.

### Определение сульфидной серы

Сульфидную серу вычисляют по разности, вычитанием из общего количества серы, выраженной в виде S, сульфатной серы  $\text{SO}_3$ , пересчитанной на S (коэффициент равен 0,4).

**Примечание.** При выполнении анализов следует всегда помнить о возможности загрязнения анализа соединениями серы из воздуха лаборатории и продуктов горения светильного газа и принимать против

этого меры предосторожности. Применяемые реактивы должны быть свободны от загрязнения соединениями серы или содержать ее в очень ничтожном количестве. Одновременно с анализом необходимо всегда ставить «глухой» опыт, проводя его через все стадии анализа и употребляя те же количества реактивов и воды. Результат глухого опыта вносят затем как поправку в результат определения серы.

#### 14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА

Навеску породы от 2 до 10 г, в зависимости от содержания фосфора, помещают в фарфоровый или платиновый тигель и прокалывают в течение 10—15 мин. при темнокрасном калении для удаления органических веществ. Затем навеску переносят в фарфоровую чашку, смачивают водой и, прикрыв чашку часовым стеклом, приливают небольшими порциями азотную кислоту до прекращения выделения пузырьков  $\text{CO}_2$ . Переносят чашку на водяную баню, нагревают несколько минут, после чего удаляют стекло и выпаривают содержимое чашки досуха. Сухой остаток смачивают азотной кислотой и снова выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 5 мл азотной кислоты, 50 мл горячей воды, перемешивают и фильтруют через фильтр средней плотности (белая лента). Остаток промывают горячей водой, подкисленной азотной кислотой. В фильтрате осаждают фосфорную кислоту молибдатом аммония (стр. 196).

Если при разложении пробы азотной кислотой нерастворимый остаток оказывается большим, его отфильтровывают, сплавляют с углекислым натрием, выщелачивают сплав водой, фильтруют, нейтрализуют фильтрат азотной кислотой и присоединяют к главному фильтрату, который затем выпаривают досуха.

#### 15. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА

Навеску породы в 2—5 г разлагают на холоду или при слабом подогревании разбавленной азотной кислотой, фильтруют и в фильтрате осаждают хлор азотнокислым серебром (см. стр. 255).

Если хлор входит в состав силикатных примесей породы, пробу сплавляют при умеренной температуре в течение непродолжительного времени в платиновом тигле с 2—3-кратным по весу количеством углекислого натрия или смеси углекислого калия-натрия. Сплав растворяют в горячей воде, фильтруют, остаток промывают 1%-ным раствором углекислого натрия. Фильтрат подкисляют на холоду до слабокислой реакции азот-

ной кислотой, не содержащей хлора; в полученном прозрачном растворе осаждают хлор азотнокислым серебром. Если во время подкисления выделится кремнекислота, раствор профильтровывают.

## 16. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА (CO<sub>2</sub>)

Определение CO<sub>2</sub> в карбонатных породах производится, в зависимости от целей анализа, или по методу Фрезениуса — Классена, являющемуся наиболее точным, или, в случае массовых определений, когда требуется быстрое получение результата, хотя бы и менее точного, — кальциметром. Оба метода достаточно подробно изложены при рассмотрении анализа силикатных пород (стр. 238). Здесь же отметим, что ввиду большого содержания углекислоты в карбонатных породах не следует брать навеску более чем 0,3 г, причем разложение рекомендует-ся вести более слабой кислотой. Контрольное параллельное определение обязательно.

Если имеют дело с достаточно чистым карбонатом, то за содержание углекислоты практически принимают результат определения потери от прокаливания (см. ниже).

## 17. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ

### А. Определение гигроскопической воды (H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>)

В чистых карбонатных породах содержание гигроскопической воды не велико, обычно оно не превышает нескольких десятых долей процента.

Гигроскопическая вода определяется высушиванием до постоянного веса навески породы в 2—3 г в сушильном шкафу при 105—110°. Обычно вполне достаточно высушивание в течение 1 часа, при этом ввиду незначительного содержания воды можно ограничиться однократным высушиванием, не прибегая к повторному для получения постоянного веса.

Если в породе содержится гипс, результат определения гигроскопической воды будет несколько завышенным, так как при указанной температуре высушивания может происходить частичная потеря гипсом кристаллизационной воды. Подробнее об определении H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> см. стр. 13.

## Б. Определение связанной воды ( $H_2O^+$ )

Определение в карбонатных породах связанной воды производится взвешиванием воды, выделяющейся при прокаливании навески. Так как найденный результат представляет общее содержание воды, то, чтобы получить количество связанной воды, из него необходимо вычесть количество гигроскопической воды.

Если порода содержит органическое вещество, результат определения будет завышен на количество воды, которое образуется за счет окисления водорода органического вещества.

Как известно, метод определения воды по Пенфильду дает в минералах и горных породах удовлетворительные результаты в тех случаях, когда последние не содержат кроме воды других летучих компонентов. При анализе карбонатных пород определение связанной воды по методу Пенфильда осложняется наличием в породе значительных количеств углекислоты. Некоторое количество последней почти всегда остается в трубке Пенфильда и, таким образом, взвешивается, увеличивая вес воды. Для того чтобы избежать влияния  $CO_2$  на определение воды в карбонатных породах, предлагается следующее видоизменение метода.

Навеску измельченной породы около 0,3—0,5 г вводят при помощи специальной капиллярной воронки (рис. 18) в нижний шарик трубки Пенфильда. Открытый конец трубки закрывают при помощи кусочка каучука с вставленным в него отрезком стеклянной трубки, оттянутой на конце в капилляр. Обернув среднюю часть трубки мокрой полоской ткани (для охлаждения и конденсации выделяющихся при нагревании породы паров воды), шарик трубки с навеской породы нагревают сначала на пламени обыкновенной газовой, а затем в течение 5—10 мин. на паяльной горелке. Трубку необходимо держать в горизонтальном положении.

Выделяющиеся из породы пары воды, охлаждаясь, конденсируются в средней охлаждаемой части трубки. Закончив прокалывание, шарик трубки с навеской отплавляют и отбрасывают. Оставшуюся часть трубки охлаждают до комнатной температуры (не в эксикаторе) и затем взвешивают, удалив предварительно из трубки  $CO_2$ . Для этого прибегают к следующему приему. Сняв с открытого конца трубки каучук, в нее вводят полый внутри стеклянный цилиндр с ушком на конце (рис. 18) и перемещают его от одного конца трубки к другому при помощи проволоки, загнутой на конце в крючок.

Пяти-шести таких перемещений цилиндрика достаточно, чтобы полностью удалить из трубки  $\text{CO}_2$ . Отключив проволоку, трубку, не вынимая из нее цилиндрика, взвешивают.

Высушивание трубки производят обычным путем. Для облегчения высушивания извлекают цилиндр из трубки

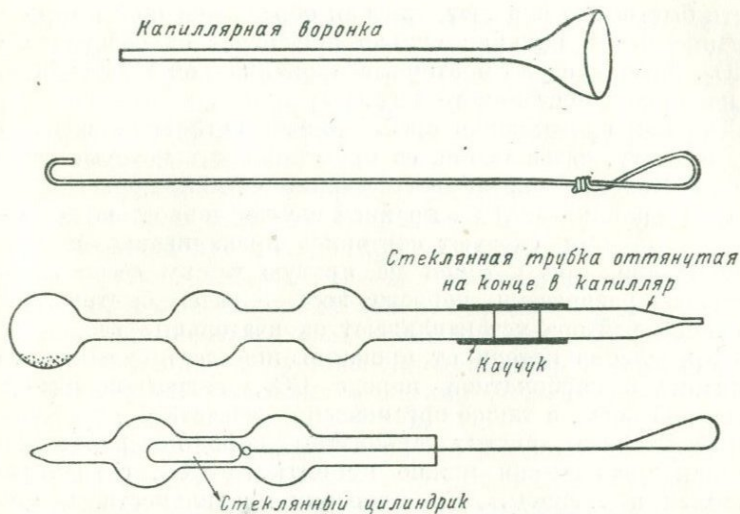


Рис. 18. Аппаратура для определения воды в карбонатных породах

и взвешивают трубку после высушивания вместе с цилиндриком. Разность в весе двух взвешиваний (до и после высушивания) представляет общее содержание воды в породе; связанную воду находят вычитанием из общего содержания воды количества гигроскопической воды.

Определение необходимо дублировать.

## 18. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРИ ОТ ПРОКАЛИВАНИЯ

Для определения в карбонатных породах потери от прокаливания навеску пробы в 0,5—0,6 г помещают в взвешенный фарфоровый или, лучше, платиновый тигель, закрывают крышкой и прокаливают до постоянного веса вначале на слабом, затем на сильном пламени газовой горелки, или, еще лучше, на пламени паяльной горелки, или в муфеле.

Температуру прокаливания следует повышать постепенно во избежание потери вещества вследствие выделения сразу очень большого количества  $\text{CO}_2$ . Особенно осторожно следует прокалывать породы с большим содержанием магния (см. стр. 291).

На прокаливание обычно затрачивается от 30 до 45 мин. По охлаждении в эксикаторе (20—30 мин.) тигель по возможности быстро взвешивают, так как образовавшаяся при прокаливании окись кальция сильно поглощает из воздуха влагу и  $\text{CO}_2$ . Затем следуют повторные прокаливания по 20—30 мин. до получения постоянного веса.

Так как прокаленная проба заметно поглощает из воздуха  $\text{CO}_2$  и влагу, взвешивание ее представляет некоторые затруднения. Поэтому первое взвешивание считают ориентировочным и ограничиваются в крайнем случае точностью до сотых грамма. За ним следуют повторное прокаливание и второе взвешивание, при котором на правую чашку весов заранее помещают разновески первого веса, а затем быстрым перемещением рейтера устанавливают окончательный вес.

Определение потери от прокаливания дает суммарное содержание в карбонатной породе  $\text{CO}_2$ , гигроскопической и связанной воды, а также органических веществ.

При анализах чистых карбонатных пород потерю от прокаливания практически можно принять за  $\text{CO}_2$ , связанную с кальцием и магнием. Для проверки правильности полученного результата, а также и анализа в целом, найденную величину потери от прокаливания полезно сравнить с  $\text{CO}_2$ , вычисленной теоретически по количеству имеющихся в породе  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ .

Для этого процентное содержание  $\text{CaO}$  умножают на 0,784, а процентное содержание  $\text{MgO}$  — на 1,4. В некоторых случаях величина  $\text{CO}_2$ , вычисленная теоретически, может оказаться несколько большей, чем полученная при анализе; если анализ сделан верно, это может быть следствием того, что часть кальция (магния) не связана в породе с  $\text{CO}_2$ , а входит в состав присутствующих в ней силикатных примесей. О количестве последних можно судить по величине нерастворимого остатка.

В более сложных по составу породах прокаливание пробы сопровождается не только указанными потерями, но и другими превращениями, отражающимися на результате определения «потери от прокаливания», например: окислением сульфидов, окислением двухвалентного железа и марганца, а при более высокой температуре прокаливания ( $> 1200^\circ$ ) разложением

сульфатов (иногда с полной потерей серы) и улетучиванием щелочных металлов в виде окисей.

Об определении потери от прокаливания см. также стр. 19.

## 19. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕРАСТВОРИМОГО ОСТАТКА

При обработке карбонатной породы соляной кислотой редко случается, чтобы порода разложилась без остатка. Обычно остается нерастворимый остаток, который в главной своей массе состоит из кварца ( $\text{SiO}_2$ ), в связи с чем в ряде случаев определение в породе кремнекислоты заменяют определением нерастворимого остатка.

При величине нерастворимого остатка не более 5% такая замена не дает больших погрешностей и для практических целей вполне допустима, но при более значительном нерастворимом остатке следует всегда определять кремнекислоту.

В состав нерастворимого остатка кроме  $\text{SiO}_2$  могут входить большие или меньшие количества алюминия (в виде алюмосиликатов, например каолина), железа (в виде нерастворимых ферриминералов), кальция и магния (в виде силикатов), органических веществ, пирита и т. п.

Величина нерастворимого остатка в одной и той же породе может изменяться в зависимости от условий разложения, т. е. концентрации применяемой кислоты, температуры и времени, в течение которого кислота действует на породу, а также и степени измельчения самой породы; поэтому для получения сравнимых результатов необходимо всегда строго придерживаться одних и тех же условий разложения.

В зависимости от цели анализа разложение породе производится одним из следующих способов.

1. Навеску породе в 1 г помещают в стакан емкостью 100 мл, смачивают небольшим количеством воды и, прикрыв его часовым стеклом, приливают небольшими порциями 15—20 мл 10%-ной соляной кислоты. Когда видимая реакция разложения прекратится, стакан переносят на электрическую плитку и нагревают до слабого кипения, которое продолжают в течение 5 мин. Затем удаляют часовое стекло, споласкивают его из промывалки водой и фильтруют раствор через фильтр средней плотности (белая лента). Нерастворимый остаток промывают горячей разбавленной соляной кислотой (1 : 5), а затем одной горячей водой до прекращения реакции на ион хлора. Фильтр с нерастворимым остатком помещают в взвешенный платиновый или фарфоровый тигель, осторожно озоляют и прока-

ливают до постоянного веса. Содержание нерастворимого остатка выражают в процентах к взятой навеске. Фильтрат от нерастворимого остатка выпаривают до объема 100—150 мл, после чего в нем определяют  $R_2O_3$ , CaO и MgO.

2. В тех случаях, когда при определении нерастворимого остатка основной целью является переводение в раствор карбонатной части и сохранение, поскольку это возможно, нетронутыми силикатов и других компонентов породы, разложение породы производится в строгом соответствии с ее характером.

Надо иметь в виду, что в природе не существует абсолютно нерастворимых веществ, а потому наряду с переходом в раствор растворимой части породы более или менее растворяется и то, что мы называем «нерастворимым остатком». Поэтому, в зависимости от исследуемого материала, в каждом отдельном случае надо подбирать соответствующей силы растворитель и обрабатывать им породу по возможности короткое время, избегая воздействия высокой температуры. Несоблюдение этих условий приводит к частичному растворению «нерастворимого остатка», в соответствии с чем несколько изменяются и цифры анализа.

При определении нерастворимого остатка в карбонатных породах обычно в качестве растворителя применяют соляную или уксусную кислоту, условия обработки которыми весьма разнообразны и зависят от особенностей минерального состава породы; чаще всего употребляются 5%-ная уксусная и 2—5%-ная соляная кислоты. Выбор условий разложения — концентрации кислоты, температуры и продолжительности обработки производится на основании предварительных качественных проб.

Навеску породы в 1—5 г, в зависимости от величины нерастворимого остатка, помещают в стакан, смачивают водой и обрабатывают соляной или уксусной кислотой выбранной концентрации при частом перемешивании и слабом подогревании (не выше  $50^\circ$ ), если разложение породы происходит очень медленно. Для предохранения от разбрызгивания стакан прикрывают часовым стеклом. По окончании разложения нерастворимый остаток отфильтровывают через взвешенный высушенный фильтр<sup>1</sup> средней плотности (белая лента), промывают 2—3 раза

<sup>1</sup> Взвешивание высушенного фильтра надо производить с осторожностью, так как высушенная фильтровальная бумага гигроскопична и очень быстро поглощает влагу из воздуха. Взвешивание следует производить в стаканчике (бюксе) с хорошо пришлифованной крышкой. Плотно прилегающий к стенкам воронки фильтр промывают несколько раз дистиллированной водой, вынимают из воронки, помещают в свернутом виде в высокий бюкс и высушивают в сушильном шкафу при  $105^\circ$  до постоянного веса. Перед фильтрованием фильтр смачивают водой.

водой, подкисленной соляной (уксусной) кислотой, и затем чистой водой.

Фильтрат выпаривают до объема 200 мл, после чего определяют  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ .

Фильтр с нерастворимым остатком помещают в стаканчик для взвешивания (бюкс), высушивают в сушильном шкафу при  $105^\circ$  в течение 1,5—2 час., охлаждают и взвешивают, приоткрыв предварительно на несколько секунд крышку бюкса, чтобы выравнять разницу в давлениях снаружи и внутри бюкса. Высушивание повторяют до постоянного веса.

Если требуется дальнейший анализ нерастворимого остатка, то его прокаливают, снова взвешивают (для вычисления потери от прокаливания), сплавляют с углекислым натрием и анализируют, как силикатную породу.

Если имеющееся количество нерастворимого остатка не позволяет выполнить его анализ с достаточной степенью точности в том объеме, который требуется, для разложения породы кислотой берут соответственно бóльшую навеску.

В том случае, когда нерастворимый остаток незначителен или состоит почти из одного кварца, вместо сплавления с содой можно применить обработку его 1—2 каплями серной и несколькими каплями фтористоводородной кислоты; потеря в весе после прокаливания будет представлять  $\text{SiO}_2$ . Остаток сплавляют с небольшим количеством соды, сплав растворяют в разбавленной соляной кислоте и в полученном растворе определяют  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ .

Результаты анализа нерастворимого остатка выражают в процентах к весу его, принятому за 100. Для пересчета на воздушносухую навеску породы полученные результаты умножают на процент нерастворимого остатка и делят на 100.

## ПРИЛОЖЕНИЯ



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ВЕСА

Под удельным весом какого-либо тела подразумевают отношение веса некоторого его объема к весу такого же объема воды (при 4°). Определение удельного веса твердых тел производится наиболее просто и с достаточной точностью при помощи пикнометра (рис. 1), который представляет собой колбочку небольшого объема (25—50 мл) с хорошо припаянной пробкой, имеющей капиллярное отверстие.

Приступая к определению удельного веса, наполняют пикнометр дистиллированной водой, ставят на асбестовую сетку и кипятят 5—10 мин. для удаления из воды воздуха.

По охлаждению доливают пикнометр прокипяченной дистиллированной водой и закрывают пробкой. Вытесненный при этом через капиллярное отверстие пробки излишек воды тщательно обтирают кусочками фильтровальной бумаги, после чего пикнометр с водой взвешивают на аналитических весах с точностью до 1 мг. Затем в этот же пикнометр, предварительно просушенный и взвешенный, помещают около 5—10 г измельченной в порошок породы (диаметр зерна 0,5—1,0 мм) и взвешивают. Потом в него более чем наполовину приливают дистиллированной воды и, не закрывая пробкой, кипятят 20—25 мин. для удаления из пробы и воды воздуха. Еще лучше эту операцию производить, поместив открытый пикнометр в эксикатор с краном, из которого водоструйным насосом осторожно выкачивают воздух.

По охлаждении пикнометр доливают прокипяченной дистиллированной водой, закрывают пробкой, обтирают вытесненный излишек воды кусочками фильтровальной бумаги и взвешивают. Взвешивание пикнометра как с водой, так с водой и порошком пробы следует производить при одной и той же температуре (15—20°).

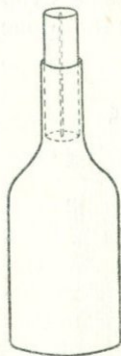


Рис. 1. Пикнометр

Удельный вес  $D$  вычисляется по следующей формуле:

$$D = \frac{B}{A + B - C},$$

где  $A$  — вес пикнометра с водой;  $B$  — вес пробы;  $C$  — вес пикнометра с пробой и водой.

## Приложение 2

### ПРАВИЛА ПОЛЬЗОВАНИЯ ПЛАТИНОВОЙ ПОСУДОЙ

В аналитической практике изделия из платины нашли применение благодаря ряду ценных ее свойств. К этим свойствам относятся: большая химическая устойчивость, хорошая теплопроводность и высокая температура плавления (температура плавления чистой платины  $1780^\circ$ ). При изготовлении из нее различных лабораторных принадлежностей употребляют, однако, не чистую платину; чтобы придать изделиям большую твердость и прочность, к платине прибавляют небольшое количество иридия или родия.

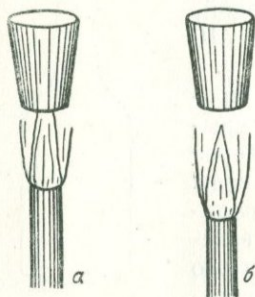


Рис. 2. Неправильное (а) и правильное (б) положения платинового тигля в пламени горелки

Несмотря на большую химическую устойчивость платины, она тем не менее подвержена при работе ряду воздействий и даже порче, в связи с чем ниже приводятся правила пользования платиновой посудой.

1. Все операции нагревания, прокаливания и сплавления в платиновой посуде должны производиться исключительно в окислительной части пламени. Пользование пламенем с неясно очерченным внутренним конусом (состоящим из восстанавливающих газов) или имеющим хотя бы небольшой «светящийся язычок» воспрещается, так как это влечет образование хрупкой углеродистой платины, легко дающей трещины. На рис. 2 показаны правильное и неправильное положения тигля в пламени горелки.

Необходимо также иметь в виду, что при температуре красного каления и выше платина становится проницаемой для различных газов пламени, особенно водорода, вследствие чего

в тигле могут происходить восстановительные реакции. Поэтому прокаливание в платиновых тиглях всегда следует производить в сильно окислительном пламени и при достаточном доступе кислорода воздуха внутрь тигля.

Поверхность платиновых тиглей от сильного накаливания теряет со временем свой блеск и становится матовой, иногда с ясно выраженной кристаллической структурой. Это объясняется образованием того же карбида платины.

2. В платиновой посуде не допускается производить нагревание и плавление окисей и гидроокисей щелочных металлов, окиси бария, а также операций сплавления с едкими щелочами, перекисью натрия, серноватистокалиевым калием (натрием), так как они при сплавлении разрушают платину, образуя с ней в ряде случаев соединения. При работе с перечисленными соединениями применяют серебряные и никелевые тигли или чашки, достаточно устойчивые по отношению к этим веществам. При пользовании серебряными тиглями и чашками нельзя поднимать температуру выше температуры плавления серебра, равной  $950^{\circ}$ . Углекислые щелочи действуют на платину «мягко» — только на поверхностный слой, не причиняя большого вреда. Бисульфаты щелочных металлов действуют на платину несколько сильнее.

3. В платиновой посуде нельзя работать с галогенами или веществами, выделяющими их, как, например, с царской водкой, соляной кислотой вместе с двуокисью марганца, а также со смесями хлористых солей с нитратами, нитритами, хроматами и т. п. и вообще с окислителями. Не допускается нагревание и плавление нитратов, нитритов и цианидов щелочных металлов. Хлорное железо также заметно действует на платину.

4. Не допускается нагревание и прокаливание: а) соединений тяжелых металлов, способных легко восстанавливаться, например окисей и солей: свинца, олова, висмута, сурьмы, ртути, серебра, меди др.; б) соединений, содержащих фосфор и серу в присутствии восстановителей (углерод фильтра и др.), так как они при этом восстанавливаются и образуют хрупкую фосфористую или сернистую платину.

5. При сплавлении проб, содержащих тяжелые металлы, с углекислыми щелочами необходимо для предотвращения восстановления вводить небольшое количество окислителя ( $\text{KNO}_3$ ).

При сплавлении проб, богатых железом (железные руды), основную часть железа предварительно извлекают растворением пробы при нагревании в соляной кислоте. Нерастворимый остаток отфильтровывают, прокаливают, сплавляют с содой, и раствор сплава присоединяют к фильтрату.

6. Необходимо избегать соприкосновения накаливаемой платины с железной проволокой треугольника (стороны треугольника должны быть заключены в фарфоровые трубочки). При нагревании, ведущемся на асбестовой сетке, под платину для предохранения ее от соприкосновения с обнажившейся железной проволокой сетки (что нередко случается) подкладывается тонкий листок асбеста. Накаливаемую платину можно брать только щипцами с платиновыми наконечниками.

7. При пользовании платиной следует избегать всякого ее деформирования, так как оно приводит к быстрому износу и порче данного изделия; следует считать недопустимым применяемый некоторыми аналитиками способ, когда тигель мнут для извлечения из него сплава. Придание правильной формы подвергшимся деформации тиглям и чашкам можно производить только при помощи матриц соответствующих размеров.

8. Плотно приставшие к поверхности тигля или чашки частицы вещества нельзя удалять царапанием стеклянной палочкой. Очистка платиновой посуды производится: 1) кипячением в разбавленной соляной кислоте, не содержащей азотной кислоты, или, наоборот, в азотной кислоте, не содержащей соляной кислоты, и 2) сплавлением в ней: а) углекислого натрия, б) пиросульфата калия (натрия), в) буры.

Для удаления в тигле налета от прокаленной  $Fe_2O_3$  рекомендуется нагревание в соляной кислоте с небольшим количеством металлического или хлористого олова.

После очистки платиновая посуда должна быть всегда прокалена и взвешена. Само собой разумеется, что платина при любой очистке постепенно стирается и уменьшается в весе. На уменьшение веса платины влияют также время и температура прокаливания. Так, например, платиновый тигель среднего размера при прокаливании в течение 1 часа на обыкновенной газовой горелке теряет в весе около 0,1 мг. Содержание в сплаве платины иридия значительно увеличивает потерю в весе, так как последний при высоких температурах заметно улетучивается. Вес тигля рекомендуется учитывать не до прокаливания в нем осадка, а после.

Устойчивость платины в отношении химического воздействия на нее некоторых реактивов зависит кроме длительности этого воздействия и температуры также и от характера поверхности металла; часто стараются придать платине блестящую (отполированную) поверхность как отвечающую большей устойчивости. Полировку поверхности платины производят морским песком, просеянным через сито в 0,1 мм. Песок для полировки

смачивают водой и, слегка прижимая пальцем, вытирают им поверхность металла внутри до появления металлического блеска. Обработку тиглей песком производят по мере необходимости, обычно после каждых 6—10 прокаливаний.

### Приложение 3

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ПО КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОМУ МЕТОДУ АНАЛИЗА

В основе колориметрических методов анализа лежит способность некоторых элементов давать при соответствующих реакциях интенсивно окрашенные растворы, сохраняющие отчетливую окраску даже при малых концентрациях этого элемента (вещества). Сравнивая полученную окраску раствора с интенсивностью окраски стандартного (эталонного) раствора, т. е. такого, в котором содержание этого элемента известно, мы, на основании такого сравнения, можем судить о количественном содержании элемента в исследуемом растворе.

Необходимо отметить, что при таком методе определения надежные результаты могут быть получены только при небольшом содержании определяемого элемента в растворе (не более 2—3%).

Методы количественного анализа, основанные на сравнении интенсивностей окрасок исследуемых растворов со стандартными, называются колориметрическими, а служащие для этого приборы — колориметрами. Возможность такого сравнения следует из того, что между концентрацией элемента и интенсивностью окраски раствора существует прямая пропорциональность.

Так, если взять ряд пробирок одинакового размера с постепенно возрастающей концентрацией одного и того же окрашенного вещества, то интенсивность окрасок в этом ряду будет возрастать в точно такой же последовательности, т. е. пропорционально концентрации этого вещества (элемента).

В практике колориметрических определений пользуются следующими способами сравнения окрасок исследуемого и стандартного раствора.

1. *Способ стандартной шкалы.* По этому способу колориметрирования берут ряд пробирок или стеклянных цилиндров одинаковой емкости и диаметра, закрывающихся стеклянной или резиновой пробкой, и в них наливают одинаковые объемы окрашенных стандартных растворов, т. е. таких, в которых

концентрация вещества известна. Пусть их концентрации будут, например, 1, 2, 3... мг в 100 мл. Исследуемый окрашенный раствор, налитый в свободную пробирку или цилиндр, сравнивают с окрасками стандартных растворов на фоне хорошо освещенной белой бумаги или экрана из белого (молочного) стекла. Если при этом окажется, что исследуемый раствор по интенсивности своей окраски точно не совпадает, а является промежуточным между, например, 3- и 4-й пробирками, отсюда делают вывод, что концентрация вещества в исследуемом растворе равна 3,5 мг в 100 мл. Если колориметрированию подвергался не весь исследуемый раствор, а только определенная его часть, доведенная до объема 100 мл, содержание определяемого вещества во всем объеме раствора (соответствующем всей навеске) находят умножением на соответствующий множитель.

2. *Способ колориметрического титрования.* В один из цилиндров емкостью 100 мл наливают окрашенный исследуемый раствор или определенную его часть, доведенную дистиллированной водой до объема 100 мл; в другой цилиндр приливают те же самые реактивы и в том же количестве, что и в исследуемый раствор. Дистиллированная вода приливается с расчетом, чтобы объем раствора был меньше исследуемого. После этого в цилиндр приливают по каплям из микробюретки стандартный раствор, пока окраска (при горизонтальном наблюдении) не станет одинаковой по интенсивности с окраской исследуемого раствора.

При колориметрировании серии растворов их ставят в ряд в порядке возрастания интенсивности окраски и сравнивают («титруют») последовательно с одним и тем же стандартным раствором, прибавляя в цилиндр возрастающее количество стандартного раствора. Если при этом окажется, что объем стандартного раствора больше объема исследуемого раствора, последний необходимо привести к тому же объему (прибавлением воды) и только после этого производится сравнение.

Зная содержание вещества в 1 мл стандартного раствора и количество миллилитров его, пошедших на то, чтобы достичь одинаковой интенсивности в окраске с исследуемым раствором, легко вычислить весовое содержание этого вещества в исследуемом растворе. Для этого титр стандартного раствора умножают на число миллилитров, прилитых в цилиндр для достижения равенства в окрасках. Если для колориметрирования была взята только часть исследуемого раствора, содержание определяемого элемента во всем его объеме находят соответствующим умножением.

3. *Способ разбавления.* Колориметрирование растворов по этому способу производится выравниванием окрасок соответствующим разбавлением стандартного или исследуемого раствора или, наоборот, увеличением концентрации стандартного раствора. Когда окраски сравниваемых растворов (при горизонтальном наблюдении) совпадут, их концентрации будут равны. Весовое содержание определяемого вещества в каждом растворе прямо пропорционально объему этого раствора. Колориметрирование растворов по этому способу удобно производить в трубках Эггертца (рис. 3).

4. *Способ уравнивания окрасок посредством изменения высот столбов сравниваемых растворов.* Этот способ колориметрирования при соблюдении соответствующих условий является наиболее точным. Он основан на том, что концентрации веществ двух одинаково окрашенных растворов обратно пропорциональны высотам их столбов (закон Бера). При этом способе сравнение окрасок производится в вертикальном направлении (сверху) через высоту столбов сравниваемых растворов; уравнивание же окрасок достигается соответствующим изменением высот этих столбов.

Если концентрацию исследуемого вещества в растворе обозначить через  $C$  и высоту столба через  $h$ , а через  $C_1$  и  $h_1$  — концентрацию и высоту столба стандартного раствора, то, согласно закону Бера, будем иметь

$$\frac{C}{C_1} = \frac{h_1}{h},$$

откуда

$$Ch = C_1 h_1.$$

Так как величина  $C_1$  нам известна (концентрация стандартного раствора), а  $h$  и  $h_1$  могут быть измерены, то неизвестная концентрация  $C$  легко определяется из равенства

$$C = C_1 \frac{h_1}{h}.$$

Приборы, служащие для сравнения окрасок по этому способу, называются колориметрами. Имеется несколько систем этих приборов. В принципе все они устроены одинаково. Ниже

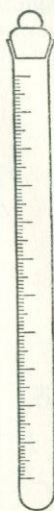


Рис. 3.  
Трубка  
Эггертца

приводится описание колориметра Вольфа и колориметра системы Дюбоска<sup>1</sup>.

1. Колориметр Вольфа (рис. 4) состоит из двух одинаково градуированных стеклянных цилиндров *A* и *B* с кранами у дна, служащими для выпускания раствора. В один из них *A* наливают точно отмеренное количество миллилитров стандартного раствора, разбавляют дистиллированной водой и приливают требуемое количество реактива, дающего цветную реакцию, после чего раствор доводят водой до верхней метки. В другой цилиндр *B* наливают исследуемый раствор или отмеренную часть его, окрашивают тем же количеством реактива и также доводят водой до верхней метки. Затем, хорошо перемешав растворы в цилиндрах стеклянной палочкой и отрегулировав при помощи зеркала *B* правильно свет так, чтобы обе половинки диска при наблюдении в окуляр были освещены равномерно, приступают к сравнению окрасок.

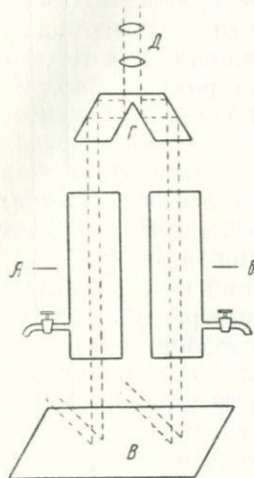


Рис. 4. Схема колориметра Вольфа

Лучи света, отраженные от зеркала *B*, пройдя через цилиндры с растворами *A* и *B*, по выходе встречают на своем пути призму *Г*, где претерпевают дважды полное внутреннее отражение и соединяются в поле зрения луны *Д*, имеющей вид разграниченного пополам диска; при этом лучи из правого цилиндра попадают в левую половину диска, а из левого цилиндра — в правую.

Если при наблюдении в окуляр колориметра окажется, что стандартный раствор окрашен значительно слабее исследуемого, последний разводят соответственно водой в 2 или 3 раза и для сравнения берут только часть его. Наблюдая в окуляр колориметра, мы увидим, что исследуемый раствор теперь окрашен слабее стандартного и что для того, чтобы уравнять окраски, часть стандартного раствора придется выпустить при помощи крана в подставленный стаканчик, т. е. уменьшить высоту его столба. Добившись таким путем одинаковой интенсивности в окрасках обоих полудисков, делают отсчет высоты столба стандартного раствора, после чего отлитую часть раствора выливают обратно в цилиндр и сравнение повторяют еще 1 или 2 раза. Взяв из отсчетов среднее и принимая концентрации растворов обратно пропорциональными высотам их столбов, имеем

$$\frac{C}{C_1} = \frac{h_1}{h}, \text{ откуда } C = C_1 \frac{h_1}{h},$$

где  $C$  и  $C_1$  — концентрации исследуемого и стандартного растворов,  $h$  и  $h_1$ , соответственно, — высоты их столбов.

<sup>1</sup> Сведения о колориметрах различных систем имеются в книге: Дж. Г. Йоу. Фотометрический химический анализ, т. 1. Колориметрия. ОНТИ, М., 1935.

Если окраска стандартного раствора немного слабее окраски исследуемого, то исследуемый раствор не подвергают разбавлению водой, а колориметрируют, изменяя высоту столба раствора.

2. При работе с колориметром типа Дюбоска (рис. 5) одинаковая интенсивность окрасок сравниваемых растворов достигается не отливанием раствора, как в колориметре Вольфа, а погружением в оба стаканчика колориметра с растворами стеклянных цилиндров-призм на различную глубину (при помощи боковых винтов). В некоторых колориметрах этой системы стеклянные цилиндры-призмы бывают, наоборот, закреплены неподвижно, и высота столба регулируется поднятием и опусканием (при помощи винтов) стаканчиков с растворами. Когда вращением винтов высоты столбов сравниваемых растворов будут приведены в такое положение, что оба полудиска при наблюдении в окуляр окажутся одинаково интенсивно окрашенными, наблюдение заканчивают. По миллиметровой шкале с нониусом делают для каждого раствора отсчет высоты его столба и результат записывают в рабочий журнал. Затем достигнутое положение высот столбов сравниваемых растворов, отвечающее равномерной окраске обоих полудисков, нарушают (вращением винтов) и вновь восстанавливают. Произведя таким путем не менее трех отсчетов и взяв из них среднее арифметическое, неизвестную концентрацию  $C$  находят по формуле  $C = C_1 a$ , где  $a = \frac{h_1}{h}$ . Часто поступают по-иному, а именно: высоту столба стандартного раствора оставляют неизменяющейся (постоянной) и уравнивание окрасок производят только изменением высоты столба исследуемого раствора.

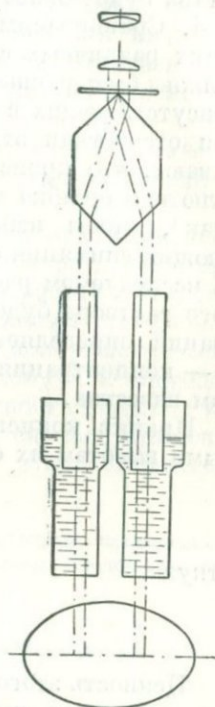


Рис. 5. Схема колориметра Дюбоска

В заключение ниже приводятся общие положения, игнорирование которых отражается на точности колориметрических определений.

1. Температура сравниваемых растворов должна быть одинаковой. Допустимая разница — не больше  $3^\circ$ .

2. Сравнимые растворы должны быть совершенно прозрачными.

3. Концентрации сравниваемых растворов должны быть по возможности близкими и не превышать отношения  $1 : 2$ . При большой разнице в концентрациях (а, следовательно, и в высотах столбов) наблюдающиеся в исследуемых растворах оттенки от посторонних веществ будут более резко выражены и затруднят сравнение окрасок. Например, при сравнении желтых окрасок титана незначительный оттенок в исследуемом

растворе от присутствия органических веществ при большой высоте столба, по сравнению с небольшой высотой столба стандартного раствора, будет иметь буроватый оттенок. При меньшей высоте столба исследуемого раствора желтая окраска титана будет более чистой.

4. Сравнимые растворы по количеству присутствующих в них различных солей, а также кислотности или щелочности должны быть равны. Опыты по влиянию на колориметрирование присутствующих в исследуемом растворе посторонних веществ, при отсутствии этих веществ в стандартном растворе, показывают, что происходящая при таком сравнении окраска абсолютная ошибка может доходить в среднем до 28%. Шахелдиан<sup>1</sup>, чтобы избежать этой ошибки, предлагает заслуживающий внимания способ приготовления стандартного раствора на исследуемом растворе; тогда концентрация такого стандартного раствора будет, очевидно, равна  $C + X$ , где  $X$  — концентрация определяемого вещества в исследуемом растворе, а  $C$  — концентрация введенного стандартного раствора, которая нам известна.

Приняв концентрации растворов обратно пропорциональными высотам их столбов, имеем:

$$\frac{C + X}{X} = \frac{h}{h_1},$$

откуда:

$$X = \frac{h_1 \cdot C}{h - h_1}.$$

Ценность этого предложения заключается в том, что влияние на результат определения присутствующих в исследуемом растворе посторонних солей полностью уравнивается приготовлением стандартного раствора вышеуказанным способом. Абсолютная ошибка в этом случае обычно не превышает 3%.

5. При наличии в исследуемом растворе посторонней окраски (до введения в раствор окрашивающего реактива) последняя должна быть уничтожена прибавлением соответствующего реактива, который для равенства условий прибавляют также и в стандартный раствор. В некоторых случаях имеющуюся окраску, наоборот, вызывают в той же степени и в стандартном растворе, например окраску от присутствия хрома при определении ванадия.

<sup>1</sup> Журн. прикл. химии, 1929, 2, вып. 4, стр. 467.

6. Если разницу в интенсивности окрасок уловить трудно, не следует усиленно всматриваться и сильно напрягать глаза. Неутомленный глаз легче улавливает эту разницу. К отрицательным сторонам визуальной колориметрии, при которой сравнение окрасок производится глазом наблюдателя, следует отнести и некоторую ее субъективность, так как индивидуальная способность и чувствительность глаз отличать (воспринимать) различные цвета и оттенки у разных лиц не одинакова.

Качество применяемой аппаратуры (цвет стекла), качество оптической системы колориметра и другие также влияют на точность определения.

Наиболее точные результаты получаются при применении колориметра с фотоэлементом (фотоколориметра), в котором некоторая субъективность, неизбежная при работе с обычным колориметром, заменяется точным объективным измерением.

Несмотря на имеющиеся недостатки, колориметрические методы определения некоторых элементов получили благодаря своей простоте, скорости выполнения и точности большое распространение, совершенно вытеснив в ряде случаев применявшиеся ранее другие методы определения этих элементов<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Более подробные сведения по теории и практике колориметрии см. Е. Б. Сендэл. Колориметрическое определение следов металлов. Госхимиздат, М., 1949.

## Приложение 4

### Удельные веса и концентрации кислот и аммиака

| Реактив                        | Удельный вес ( $d_4^{15}$ ) | Весовые проценты      | Нормальность |
|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------|--------------|
| Соляная кислота . . . . .      | 1,185                       | 36,3                  | 11,3         |
| Азотная » . . . . .            | 1,40                        | 65,6                  | 14,5         |
| Серная » . . . . .             | 1,83                        | 94                    | 35,1         |
| Хлорная » . . . . .            | 1,67                        | 70                    | 11,6         |
| Фосфорная » . . . . .          | 1,69                        | 85                    | 14,7         |
| Фтористоводородная кислота . . | 1,15                        | 46                    | 26,5         |
| Бромистоводородная кислота . . | 1,38                        | 40                    | 6,8          |
| Уксусная кислота . . . . .     | 1,05                        | 99,5                  | 17,4         |
| Аммиак . . . . .               | 0,91                        | 25 (NH <sub>3</sub> ) | 13,4         |

Периодическая система химичес

| Периоды | Ряды | Г р у п п ы       |                  |                                  |                  |
|---------|------|-------------------|------------------|----------------------------------|------------------|
|         |      | I                 | II               | III                              | IV               |
| I       | 1    | 1. H<br>1,008     |                  |                                  |                  |
| II      | 2    | 3. Li<br>6,94     | 4. Be<br>9,02    | 5. B<br>10,82                    | 6. C<br>12,010   |
| III     | 3    | 11. Na<br>22,997  | 12. Mg<br>24,32  | 13. Al<br>26,97                  | 14. Si<br>28,06  |
| IV      | 4    | 19. K<br>39,096   | 20. Ca<br>40,08  | 21. Sc<br>45,10                  | 22. Ti<br>47,90  |
|         | 5    | 29. Cu<br>63,54   | 30. Zn<br>65,38  | 31. Ga<br>69,72                  | 32. Ge<br>72,60  |
| V       | 6    | 37. Rb<br>85,48   | 38. Sr<br>87,63  | 39. Y<br>88,92                   | 40. Zr<br>91,22  |
|         | 7    | 47. Ag<br>107,880 | 48. Cd<br>112,41 | 49. In<br>114,76                 | 50. Sn<br>118,70 |
| VI      | 8    | 55. Cs<br>132,91  | 56. Ba<br>137,36 | 57. La 58—71<br>138,92 Лантаниды | 72. Hf<br>178,6  |
|         | 9    | 79. Au<br>197,2   | 80. Hg<br>200,61 | 81. Tl<br>204,39                 | 82. Pb<br>207,21 |
| VII     | 10   | 87. Fr<br>[223]   | 88. Ra<br>226,05 | 89. Ac 90—96<br>227 Актиниды     |                  |

Ланта

|                  |                  |                  |                 |                  |                 |                 |
|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|
| 58. Ce<br>140,13 | 59. Pr<br>140,92 | 60. Nd<br>144,27 | 61. Pm<br>[147] | 62. Sm<br>150,43 | 63. Eu<br>152,0 | 64. Gd<br>156,9 |
|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|

Акти

|                  |               |                 |                 |
|------------------|---------------|-----------------|-----------------|
| 90. Th<br>232,12 | 91. Pa<br>231 | 92. U<br>238,07 | 93. Np<br>[237] |
|------------------|---------------|-----------------|-----------------|

них элементов Д. И. Менделеева

Э Л Е М Е Н Т О В

| V                | VI               | VII              | VIII                                       | 0                |
|------------------|------------------|------------------|--|------------------|
|                  |                  |                  |  | 2. He<br>4,003   |
| 7. N<br>14,008   | 8. O<br>16,0000  | 9. F<br>19,00    |  | 10. Ne<br>20,183 |
| 15. P<br>30,98   | 16. S<br>32,066  | 17. Cl<br>35,457 |  | 18. Ar<br>39,944 |
| 23. V<br>50,95   | 24. Cr<br>52,01  | 25. Mn<br>54,93  | 26. Fe 27. Co 28. Ni<br>55,85 58,94 58,69  |                  |
| 33. As<br>74,91  | 34. Se<br>78,96  | 35. Br<br>79,916 |  | 36. Kr<br>83,7   |
| 41. Nb<br>92,91  | 42. Mo<br>95,95  | 43. Tc<br>[99]   | 44. Ru 45. Rh 46. Pd<br>101,7 102,91 106,7 |                  |
| 51. Sb<br>121,76 | 52. Te<br>127,61 | 53. J<br>126,92  |  | 54. Xe<br>131,3  |
| 73. Ta<br>180,88 | 74. W<br>183,92  | 75. Re<br>186,31 | 76. Os 77. Ir 78. Pt<br>190,2 193,1 195,23 |                  |
| 83. Bi<br>209,00 | 84. Po<br>210    | 85. At<br>[211]  |  | 86. Rn<br>222    |
|                  |                  |                  |  |                  |

ИДЫ

|                 |                  |                  |                 |                 |                  |                  |
|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| 65. Tb<br>159,2 | 66. Dy<br>162,46 | 67. Ho<br>164,94 | 68. Er<br>167,2 | 69. Tu<br>169,4 | 70. Yb<br>173,04 | 71. Lu<br>174,99 |
|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|

ИДЫ

|                 |                 |                 |                 |                 |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 94. Pu<br>[239] | 95. Am<br>[241] | 96. Cm<br>[242] | 97. Bk<br>[243] | 98. Cf<br>[244] |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|

Атомные веса (1950 г.)

| Название элемента    | Химический символ | Атомный вес |
|----------------------|-------------------|-------------|
| Азот . . . . .       | N                 | 14,008      |
| Активный . . . . .   | Ac                | 227         |
| Алюминий . . . . .   | Al                | 26,97       |
| Америций . . . . .   | Am                | [241]       |
| Аргон . . . . .      | Ar                | 39,944      |
| Астатин . . . . .    | At                | [211]       |
| Барий . . . . .      | Ba                | 137,36      |
| Бериллий . . . . .   | Be                | 9,02        |
| Беркелий . . . . .   | Bk                | [243]       |
| Бор . . . . .        | B                 | 10,82       |
| Бром . . . . .       | Br                | 79,916      |
| Ванадий . . . . .    | V                 | 50,95       |
| Висмут . . . . .     | Bi                | 209,00      |
| Водород . . . . .    | H                 | 1,0080      |
| Вольфрам . . . . .   | W                 | 183,92      |
| Гадолиний . . . . .  | Gd                | 156,9       |
| Галлий . . . . .     | Ga                | 69,72       |
| Гафний . . . . .     | Hf                | 178,6       |
| Гелий . . . . .      | He                | 4,003       |
| Германий . . . . .   | Ge                | 72,60       |
| Гольмий . . . . .    | Ho                | 164,94      |
| Диспрозий . . . . .  | Dy                | 162,46      |
| Европий . . . . .    | Eu                | 152,0       |
| Железо . . . . .     | Fe                | 55,85       |
| Золото . . . . .     | Au                | 197,2       |
| Индий . . . . .      | In                | 114,76      |
| Иод . . . . .        | I                 | 126,92      |
| Иридий . . . . .     | Ir                | 193,1       |
| Иттербий . . . . .   | Yb                | 173,04      |
| Иттрий . . . . .     | Y                 | 88,92       |
| Кадмий . . . . .     | Cd                | 112,41      |
| Калий . . . . .      | K                 | 39,096      |
| Калифорний . . . . . | Cf                | [244]       |
| Кальций . . . . .    | Ca                | 40,08       |
| Кислород . . . . .   | O                 | 16,0000     |
| Кобальт . . . . .    | Co                | 58,94       |
| Кремний . . . . .    | Si                | 28,06       |

Приложение 6 (продолжение)

| Название элемента             | Химический символ | Атомный вес |
|-------------------------------|-------------------|-------------|
| Криптон . . . . .             | Kr                | 83,7        |
| Ксенон . . . . .              | Xe                | 131,3       |
| Кюрий . . . . .               | Cm                | [242]       |
| Лантан . . . . .              | La                | 138,92      |
| Литий . . . . .               | Li                | 6,940       |
| Лютеций (Кассиопей) . . . . . | Lu (Cp)           | 174,99      |
| Магний . . . . .              | Mg                | 24,32       |
| Марганец . . . . .            | Mn                | 54,93       |
| Медь . . . . .                | Cu                | 63,54       |
| Молибден . . . . .            | Mo                | 95,95       |
| Мышьяк . . . . .              | As                | 74,91       |
| Натрий . . . . .              | Na                | 22,997      |
| Неодим . . . . .              | Nd                | 144,27      |
| Неон . . . . .                | Ne                | 20,183      |
| Нептуний . . . . .            | Np                | [237]       |
| Никель . . . . .              | Ni                | 58,69       |
| Ниобий (Колумбий) . . . . .   | Nb (Cb)           | 92,91       |
| Олово . . . . .               | Sn                | 118,70      |
| Осмий . . . . .               | Os                | 190,2       |
| Палладий . . . . .            | Pd                | 106,7       |
| Платина . . . . .             | Pt                | 195,23      |
| Плутоний . . . . .            | Pu                | [239]       |
| Полоний . . . . .             | Po                | 210         |
| Празеодим . . . . .           | Pr                | 140,92      |
| Прометий . . . . .            | Pm                | [147]       |
| Протактиний . . . . .         | Pa                | 231         |
| Радий . . . . .               | Ra                | 226,05      |
| Радон . . . . .               | Rn                | 222         |
| Рений . . . . .               | Re                | 186,31      |
| Родий . . . . .               | Rh                | 102,91      |
| Ртуть . . . . .               | Hg                | 200,61      |
| Рубидий . . . . .             | Rb                | 85,48       |
| Рутений . . . . .             | Ru                | 101,7       |
| Самарий . . . . .             | Sm                | 150,43      |
| Свинец . . . . .              | Pb                | 207,21      |
| Селен . . . . .               | Se                | 78,96       |
| Сера . . . . .                | S                 | 32,066      |
| Серебро . . . . .             | Ag                | 107,880     |
| Скандий . . . . .             | Sc                | 45,10       |

| Название элемента  | Химический символ | Атомный вес |
|--------------------|-------------------|-------------|
| Стронций . . . . . | Sr                | 87,63       |
| Сурьма . . . . .   | Sb                | 121,76      |
| Таллий . . . . .   | Tl                | 204,39      |
| Тантал . . . . .   | Ta                | 180,88      |
| Теллур . . . . .   | Te                | 127,61      |
| Тербий . . . . .   | Tb                | 159,2       |
| Технеций . . . . . | Tc                | [99]        |
| Титан . . . . .    | Ti                | 47,90       |
| Торий . . . . .    | Th                | 232,12      |
| Тулий . . . . .    | Tu                | 169,4       |
| Углерод . . . . .  | C                 | 12,010      |
| Уран . . . . .     | U                 | 238,07      |
| Фосфор . . . . .   | P                 | 30,98       |
| Франций . . . . .  | Fr                | [223]       |
| Фтор . . . . .     | F                 | 19,00       |
| Хлор . . . . .     | Cl                | 35,457      |
| Хром . . . . .     | Cr                | 52,01       |
| Цезий . . . . .    | Cs                | 132,91      |
| Церий . . . . .    | Ce                | 140,13      |
| Цинк . . . . .     | Zn                | 65,38       |
| Цирконий . . . . . | Zr                | 91,22       |
| Эрбий . . . . .    | Er                | 167,2       |

# ОГЛАВЛЕНИЕ

|                       |   |
|-----------------------|---|
| Предисловие . . . . . | 3 |
|-----------------------|---|

## Часть первая

### Анализ силикатных горных пород

#### Глава первая

|  |    |
|--|----|
| 1. Общие замечания . . . . .                 | 7  |
| 2. Приготовление пробы для анализа . . . . . | 10 |

#### Глава вторая

|   |    |
|---|----|
| 3. Определение воды . . . . .                               | 12 |
| А. Определение гигроскопической воды ( $H_2O^-$ ) . . . . . | 13 |
| Б. Определение связанной воды ( $H_2O^+$ ) . . . . .        | 14 |
| а) Метод Бруш—Пенфильда . . . . .                           | 14 |
| б) Прямой метод с поглотительными трубками . . . . .        | 17 |
| В. Определение потери от прокаливания . . . . .             | 19 |

#### Глава третья

|  |    |
|--|----|
| 4. Разложение силикатных пород . . . . .                 | 22 |
| А. Разложение силикатов кислотами . . . . .              | 22 |
| Б. Разложение силикатов посредством сплавления . . . . . | 26 |

#### Глава четвертая

|  |    |
|--|----|
| 5. Определение двуокиси кремния ( $SiO_2$ ) . . . . .                                      | 41 |
| А. Влияние некоторых элементов на определение $SiO_2$ . . . . .                            | 48 |
| Б. Определение $SiO_2$ в минералах и породах с высоким содержанием кремнекислоты . . . . . | 51 |

#### Глава пятая

|   |    |
|---|----|
| 6. Обработка раствора (после выделения кремнекислоты) сероводородом . . . . . | 53 |
|---|----|

|  |     |
|--|-----|
| 7. Осаждение элементов группы полоторных окислов . . . . .   | 54  |
| А. Осаждение аммиаком (без марганца) . . . . .   | 59  |
| Б. Осаждение пиридином . . . . .   | 65  |
| В. Осаждение бензоатом аммония . . . . .   | 70  |
| 8. Осаждение гидроокисей алюминия, железа и т. д. вместе с марганцем . . . . .                               | 71  |
| А. Осаждение аммиаком и персульфатом аммония . . . . .   | 72  |
| Б. Осаждение аммиаком и бромом . . . . .   | 73  |
| 9. Прокаливание осадка гидроокисей алюминия, железа, титана и т. д. . . . .                                  | 75  |
| 10. Определение остаточной кремнекислоты в осадке окислов алюминия, железа, титана и т. д. . . . .           | 77  |
| 11. Определение общего содержания железа в осадке окислов алюминия, железа, титана и т. д. . . . .           | 78  |
| А. Перманганатный метод определения железа ( $Fe_2O_3$ ) . . . . .   | 79  |
| а) Восстановление сероводородом . . . . .  | 79  |
| б) Восстановление двуххлористым оловом (метод Циммерман—Рейнгардта) . . . . .                                | 81  |
| Б. Бихроматный метод определения железа ( $Fe_2O_3$ ) . . . . .  | 86  |
| В. Колориметрический метод определения железа ( $Fe_2O_3$ ) . . . . .  | 90  |
| а) Метод определения железа с роданистым аммонием . . . . .  | 90  |
| б) Метод определения железа с сульфосалициловой кислотой . . . . .   | 93  |
| 12. Определение титана ( $TiO_2$ ) в осадке окислов алюминия, железа и т. д. . . . .                         | 95  |
| 13. Определение алюминия ( $Al_2O_3$ ) . . . . .   | 96  |
| 14. Анализ осадка окислов алюминия и т. д. с применением купферона и электролиза с ртутным катодом . . . . . | 97  |
| А. Осаждение купфероном . . . . .  | 99  |
| Б. Электролиз с ртутным катодом . . . . .  | 100 |

### Глава шестая

|  |     |
|--|-----|
| 15. Определение кальция и магния . . . . .   | 104 |
| А. Отделение марганца от кальция и магния сернистым аммонием . . . . .   | 104 |
| Б. Отделение марганца от кальция и магния посредством аммиака и брома . . . . .                                  | 105 |
| В. Отделение марганца от кальция и магния электролизом с ртутным катодом . . . . .                               | 106 |
| Г. Отделение марганца от кальция и магния осаждением сероводородом в присутствии гексаметилентетрамина . . . . . | 107 |
| Д. О разделении кальция и магния . . . . .   | 109 |
| Е. Определение кальция ( $CaO$ ) . . . . .   | 112 |
| а) Весовой метод определения кальция в виде $CaO$ . . . . .  | 112 |
| б) Определение малых количеств кальция в присутствии больших количеств магния . . . . .                          | 115 |

|   |     |
|---|-----|
| в) Объемный метод определения кальция (CaO) . . . . . | 116 |
| Ж. Определение стронция (SrO) . . . . .               | 117 |
| 3. Определение магния (MgO) . . . . .                 | 118 |
| а) Определение магния в виде пирофосфата . . . . .    | 119 |
| б) Определение магния в виде оксихинолята . . . . .   | 123 |

## Глава седьмая

|   |     |
|---|-----|
| 16. Определение титана (TiO <sub>2</sub> ) . . . . .                | 125 |
| А. Объемный метод определения титана . . . . .                      | 126 |
| Б. Колориметрический метод определения титана . . . . .             | 132 |
| 17. Определение циркония (ZrO <sub>2</sub> ) . . . . .              | 135 |
| А. Фосфатный метод . . . . .  | 136 |
| Б. Определение циркония при помощи фениларсоновой кислоты . . . . . | 138 |
| 18. Определение суммы редких земель (TR) . . . . .                  | 140 |

## Глава восьмая

|   |     |
|---|-----|
| 19. Определение бария (BaO) . . . . .   | 147 |
| 20. Определение из одной навески бария, циркония, хрома, общего содержания серы и суммы редких земель . . . . . | 150 |

## Глава девятая

|   |     |
|---|-----|
| 21. Определение общего содержания железа (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) из отдельной навески . . . . . | 153 |
| А. Ускоренный метод определения железа в стекольных песках . . . . .                                      | 154 |

## Глава десятая

|  |     |
|--|-----|
| 22. Определение марганца (MnO) . . . . .   | 157 |
| А. Колориметрические методы определения марганца . . . . .                               | 158 |
| а) Окисление марганца персульфатом аммония в присутствии AgNO <sub>3</sub> . . . . .     | 159 |
| б) Окисление марганца периодатом калия или натрия . . . . .                              | 161 |
| Б. Объемные методы определения марганца (MnO) . . . . .                                  | 161 |
| а) Персульфатно-арсенитный метод . . . . .   | 161 |
| б) Арсенитно-нитритный метод . . . . .   | 164 |
| в) Висмутатный метод . . . . .   | 166 |
| 23. Определение хрома (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .                        | 170 |
| А. Колориметрический метод определения хрома (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . . | 171 |
| Б. Объемный метод определения хрома (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) . . . . .          | 171 |
| 24. Определение марганца и хрома из одной навески . . . . .                              | 174 |

## Глава одиннадцатая

|  |     |
|--|-----|
| 25. Определение никеля (NiO) . . . . .   | 176 |
| 26. Определение кобальта (CoO) . . . . . | 179 |

## Глава двенадцатая

27. Определение меди ( $\text{CuO}$ ) . . . . . 184

## Глава тринадцатая

28. Определение ванадия ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) . . . . . 189  
 А. Колориметрический метод определения ванадия . . . . . 190  
 Б. Определение ванадия в присутствии хрома . . . . . 193

## Глава четырнадцатая

29. Определение фосфора ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) . . . . . 194  
 А. Определение фосфора в виде пирофосфата магния  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  . . 196  
 Б. Определение фосфора в виде  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$  (метод Мейнеке) . . 202  
 В. Объемный метод определения фосфора . . . . . 203

## Глава пятнадцатая

30. Определение закиси железа ( $\text{FeO}$ ) . . . . . 207  
 А. Метод с фтористоводородной кислотой . . . . . 207  
 Б. Метод разложения в запаянной трубке . . . . . 212

## Глава шестнадцатая

31. Определение щелочных металлов ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ) 214  
 А. Метод Лоуренса Смита (разложение силиката и получение хлоридов щелочных металлов) . . . . . 216  
 Б. Разложение силиката фтористоводородной и серной кислотами . . . . . 221  
 В. Определение калия в виде хлороплатината  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  . . . . . 224  
 Г. Определение калия по платине, выделенной из осадка  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  . . . . . 228  
 Д. Определение калия в виде перхлората  $\text{KClO}_4$  . . . . . 229  
 Е. Определение калия кобальтнитритным методом . . . . . 230  
 Ж. Определение лития ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) . . . . . 232  
 а) Метод Гуча (отделение лития амиловым спиртом) . . . . . 232  
 б) Отделение лития ацетоном . . . . . 234  
 З. Определение рубидия и цезия ( $\text{Rb}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_2\text{O}$ ) . . . . . 235

## Глава семнадцатая

32. Определение двуокиси углерода ( $\text{CO}_2$ ) . . . . . 238  
 А. Прямой метод определения  $\text{CO}_2$  . . . . . 239  
 Б. Косвенный метод определения  $\text{CO}_2$  . . . . . 244  
 33. Определение углерода (и водорода) . . . . . 246  
 А. Определение общего содержания углерода (и водорода) методом сжигания в токе воздуха (или кислорода) . . . . . 247  
 Б. Определение углерода органического вещества по методу Кюппа . . . . . 255

## Глава восемнадцатая

|   |     |
|---|-----|
| 34. Определение хлора . . . . .                                     | 255 |
| 35. Определение фтора . . . . .                                     | 257 |
| А. Метод Берцелиуса . . . . .                                       | 258 |
| Б. Определение кремнекислоты в присутствии фтора . . . . .          | 261 |
| В. Объемный метод определения фтора по Вилларду и Винтеру . . . . . | 263 |

## Глава девятнадцатая

|  |     |
|--|-----|
| 36. Определение серы . . . . .                           | 266 |
| А. Осаждение сульфат-ионов хлористым барием . . . . .    | 267 |
| Б. Определение общего содержания серы . . . . .          | 272 |
| а) Метод Фрезениуса . . . . .                            | 273 |
| б) Метод спекания со смесью соды и окиси цинка . . . . . | 276 |
| в) Метод Лунге . . . . .                                 | 277 |
| г) Метод Аллена и Бишофа . . . . .                       | 278 |
| В. Определение сульфатной серы . . . . .                 | 279 |
| Г. Определение свободной (самородной) серы . . . . .     | 279 |
| а) Метод экстрагирования серы сероуглеродом . . . . .    | 279 |
| б) Сульфитный метод . . . . .                            | 280 |

## Глава двадцатая

|   |     |
|---|-----|
| 37. Определение «растворимой кремнекислоты» . . . . . | 281 |
|---|-----|

## Часть вторая

## Анализ карбонатных горных пород

|   |     |
|---|-----|
| 1. Качественное определение характера карбонатных пород . . . . .   | 288 |
| 2. Методы разложения породы . . . . .                               | 290 |
| 3. Определение кремнекислоты . . . . .                              | 292 |
| 4. Определение суммы окислов алюминия, железа, титана и пр. . . . . | 293 |
| 5. Определение железа, титана и алюминия . . . . .                  | 294 |
| 6. Определение кальция (CaO) . . . . .                              | 295 |
| 7. Определение магния (MgO) . . . . .                               | 296 |
| 8. Ускоренное определение CaO и MgO . . . . .                       | 296 |
| 9. Определение стронция и бария (SrO и BaO) . . . . .               | 297 |
| 10. Определение щелочных металлов . . . . .                         | 297 |
| 11. Определение марганца (MnO) . . . . .                            | 298 |
| 12. Определение закиси железа . . . . .                             | 298 |
| 13. Определение серы . . . . .                                      | 300 |
| 14. Определение фосфора . . . . .                                   | 302 |
| 15. Определение хлора . . . . .                                     | 302 |
| 16. Определение двуокиси углерода (CO <sub>2</sub> ) . . . . .      | 303 |

|   |     |
|---|-----|
| 17. Определение воды . . . . .                              | 303 |
| А. Определение гигроскопической воды ( $H_2O^-$ ) . . . . . | 303 |
| Б. Определение связанной воды ( $H_2O^+$ ) . . . . .        | 304 |
| 18. Определение потери от прокаливания . . . . .            | 305 |
| 19. Определение нерастворимого остатка . . . . .            | 307 |

### Приложения

|  |         |
|--|---------|
| 1. Определение удельного веса . . . . .                                  | 313     |
| 2. Правила пользования платиновой посудой . . . . .                      | 314     |
| 3. Общие сведения по колориметрическому методу анализа . . . . .         | 317     |
| 4. Удельные веса и концентрации кислот и аммиака . . . . .               | 323     |
| 6. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева . . . . . | 324—325 |
| 5. Атомные веса (1950 г.) . . . . .                                      | 326     |

*Печатается по постановлению  
Редакционно-издательского совета  
Академии Наук СССР*

\*

Редактор издательства *М. С. Бурмистрова*  
Технический редактор *А. А. Киселева*  
Корректор *Е. А. Васильева*  
Переплет художника *Л. С. Эрмана*

\*

РИСО АН СССР № 4350. Т 03824. Издат. № 2999  
Тип. заказ № 980. Подп. к печ. 22/V 1951 г.  
Формат бум. 60×92<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Печ. л. 21. Бум. л. 10,5.  
Уч -издат. 19,75. Тираж 5000.  
Цена в переплете 19 р.

2-я тип. Издательства Академии Наук СССР  
Москва, Шубинский пер., д. 10

8973