

МЕТОДЫ  
ХИМИЧЕСКОГО  
АНАЛИЗА  
ГОРНЫХ  
ПОРОД



ИЗДАТЕЛЬСТВО · НАУКА ·

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ  
РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,  
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ  
И ГЕОХИМИИ

552.081546 + 549.08

+

МЕТОДЫ  
ХИМИЧЕСКОГО  
АНАЛИЗА  
ГОРНЫХ ПОРОД  
И МИНЕРАЛОВ

475



---

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
«НАУКА»

МОСКВА 1973



**Методы химического анализа горных пород  
и минералов. М., «Наука», 1973.**

Сборник содержит статьи, касающиеся методов определения ниобия, тантала, платиновых металлов, кобальта, молибдена и др., а также посвященные описанию хода анализа сложных минералов.

Ответственный редактор

доктор геол.-мин. наук профессор

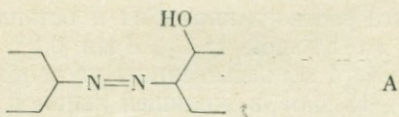
**И. Д. БОРНЕМАН-СТАРЫНКЕВИЧ**

# ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ, РОДИЯ, ИРИДИЯ С НОВЫМ РЕАГЕНТОМ «СУЛЬФ-Р-АЗО»

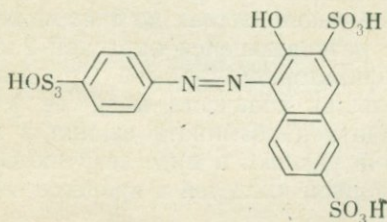
В. И. КУЗНЕЦОВ, Г. А. АРАПОВА

Непосредственный фотометрический метод определения малых количеств кобальта в присутствии платиновых металлов палладия и родия не известен. В специальных руководствах и сборниках по анализу благородных металлов (Гинзбург и др., 1965; Звягинцев, 1945; Анализ благородных металлов, 1959; Общие вопросы химии и анализа благородных металлов, 1967) относящиеся к этому сведения отсутствуют. Такие общеизвестные реагенты, как, например, нитрозо-Р-соль и другие о-нитрозофенолы, для этого непригодны, поэтому иногда для определения кобальта в присутствии благородных металлов рекомендуют методы со сложной химической подготовкой. Например, кобальт вначале выделяют в виде кобальт-нитрита калия (Фалеев, 1939). Но такой прием выделяет кобальт не полно, и он непригоден для количеств кобальта, меньших 0,4 мг (Бабкин, 1954). Таким образом, быстрые фотометрические методы, пригодные для непосредственного определения кобальта на фоне палладия и родия, до настоящего времени не были известны.

Авторы нашли, что такие фотометрические определения кобальта возможны при употреблении органических реагентов, имеющих функциональную группировку следующего строения:



В качестве конкретных представителей реагентов этой группы может быть назван, например, реагент строения:



(бензол-4-сульфоокислота-(1-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфоокислота, натриевая соль), который авторы для краткости рекомендуют называть «Сульф-Р-азо», или его ближайшие аналоги, содержащие вместо остатков Р-кислот остатки Г-кислоты или кислоты Шеффера.

Цветные реакции кобальта с новым реагентом высоко избирательны. При работе по приводимому ниже способу «Сульф-Р-азо» (растворы которого оранжевые) вначале дает цветные реакции только с  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (фиолетово-красные окраски) и с  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ru}^{\text{III}}$  (красно-бурые окраски). После подкисления комплексы  $\text{Ni}$  (и несколько труднее  $\text{Cu}$ ),  $\text{Ru}$  разрушаются, а комплекс  $\text{Co}$  сохраняется. Следующие элементы не создают помех при определении кобальта, присутствуя в количествах, в 50—1000 и более раз превышающих количества кобальта:  $\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{As}^{\text{V}}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Ir}^{\text{III}}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II, IV}}$ ,  $\text{Rh}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Se}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Te}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{TR}$ ,  $\text{U}^{\text{VI}}$ ,  $\text{U}^{\text{V}}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Zr}$ .

Способ применения новых реагентов поясним примерами.

**Пример 1.** Определение кобальта в чистых растворах. К 25 мл анализируемого раствора (5—50 мкг  $\text{Co}$ ) с кислотностью не более 0,02 М по  $\text{HCl}$  прибавляют 0,2 мл 5%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 10 мл раствора реагента (смесь 30 мл 0,2%-ного водного раствора «Сульф-Р-азо, 30 мл 20%-ного водного раствора пиридина и 4 мл насыщенного раствора буры), рН смеси должно быть не менее 7—8. Раствор нагревают в кипящей водяной бане в течение 10—15 мин. Охлаждают, прибавляют 7 мл 2 М  $\text{HCl}$ , доводят в мерной колбе водой до 50 мл и фотометрируют в 10 или 50 мм кювете при  $\lambda = 560 \text{ нм}$  против холостого опыта.

**Пример 2.** Определение кобальта в присутствии палладия и родия. К 25 мл анализируемого раствора (5—50 мкг  $\text{Co}$ ) с кислотностью не больше 0,02 М по  $\text{HCl}$ , который может содержать до 5 мкг палладия и 2 мкг родия, прибавляют 3 мл 20%-ного раствора пиридина и оставляют на 3—5 мин. Затем вводят 0,2 мл 5%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 3 мл 0,2%-ного водного раствора «Сульф-Р-азо», 4 мл насыщенного раствора буры и нагревают в течение 10—15 мин в кипящей водяной бане. Охлаждают, доводят водой до 50 мл и фотометрируют в 10 или 50 мм кювете при  $\lambda = 560 \text{ нм}$  против холостого опыта.

При таком способе работы не мешают:  $\text{Ni} \leq 100 \text{ мкг}$ ,  $\text{Ru} \leq 100 \text{ мкг}$ ,  $\text{Cu} \leq 50 \text{ мкг}$ . Если никель присутствует в больших количествах, то его влияние в количествах до 5 мкг можно устранить, добавляя к раствору с развивающейся окраской 2 М  $\text{HCl}$  до рН 5 (по универсальной индикаторной бумаге). При наличии в анализируемом растворе больших количеств меди ее удаляют экстракцией раствором диэтилдитиокарбамината свинца в хлороформе.

Осмий и рутений удаляют в виде летучих  $\text{OsO}_4$  и  $\text{RuO}_4$  при выдмливании и с хлорной кислотой в процессе подготовки растворов к анализу.

## Определение кобальта в присутствии палладия, платины, иридия, родия

Со, мкг	Взято		Найдено Со, мкг	Взято			Найдено Со, мкг
	прочие элементы, мг	соотноше- ние Со: про- чие эле- менты		Со, мкг	прочие элементы, мг	соотноше- ние Со: про- чие эле- менты	
10	1 Pd	1:100	11	10	5 Ir	1:500	12,10
10	1 Pt	1:100	9	10	5 Rh*	1:500	
10	1 Ir	1:100	11	20	5 Pd	1:250	24
10	1 Rh	1:100	10,8	20	5 Pt	1:250	17
10	5 Pd	1:500	11	20	5 Ir	1:250	20
10	5 Pt	1:500	8	20	2 Rh	1:100	19

\* Определить нельзя, образуется осадок.

Достигаемая точность определения кобальта в присутствии палладия, платины, иридия и родия иллюстрируется примерами, приведенными в таблице.

### ВЫВОДЫ

Предложен фотометрический метод определения кобальта в присутствии палладия, родия, иридия, платины, позволяющий определять кобальт без отделения этих благородных металлов. В качестве реагентов используют азосоединения, содержащие группировку А, например, реагент «Сульф-Р-азо» (бензол-4-сульфокислота-(1-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота, Na-соль), и работают с применением пиридина.

### Литература

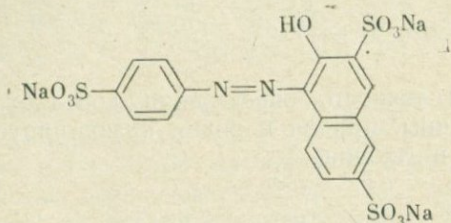
- Анализ благородных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1959.  
*Бабкин М. П.* Открытие Со и Ni в одной пробе при растворении их сульфидов.— Сообщ. о научн. работах членов Всес. хим. об-ва, 1954, 2, 46.  
*Гинзбург С. И., Гладышевская К. А., Езерская Н. А. и др.* Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. М., изд-во «Наука», 1965.  
*Звягинцев О. Е.* Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы. М., Металлургиздат, 1945.  
 Общие вопросы химии и анализа благородных металлов. Мин-во цветн. металлургии. Центр. н.-и. ин-т информ. и техн. экон. исслед. цветн. металлургии. М., 1967.  
*Фалеев П. В.* Методика определения малых количеств кобальта в присутствии больших количеств железа.— Заводск. лабор., 1939, 8, 381.

# СИНТЕЗ РЕАГЕНТА «СУЛЬФ-Р-АЗО», ПРИМЕНЯЕМОГО ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

В. И. КУЗНЕЦОВ, Г. А. АРАПОВА

Недавно описанный новый реагент «Сульф-Р-азо», рекомендуемый для фотометрического определения кобальта, во многих случаях равноценен широко применяемому реагенту нитрозо-Р-соль и превосходит последний при определении кобальта в присутствии благородных металлов (Кузнецов, Арапова, 1970, 1971).

«Сульф-Р-азо» является простым моноазосоединением:



Бензол-4-сульфокислота-(1-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота, тринатриевая соль известен уже давно (Ruggli, Fischli, 1924).

Здесь рассмотрен улучшенный, несколько видоизмененный метод синтеза. Описание составлено так, чтобы можно было выполнить синтез нового реагента, пока еще не выпускаемого промышленностью.

«Сульф-Р-азо» синтезируется обычным азосочетанием диазотированной сульфаниловой кислоты с Р-солью (2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота, динатриевая соль). Сульфаниловая кислота диазотируется по обратному способу (Фирц-Давид, 1957).

Очистка исходных продуктов. Нет необходимости применять высокочистые реактивы. Лед намораживают в холодильнике или берут чистый природный. Применяют продажный реактивный препарат сульфаниловой кислоты. Если отсутствует препарат Р-соли реактивной чистоты, используют технический продукт, например, Дербеневского анилино-красочного завода (Москва), который предварительно перекристаллизовывают из горячей воды, слегка подкисленной соляной кислотой.

Выполнение синтеза. Вначале готовят растворы: а) 3,50 г  $\text{NaNO}_2$  в 25 мл воды; б) 18 г Р-соли в 400 мл воды (в литровом стакане); в) навеска 30 г безв.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

В 500 мл стакане растворяют 8,65 г сульфаниловой кислоты (0,05 моль) и 2,8 г безв.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в 100 мл воды и при помощи индикаторной бумажки убеждаются в наличии слабощелочной реакции

раствора. Если нужно, добавляют еще немного соли. Прибавляют ~ 100 г измельченного льда, раствор нитрита натрия (а) и при энергичном размешивании быстро, в течение нескольких секунд,вливают 20 мл соляной кислоты уд. в. 1,12. Смесь на мгновение желтеет, затем обесцвечивается и вскоре несколько загустевает от образовавшейся белой суспензии диазосульфаниловой кислоты.

Образовавшуюся суспензию вместе с нерастворившимся льдом вливают струйкой при хорошем перемешивании в раствор Р-соли (б), к которому непосредственно перед этим добавляют навеску соды (в).

Смесь моментально становится ярко-красной, и вскоре образуется густая темно-красная суспензия. Образование ярко-красных мест в темно-красной массе указывает на недостаточное перемешивание. Если вспенивание слишком сильное, прибавление диазония приостанавливают, продолжая перемешивание до тех пор, пока пена не осядет.

Образовавшуюся густую темно-красную массу хорошо размешивают в течение 20 мин, после чего оставляют на 1—2 час. Далее тонкой струйкой прибавляют соляную кислоту уд. в. 1,12 до перехода темно-красной массы в ярко-красную и возникновения резкокислой реакции по бумажке Конго. Кислоту прибавляют с такой скоростью, чтобы вспенивание было не слишком сильным. Эту часть синтеза полезно проводить под тягой.

Ярко-красный продукт — реагент «Сульф-Р-азо» оставляют на 1—2 час или на ночь и далее отфильтровывают через воронку Бюхнера при отсасывании водоструйным насосом. Стакан смывают фильтром. Осадок хорошо отжимают и отсасывают. Отжатый продукт промывают 10 мл воды, снова отжимают и отсасывают.

При употреблении чистой, перекристаллизованной Р-соли полученный реагент можно применять без очистки. Сушат на столе. Вес воздушно-сухого продукта 20—22 г.

Очистка реагента. Если предпочитают выполнить очистку, то промытый и отжатый продукт без подсушивания снимают с воронки в 200 мл стакан, добавляют 100 мл воды, которыми смывают воронку, нагревают до растворения, фильтруют через воронку с обогревом и добавляют 50 мл спирта. Оставляют на ночь. Далее фильтруют, отжимают, отсасывают и промывают два раза по 10 мл разведенным спиртом (1 : 1). Ярко-красный продукт сушат на столе. Выход воздушно-сухого продукта 18 г.

Свойства реагента «Сульф-Р-азо». Для анализа продукт был перекристаллизован из воды еще раз. Найдено Na : 12,12%, 12,20%. Вычислено Na для  $C_{16}H_{15}O_{15}S_3N_2Na_3$  : 12,46%. Натрий определяли весовым методом в виде  $Na_2SO_4$  и методом пламенной фотометрии.

«Сульф-Р-азо» — реагент темно-красного цвета. Гигроскопичен, хорошо растворим в воде. Водные разбавленные растворы имеют желто-оранжевый цвет, концентрированные — красно-оранжевый. Максимум поглощения его растворов лежит при 500 мкм. Реагент растворим в концентрированной серной кислоте с оранжево-

красным окрашиванием. Не растворяется в толуоле, бензоле, этиловом спирте, сухом ацетоне, этиловом эфире. Прибавление пиридина к водному раствору реагента не изменяет окраски. При подщелачивании водного раствора едким натром окраска переходит из желто-оранжевой в красно-коричневую.

«Сульф-Р-азо» с Со в пиридиновой среде образует комплекс, интенсивно окрашенный в фиолетово-красный цвет. Эта реакция далее была использована для фотометрического определения микрограммовых количеств кобальта.

Описание синтеза препарата «Сульф-Р-азо» дано подробно, поэтому его может выполнить химик, не владеющий навыками органического синтеза.

#### Литература

Кузнецов В. И., Арапова Г. А. Способ фотометрического определения кобальта на фоне платиновых металлов. Автор. свид. № 278197, 3.II.1969 г. Бюлл. № 25, 5.VIII.1970.

Кузнецов В. И., Арапова Г. А. Фотометрическое определение кобальта в сульфидных минералах с реагентом «Сульф-Р-азо». — В кн. «Методы химического анализа горных пород и минералов». М., изд-во «Наука», 1971.

Фириц-Давид Г. Э. Основные процессы синтеза красителей. ИЛ, 1957.

Beilsteins Hand. d. org. Chem., Bd. 16 (2. Erg), 140.

Ruggli, Fischli. Helv. Chim. Acta, 1924, 7, 498.

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ С ПОМОЩЬЮ РОДАНИН-(5-АЗО-2)-4-ХЛОР-6-СУЛЬФОФЕНОЛА

Н. Н. БАСАРГИН, Ю. Г. РОЗОВСКИЙ, В. А. СЫЧКОВА,  
Н. Н. НИКОЛЬСКАЯ, З. А. ЕЖКОВА

Для фотометрического определения палладия за последнее время предложены гетероциклические азосоединения на основе 2-аминотиазола и различных азосоставляющих, содержащих окси- и аминогруппу в орто-положении к азогруппе (Бусев и др., 1968<sub>1,2</sub>).

Интерес аналитиков к таким реагентам обусловлен их высокой избирательностью. Среди реагентов, имеющих в молекуле несколько гетероатомов, в том числе и серу, были найдены и введены в аналитическую практику ценные реагенты на палладий и платину (Бусев и др., 1969). Однако повышение чувствительности реакций подобных реагентов представляет в настоящее время актуальную задачу.

Ранее одним из авторов были синтезированы некоторые соединения на основе роданина и тиороданина (Саввин, Розовский и др., 1971). Предварительные их исследования показали, что два соединения дают цветные реакции с палладием.

Таблица 1

Основные спектрофотометрические характеристики  
реагентов на палладий

Реагент	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$		$\lambda_{\text{opt}}, \text{нм}$	$\epsilon, \text{л} \cdot 10^{-3}$
	RH	RPd		
Роданин-(5-азо-2)-4-хлор-6-сульфофенол (реагент 1)	430	460	530	120
Тиороданин-(5-азо-2)-4-хлор-6-сульфофенол	490	580	600	27
Роданин-(5-азо-2)-4-нитро-6-сульфофенол	430	460	520	82
Тиороданин-(5-азо-2)-4-нитро-6-сульфофенол	480	580	580	15
Роданин-(5-азо-2)-4,6-дисульфифенол	430	460	500	20
Тиороданин-(5-азо-2)-4,6-дисульфифенол	500	570	580	15
Роданин-(5-азо-2)-4-сульфофенол	440	470	500	32
Тиороданин-(5-азо-2)-4-сульфофенол	450	570	570	17
Роданин-(5-азо-2)-фенол	440	480	530	41
Роданин-(5-азо-2)-4,6-динитрофенол	430	460	500	12
Тиороданин-(5-азо-1)-3,5-дисульфо-8-нафтол	520	610	640	32

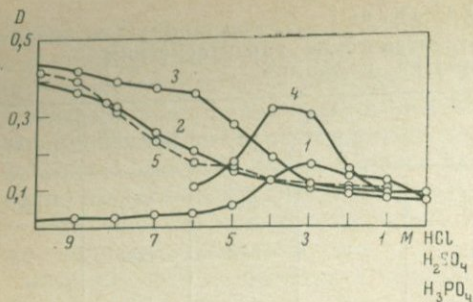
В настоящей статье приведены результаты детального изучения аналитических свойств упомянутых двух соединений и ряда новых, полученных на основе роданина и тиороданина. Это позволило вскрыть особо ценные их аналитические свойства: высокую чувствительность и избирательность реакций с палладием.

Изученные соединения и их спектрофотометрические характеристики реакций с палладием представлены в табл. 1. Как видно из полученных данных, реагент 1 (родазол-ХС) дает высокочувствительную реакцию, молярный коэффициент погашения составляет  $120 \cdot 10^3$ . В литературе и в аналитической практике до настоящего времени не было подобных реакций на палладий (Бимиш, 1969).

Учет состояния платиновых элементов в растворе и их склонность к образованию прочных хлоридных комплексов позволили установить оптимальные условия проведения реакции. Оказалось, что сильное влияние оказывает природа и концентрация минеральной кислоты (фиг. 1); оптимальной средой является смесь из 9 М по  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 0,5 М по  $\text{HCl}$ .

Влияние времени. Было замечено, что развитие окраски в указанной среде проходит во времени. Реакция полностью заканчивается за 60 мин при комнатной температуре. При нагревании растворов понижается чувствительность реагента.

Концентрация реагента оказывает существенное влияние на оптическую плотность комплекса. Оптимальн 50-кратный избыток реагента в среде 9 М по  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 0,5 М по  $\text{HCl}$ . Применение водно-



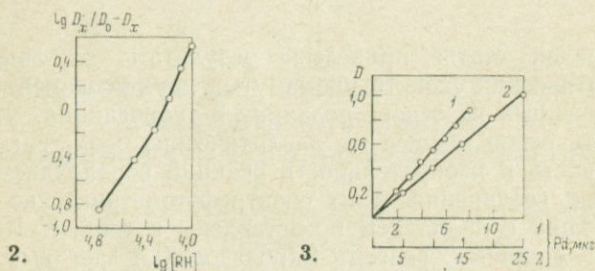
Фиг. 1. Зависимость оптической плотности комплекса Pd с роданин-(5-азо-2)-4-хлор-6-сульфофенолом от природы и концентрации кислот

1 — HCl; 2 — H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 3 — H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + const 0,5 M HCl; 4 — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 5 — H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + const 1,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
 [Pd] = 3,76 · 10<sup>-6</sup> M; [RH] = 2,5 · 10<sup>-4</sup> M

органических растворов реагента уменьшает чувствительность реакции.

Для установления состава комплекса был использован метод сдвига равновесия (фиг. 2). Соотношение Pd : RH зависит от концентрации реагента, при недостатке которого состав комплекса 1 : 1, при более чем 20-кратном избытке — 1 : 2.

Растворы комплекса палладия с реагентом 1 подчиняются закону Бера в широком интервале концентрации. На фиг. 3 представлены калибровочные кривые для фотометрического определения палладия.



2.

3.

Фиг. 2. Определение состава комплексного соединения методом сдвига равновесия [Pd] = 3,76 · 10<sup>-6</sup> M

Фиг. 3. Калибровочные графики спектрофотометрического определения палладия реагентом роданин-(5-азо-2)-4-хлор-6-сульфофенолом

1 — объем 10 мл,  $l = 10$  мм, [RH] = 0,5 · 10<sup>-4</sup> M; 2 — объем 25 мл,  $l = 10$  мм, [RH] = 2,5 · 10<sup>-4</sup> M, СФ-4А, 530 нм, измерено против раствора реагента

Избирательность реакции. Изучение влияния посторонних ионов указывает на относительно высокую избирательность реагента 1. В условиях определения 10 мкг палладия найдены допустимые весовые соотношения катионов, вызывающие ошибку  $\pm 5$  отн. %: Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ni, VO<sup>2+</sup>, Zn, Sn<sup>2+</sup> — 1000; Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Rh, Nb — 100; Cr<sup>3+</sup> — 200; Mo (VI) — 400; Cu, Th, Zr — 10; Au, Pt, Ru — 1; анионы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> — 1000; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < 10; F<sup>-</sup> — 100;

EDTA, аскорбиновая, лимонная кислоты — 1000; щавелевая и сульфосалициловая кислоты — 100.

Сравнивая цветные реакции азозамещенных роданина и тиороданина, можно видеть, что реагенты на основе роданина более чувствительны к палладию. Природа и положение заместителей в бензольном ядре реагентов на основе роданина, в свою очередь, оказывают влияние на чувствительность реакции. Так, увеличению чувствительности реакции способствует введение заместителей в *o*- и *p*-положение по отношению к фенольному гидроксилу (см. табл. 1). В рассматриваемом случае атомы хлора и нитрогруппа в *p*-положении резко увеличивают чувствительность реакции. Реагенты с двумя сульфо- и нитрогруппами несколько уменьшают контрастность и чувствительность реакции.

Для выяснения роли окси-группы в *o*-положении к азогруппе были синтезированы реагенты, не имеющие OH-группы в *o*-положении, но имеющие заместители H, COOH, AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> в этом положении. С ионами палладия эти реагенты не дают цветных реакций.

Таким образом, для палладия в качестве реагентов на основе роданина интерес представляют соединения с оксигруппой в *o*-положении к азогруппе. Подобная зависимость описана в литературе для палладия (Бусев и др., 1968<sub>1,2</sub>) и других элементов (Басаргин и др., 1969).

В результате исследования был разработан спектрофотометрический метод определения палладия с реагентом роданин-(5-азо-2)-4-хлор-6-сульфофенолом в рудах после хроматографического разделения платиновых металлов.

Аликвотную часть выделенной суммы платиновых элементов (Варшал и др., 1970) наносят на хроматографическую ленту. После разделения элементов и проявления хроматограммы палладий определяют с роданин-(5-азо-2)-4-хлор-6-сульфофенолом (Басаргин и др., 1971, 1972) в среде 9 М по H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и 0,5 М по HCl. Для этого зону Pd помещают в кварцевый тигель № 3, озольют и сжигают в муфельной печи при  $t = 600^\circ$ . Несгоревшие частицы углерода разлагают обработкой осадка в тигле 1—2 каплями концентрированной HNO<sub>3</sub>. Далее удаляют кислоту упариванием на плитке и повторным 20-минутным прокаливанием в муфельной печи при  $t = 600^\circ$ . Образовавшуюся при прокаливании окись палладия обрабатывают одной-двумя каплями 85%-ной муравьиной кислоты для восстановления палладия до металла. Затем обрабатывают осадок царской водкой на водяной бане с последующим 3—4-кратным выпариванием с концентрированной HCl для перевода палладия в хлориды. Потом в тигли вводят 5 мл смеси. Для приготовления смеси в колбу объемом 200 мл вводят 126 мл 16 М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 8 мл концентрированной HCl, 46 мл воды и 20 мл 0,1%-ного водного раствора роданин-(5-азо-2)-4-хлор-6-сульфофенола. Выдерживают в течение 20 мин и переносят раствор, окрашенный в оранжевый цвет, в колбу объемом 25 мл. Операцию повторяют несколько раз для количественного перевода всего палладия в растворимый

Таблица 2

## Сравнительные результаты определения палладия

№ обр.	Найдено Pd, мкг					
	с роданин-(5-азо-2)-4-хлор-6-сульфо- фенолом			с нитросульфифенолом М		
142		7,8		6,2	6,0	
244		16,0		13,0	14,8	15,8
211	21,0	19,5	21,5	16,6	18,0	16
246		25,5		24,4		
260	15,6	14,4	14,6 15,6	13,9	14,4	13,6
261	15,2	14,8	15,0	16,8	16,0	17,1
250		18		17,6	19,0	16,3
238	9,4	9,6		8,5	8,6	
249	12,8	13,6	13,5	16,8	16,5	
247	15,0	16,4	15	13,6	13,0	16,6
267	10,0	8,95		9,0	8,70	
269	12,8	12,8		13,0	14,0	
270	18,4	19,5		19,3	19,5	19,5
271	32,0	30		32,2	32,5	

комплекс. Доводят объем смесью до метки и фотометрируют через 1 час в кювете длиной поглощающего слоя 10 мм на спектрофотометре СФ-4А при 530 нм по отношению к раствору смеси.

Калибровочные графики строят по стандартному раствору палладия, полученному после сухого сжигания эталонных зон Pd. При содержании палладия в аликвоте 1—5 мкг конечный объем фотометрируемого раствора должен быть 5 мл. При определении больших количеств палладия объем фотометрируемого раствора составляет 25 мл.

Результаты определения палладия в некоторых природных объектах сопоставлены с данными фотометрического определения с сульфонитрофенолом М (табл. 2).

## Литература

- Басаргин Н. Н., Розовский Ю. Г., Мерзлякова А. Н. Новые гетероциклические азосоединения как фотометрические реагенты на платину.— Заводск. лабор., 1972, 38, № 3.
- Басаргин Н. Н., Яковлев П. Я., Занина И. А. О связи между кислотно-основными свойствами О,о'-диоксиазосоединений и аналитическими свойствами их комплексов с ванадием (IV).— Ж. анал. хим., 1969, 24, вып. 6.
- Басаргин Н. Н., Розовский Ю. Г., Никольская Н. И., Сычкова В. А., Ежкова З. А., Мерзлякова А. Н. Фотометрическое определение платины (II) с применением роданин-(5-азо-2)-4-хлор-6-сульфофенола.— Изв. АН СССР, серия хим., 1971, 10.
- Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Ч. 2. Изд-во «Мир», 1969.
- Бусев А. И., Евсиков В. В., Хромова Ф. А. Экстракционно-фотометрическое опре-

- деление платины с помощью фенилзамещенных дитиолтионов.— Вестн. МГУ, серия хим., 1969, № 1.
- Бусев А. И., Иванов В. М., Крысина Л. С.* Тиазольные азосоединения в неорганическом анализе (обзор).— В кн. «Современное состояние методов анализа материалов». Металлургиздат, 1968г.
- Бусев А. И., Иванов В. М., Крысина Л. С.* Экстракционно-фотометрическое определение палладия с помощью 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтола.— Вестн. МГУ, серия хим., 1968<sub>2</sub>, № 1.
- Бусев А. И., Иванов В. М., Крысина Л. С.* Спектрофотометрическое исследование 4-(2-тиазолилазо)-резорцина и 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтола.— Вестн. МГУ, серия хим., 1968<sub>3</sub>, № 3.
- Бусев А. И., Иванов В. М., Эль Дбик Усама.* Спектрофотометрическое исследование 5-(2-тиазолилазо)-2,6-диаминопиридина.— Вестн. МГУ, серия хим., 1968, № 5.
- Варшал Г. М., Сычкова В. А., Шулик Л. Ю., Порописцова Р. Ф., Никольская Н. Н.* Применение метода распределительной хроматографии на бумаге для анализа смесей субмикрочастиц благородных металлов.— Ж. анал. хим., 1970, 25, вып. 12.
- Иванов В. М., Бусев А. И., Эль Дбик Усама.* Спектрофотометрическое исследование 5-(2-тиазолилазо)-2,6-диоксипиридина.— Вестн. МГУ, серия хим., 1968, № 4.
- Иванов В. М., Бусев А. И., Эль Дбик Усама.* 5-(2-тиазолилазо)-2,6-диаминопиридин как реагент для экстракционно-фотометрического определения палладия.— Вестн. МГУ, серия хим., 1969, № 2.
- Саввин С. Б., Розовский Ю. Г., Лихонина Е. А.* Методы электрофоретического и хроматографического анализа азосоединений. Сообщение 3. Синтез и анализ азосоединений на основе гетероциклических компонентов.— Ж. анал. хим., 1971, 26, вып. 1.

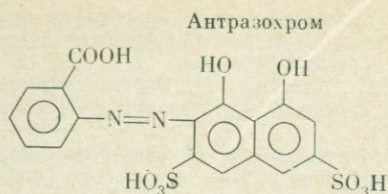
## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МИКРОМЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Н. Н. БАСАРГИН, Р. Л. ТЕЛЕШОВА

При определении больших содержаний алюминия применяют весовой и объемный методы с 8-оксихинолином. Они длительны, трудоемки и требуют предварительного отделения многих элементов.

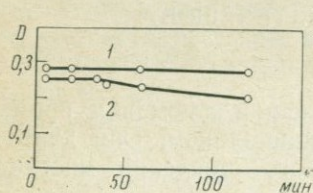
Для определения малых количеств алюминия предложено большое число реагентов, таких, как алюминон, стильбазо, хромоксан чисто синий В, арсеназо, хромазуол S, пирокатехиновый фиолетовый, ксиленовый оранжевый и некоторые другие (Тихонов, 1971). Однако их недостатком является необходимость нагревания растворов и выдерживание длительное время перед фотометрированием. В настоящей статье рассматривается возможность применения нового реагента на алюминий — антразохрома. Окраска его комплекса с алюминием развивается быстро, без нагревания. Спектрофотометрические характеристики реагента и его комплекса, избирательность реакции изучались ранее (Кафарова и др., 1969). С применением антразохрома разработан фотометрический метод определения

алюминия в сталях (Ахмедли и др., 1972):



Антразохром образует с алюминием комплекс красно-фиолетового цвета. Максимум поглощения реагента лежит при 530 нм, а комплекса — при 590 нм. Реакция проводится в слабокислой среде, рН 4,8—4,9. Молярный коэффициент погашения  $2,9 \cdot 10^4$ . Полное развитие окраски происходит за 3 мин при комнатной температуре, по этому свойству новый реагент выгодно отличается от всех известных реагентов на алюминий, например, от широко применяемого в практике реагента алюминона, окраска которого в комплексе с алюминием развивается в течение 4 час. Как показывают данные по избирательности реакции, новый реагент обладает относительно высокой избирательностью, большей, чем у многих реагентов, в том числе алюминона. «Определению алюминия не мешают  $Pb^{2+}$  (1 : 50 000);  $Zn^{2+}$  (1 : 21 000);  $Co$  (II) (1 : 3000);  $Mn$  (II) (1 : 2800);  $Ni^{2+}$  (1 : 1400);  $Cr$  (III) (1 : 500);  $Sn$  (II) (1 : 90);  $Bi^{3+}$ ,  $Te$  (III) (1 : 50);  $Cr$  (VI) (1 : 30);  $V$  (V) (1 : 7);  $In$  (1 : 3);  $Ga^{3+}$ ,  $Ti$  (IV) (1 : 2);  $Fe$  (III) (1 : 1,5);  $W$  (VI),  $Mo$  (VI) (1 : 1);  $NO_3^-$  (1 : 15 000);  $PO_4^{3-}$  (1 : 20); ионы  $SO_4^{2-}$  занижают оптическую плотность растворов (Кафарова и др., 1969).

Оптическая плотность в стандартных растворах устойчива



Фиг. 1 Влияние времени на оптическую плотность растворов  
 1 — стандартный раствор  $Al_2O_3 = 1 \cdot 10^{-5}$  М, 25 мл антразохрома = 0,1%-ный водный раствор;  
 2 — раствор стандартного образца  $Al_2O_3 = 0,9 \cdot 10^{-5}$  М, 25 мл антразохрома — 0,1%-водный раствор]

продолжительное время, а в растворах стандартных образцов начинает уменьшаться через 35 мин (фиг. 1). Поэтому определение алюминия более чем в 10 пробах проводить одновременно не рекомендуется.

Реактивы: фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор.

Соляная кислота, уд. в. 1,12.

Серная кислота, концентрированная.

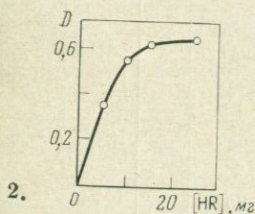
Аскорбиновая кислота, 1,5%-ный раствор, свежеприготовленный.

Аммиак разбавленный (1 : 20).

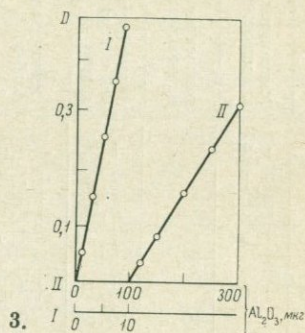
Метил-оранж, 0,1%-ный водный раствор.  
 Антразохром, 0,1%-ный водный раствор.  
 Буферный раствор с рН 4,8—4,9 (400 мл 5%-ного раствора уро-  
 тропина + 800 мл 0,1 н. раствора HCl).

### ХОД АНАЛИЗА

Навеску <sup>1</sup> 10—20 мг помещают в платиновую чашку, смачивают несколькими каплями воды, двумя каплями концентрированной серной кислоты <sup>2</sup> и затем приливают 1—2 мл HF. Чашку нагревают на водяной бане до удаления фтористоводородной кислоты, а затем добавляют 2—3 мл дистиллированной воды и нагревают на электрической плитке до выделения паров серного ангидрида. Для более полного удаления следов фтора обработку водой и выпаривание повторяют трижды. Далее в охлажденную чашку добавляют 1 мл соляной концентрированной кислоты, 10 мл воды и содержимое чашки переносят в мерную колбу емкостью 100 мл.



2.



3.

Фиг. 2. Влияние количества реагента на образование комплекса с алюминием

Фиг. 3. Калибровочные графики для фотометрического определения антразохромом  
 I — абсолютный график в интервале 0,1—10 мкг  $Al_2O_3$ ; II — дифференциальный график  
 в интервале 100—250 мкг  $Al_2O_3$

Определение алюминия в интервале содержания 0,1—10%. В мерные колбы емкостью 100 мл отбирают аликвотные порции раствора по 5 мл, разбавляют водой до 10 мл, прибавляют 3 мл раствора аскорбиновой кислоты и через 3 мин нейтрализуют по метил-оранжу раствором разбавленного аммиака до появления оранжевой окраски. Затем добавляют 10 мл раствора антразохрома и доводят до метки буферным раствором.

<sup>1</sup> Навеску минерала можно сплавить с бурой и содой. При построении калибровочных графиков в стандартные растворы  $Al_2O_3$  необходимо вводить соответственное количество раствора буры.  
<sup>2</sup> Две капли серной кислоты не влияют на оптическую плотность растворов.

Таблица 1

## Сравнительные результаты фотометрического определения алюминия в стандартных образцах\*

Образец	Макрометоды различные	Микрометод с антразохромом	Относительная ошибка, %
Шлак	15,52	15,50	-0,19
Базальт	10,32	10,20	-1,16

\* Среднее из пяти параллельных определений.

Таблица 2

## Сравнительные результаты определения алюминия в образцах\*

Образец	Макрометод с алюмином	Микрометод		Относительная ошибка, %	Образец	Макрометод с алюмином	Микрометод		Относительная ошибка, %
		комплексометрический	фотометрический с антразохромом				комплексометрический	фотометрический с антразохромом	
Скарноид-1	1,35		1,30	-3,60	Гранат-6		19,99	20,36	+1,81
Скарноид-2	2,16		2,20	+1,83	Гранат-7		18,99	19,40	+2,11
Скарноид-3	2,94		3,00	+2,05	Песчаник-1		19,31	19,38	+0,36
Руда Криво-рождская	1,34		1,28	-4,45	Песчаник-2		16,12	16,08	-0,24
Борная руда	1,05		1,10	+4,75	Песчаник-3		15,24	15,46	+1,44
Омфацит		10,39	10,38	-0,09	Песчаник-4		18,77	19,21	+2,34
Пироксен-1	4,20		4,04	-3,82	Песчаник-5		14,88	15,00	+0,80
Пироксен-2		4,00	4,04	+1,00					
Гранат-1		20,10	20,00	-0,50					
Гранат-2		18,60	19,00	+2,15					
Гранат-3		20,83	20,71	-0,72					
Гранат-4		20,35	20,32	-0,14					
Гранат-5		20,41	20,32	+0,44					

\* Среднее из двух параллельных определений.

Через 3 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре СФ-4А при 590 нм в кювете  $l = 1$  см относительно холостого опыта.

Определение алюминия в интервале содержаний 10—25%. При высоком содержании алюминия в пробах определение проводят так же, как описано выше. Отличие состоит в том, что объем раствора реагента антразохрома увеличивают до 25 мл (фиг. 2), а измерение оптической плотности проводят в

Таблица 3  
Статистическая обработка результатов

Образец	Истинное содержание, % по паспорту	При надежности $P=0,95$			
		число опытов $n$	среднеквадратичная ошибка измерения $\tau$	среднеквадратичное отклонение $S$	доверительная оценка точности $\delta$
Базальт	10,32	5	0,14	0,062	0,17
Шлак	15,53	5	0,12	0,053	0,15

кювете  $l = 0,3$  см относительно раствора сравнения, содержащего 100 мкг  $Al_2O_3$  в 1 мл раствора (дифференциальное фотометрирование).

Построение калибровочных графиков. I. Для содержаний 0,1—10%  $Al_2O_3$ . В мерные колбы емкостью 100 мл отбирают 1; 3; 5; 7; 9; 10 мл стандартного раствора  $Al_2O_3$  (содержащего 10 мкг  $Al_2O_3$  в 1 мл раствора), разбавляют водой до 10 мл и проводят определение так же, как описано выше, для образцов с низким содержанием алюминия.

II. Для содержаний 10—25%  $Al_2O_3$ . В мерные колбы емкостью 100 мл отбирают 1 мл (для раствора сравнения), 1,2; 1,5; 2,00; 2,5 мл стандартного раствора  $Al_2O_3$  (содержащего 100 мкг  $Al_2O_3$  в 1 мл раствора), разбавляют водой до 10 мл и проводят определение, как описано для образцов с высоким содержанием алюминия. По данным измерений строят калибровочные графики (фиг. 3), которые затем контролируют по стандартным образцам минералов (табл. 1). Сравнительные результаты определения алюминия в образцах приведены в табл. 2, а в табл. 3 — статистическая обработка результатов.

### ВЫВОДЫ

Разработан спектрофотометрический микрометод определения алюминия с новым реагентом — антразохромом. Он имеет преимущества перед методом с алюминоном по чувствительности и экспрессности, исключает операцию предварительного нагревания анализируемых растворов. При определении 0,1—25%  $Al_2O_3$  относительная ошибка не превышает  $\pm 5\%$ .

### Литература

- Ахмедли М. К., Басаргин Н. Н., Кафарова А. А. Применение реагента антразохром для определения алюминия в сталях и огнеупорных материалах. — Забодск. лабор., 1972, 38, № 3.
- Кафарова А. А., Ахмедли М. К., Басаргин Н. Н. Спектрофотометрическое изучение антразохрома и его комплекса с алюминием. — Учен. записки АзГУ, серия хим., 1969, 3, № 1.
- Тихонов В. Н. Аналитическая химия алюминия. М., изд-во «Наука», 1971.

# ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БРАННЕРИТА

Д. Н. КНЯЗЕВА

Химический состав браннерита очень сложен. Минерал содержит титан, уран, торий, редкие земли, ниобий, тантал, свинец, железо, алюминий, марганец, кальций и магний. Наличие большого количества титана, склонного к гидролизу особенно в присутствии ниобия, затрудняет определение тория и редких элементов. В литературе приведено несколько схем анализа минералов типа браннерита (Белопольский, Гумбар, 1966).

В данной статье предлагается метод химического анализа браннерита, основанный на отделении титана, ниобия и тантала от других компонентов, с применением коричной кислоты. Коричная кислота была предложена Э. А. Остроумовым и И. И. Волковым (1969) для осаждения титана и отделения его от железа, алюминия, бериллия и урана.

Химический анализ браннеритов выполнен для исследования свойств минерала и возможности определения по нему абсолютного возраста (Повилайтис и др., 1968).

## ХОД АНАЛИЗА

Навеску минерала разлагают серной кислотой, раствор выпаривают до паров  $\text{SO}_3$ , охлаждают, разбавляют водой до необходимой концентрации по серной кислоте (10%), кипятят 10 мин и оставляют на ночь. На следующий день остаток сульфата свинца и кремневой кислоты отфильтровывают через плотный фильтр («синяя лента»), промывают холодной 1%-ной серной кислотой и один раз водой. Далее раздельное определение сульфата свинца и кремневой кислоты выполняют по методу Ю. С. Нестеровой (1961).

Сернокислый фильтрат от  $\text{PbSO}_4$  и  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в стакане емкостью 400 мл упаривают до 50—60 мл, прибавляют 5 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и осторожно нейтрализуют 8—10%-ным аммиаком до исчезающего слабого помутнения. Подкисляют раствор 5—6 мл 1,5 н.  $\text{HCl}$  и восстанавливают трехвалентное железо сухим гидросульфитом натрия. Последний прибавляют небольшими порциями, каждый раз тщательно перемешивая, сначала до обесцвечивания раствора, а затем до тех пор, пока раствор не приобретает буровато-желтую окраску.

При слабом нагревании и тщательном перемешивании прибавляют 200 мл нагретого до кипения 0,5%-ного раствора коричной кислоты. Содержимое стакана доводят до кипения, периодически перемешивая, и выдерживают при слабом кипении 10—15 мин. Переносят стакан на кипящую водяную баню; для ускорения коагуляции осадка прибавляют небольшое количество бумажной массы и полностью отстаивают.

Осадок пропускают через фильтр с белой лентой, предварительно промытый несколько раз дистиллированной водой. При фильтрации, чтобы уменьшить выпадение кристаллов коричневой кислоты, стакан, в котором проводилось осаждение, держат на кипящей водяной бане. Осадок на фильтре промывают нагретой до кипения промывной жидкостью, в качестве которой используют 0,05%-ный раствор коричневой кислоты. Для этого реактив, применяемый для осаждения, разбавляют в 10 раз (Остроумов, Волков, 1969). Промытый осадок помещают в платиновый тигель, подсушивают, озоляют, прокаливают до окислов и взвешивают.

Для отдельного определения титана и ниобия прокаленный осадок сплавляют с  $K_2S_2O_7$ , выщелачивают 5%-ной серной кислотой и переводят в мерную колбу. В одной аликвотной части раствора определяют ниобий колориметрически с кислотным хромфиолетовым «К» (Богданова, Шулик, 1964), в другой — титан объемным методом.

Из фильтрата с промывными водами, выпаренного до 100 мл и обработанного азотной кислотой, выделяют аммиаком уран, редкие земли, торий, железо и алюминий. Кальций и магний, оставшиеся в растворе, определяют обычными методами.

Сумму редких земель и тория отделяют от компонентов третьей аналитической группы сначала фторидным, а затем оксалатным методами. Отделение тория от р.з.э. было выполнено таннином (Влодавец, 1959).

После разделения урана, железа и алюминия купфером (Черников и др., 1964) уран определяют объемным методом по П. А. Волкову (Понмарев, 1961), железо — колориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой, алюминий — с алюминоном. Четырехвалентный уран определяют из отдельной навески фосфатным или фторидным методом (Гиллебранд и др., 1957; Белопольский, Баранова, 1964). Связанную воду определяют методом Бруш — Пенфильда. Результаты анализа браннеритов приведены в таблице.

Химический состав браннерита

Компоненты	Обр. 212	Обр. 212а	Компоненты	Обр. 212	Обр. 212а
SiO <sub>2</sub>	0,18	He опр.	UO <sub>3</sub>	15,21	15,01
TiO <sub>2</sub>	35,09	35,48	PbO	0,65	0,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	0,12	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,05	1,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,43	0,99	ThO <sub>2</sub>	5,20	5,00
FeO	1,36	1,09	Σ(TR) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,16	2,06
MnO	He опр.	He опр.	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	He обн.	He обн.
MgO	Сл.	Сл.	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,61	2,66
CaO	He обн.	He обн.	S	Сл.	He опр.
UO <sub>2</sub>	35,66	35,51			
			Сумма . .	99,72	99,63

**Примечание.** Для приготовления раствора коричной кислоты 5 г реактива растворяют при нагревании до кипения в 1 л дистиллированной воды и пропускают через двойной фильтр «синяя лента». Поскольку растворимость коричной кислоты в холодной воде очень мала, то по мере отстаивания раствора она выкристаллизовывается. Поэтому перед употреблением раствор реактива нагревают до кипения (до растворения выпавшей коричной кислоты) и необходимое количество его отмеривают в горячем состоянии.

## ВЫВОДЫ

Предложен метод анализа браннерита с применением коричной кислоты для отделения титана, ниобия и тантала от р.з.э., элементов третьей аналитической группы, тория, марганца и щелочно-земельных металлов, что значительно облегчает анализ минерала.

## Литература

- Белопольский М. П., Баранова Е. Н. Материалы по сравнительному изучению методов определения  $UO_2$  и  $UO_3$  в минералах урана.— Труды ВСЕГЕИ, новая серия, 1964, 117.
- Белопольский М. П., Гумбар К. К. К методике полного анализа минералов типа браннерита.— В кн. «Химический анализ минералов». Л., изд-во «Недра», 1966.
- Богданова В. И., Шулик Л. С. Фотоколориметрическое определение ниобия в природных объектах с кислотным хромфиолетовым «К».— В кн. «Химический анализ минералов и их химический состав». М., изд-во «Наука», 1964.
- Влодавец Н. И. Отделение тория от редкоземельных элементов таннином.— Ж. анал. хим., 1959, 14, вып. 2.
- Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957.
- Нестерова Ю. С. Определение свинца и кремневой кислоты.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1961, вып. 64.
- Остроумов Э. А., Волков И. И. Применение коричной кислоты в аналитической химии. М., изд-во «Наука», 1969.
- Повилайтис М. М., Яковлевская Т. А., Князева Д. Н., Беляева И. Д. О свойствах браннерита и возможности определения по нему абсолютного возраста.— Записки Всес. мин. об-ва, 1968, вып. 2.
- Пономарев А. И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных пород. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Черников А. А., Сидоренко Г. А., Князева Д. Н. Некоторые новые данные о четырехвалентном уране в темно-зеленом оттените.— В кн. «Химический анализ минералов и их химический состав». М., изд-во «Наука», 1964.

# ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЦИРКЕЛИТА

Т. А. БУРОВА

Химическая формула циркелита  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ . Химический состав циркелитов Ковдорского массива (материал О. М. Римской-Корсаковой) значительно отличается от теоретического ( $\text{CaO}$  16,54;  $\text{ZrO}_2$  36,34;  $\text{TiO}_2$  47,12). В них наряду с  $\text{Ca}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$  определено большое содержание редких земель, тория, ниобия, тантала, урана и железа. Комбинация этих элементов с цирконием и титаном создавала трудности при определении каждого элемента в отдельности. Для этого пришлось испробовать ряд методик и остановиться на тех, которые давали сходящиеся результаты. Для определения ниобия и тантала и отделения их от циркония и титана мы остановились на фторидно-таннинном методе. В результате определения  $\Sigma (\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$  этим методом мы получали  $\Sigma (\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$ , совершенно чистую от  $\text{ZrO}_2$  и только с незначительным загрязнением титаном. Полученный осадок пятиоксида использовали для определения тантала с кристалл-виолетом (см. статью В. С. Быковой в наст. сб.).

Содержание  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  можно получить по разности, вычтя содержание тантала из суммы двух окислов. Для  $\text{Zr}$  был испробован метод определения миндальной кислотой, присутствие большого содержания ниобия и тантала загрязняло осадок циркония. Чтобы ниобий и тантал оставались в растворе, нужно прибавить не менее 10 г винной кислоты, а такое количество винной кислоты нарушает полноту выделения циркония (Астанина, Остроумов, 1951). При определении циркония фосфатным методом были испробованы два варианта этого метода: взвешивание  $\text{Zr}$  в виде  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  и  $\text{ZrO}_2$ .

Определение  $\text{ZrO}_2$  проводилось следующим образом. Полученный осадок фосфата растворяют при кипячении в 5%-ной едкой щелочи, цирконий остается в осадке, а фосфор переходит в раствор. Осадок  $\text{Zr}$  отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором щелочи, растворяют в  $\text{HCl}$  (1 : 2) и осаждают аммиаком. Аммиачный осадок отфильтровывают, промывают разведенным аммиаком, сжигают, прокаливают и взвешивают в виде  $\text{ZrO}_2$ . Полученный осадок  $\text{ZrO}_2$  имеет очень незначительные количества  $\text{Nb}$ , которые легко определить на фотоколориметре с сульфохлорфенолом (см. статью В. С. Быковой в наст. сб.).

Разложение материала и определение остальных компонентов дано в ходе анализа, который тоже проводили по двум схемам. Некоторые определения для проверки их точности были выполнены при помощи микрометода.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  определяли из отдельных навесок.

## ХОД АНАЛИЗА

**I вариант.** Навеску минерала (0,2—0,3 г) сплавляют с бифторидом калия и переводят затем в серноокислые соли. Сплавление производят в платиновой чашке, сначала на плитке, а затем на

горелке, постепенно повышая температуру. После того, как весь материал разложится, остаток после охлаждения растворяют в  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , чашку с содержимым нагревают до выделения паров  $\text{SO}_3$ . Затем выпаривание повторяют два-три раза, каждый раз добавляя в чашку  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  до окончательного удаления ионов F. После охлаждения серноокислый остаток растворяют на холоду в 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Раствор переносят в стакан и осаждают аммиаком. Осадок переосаждают. Соединенные фильтраты сохраняют для определения Ca и Mg. Аммиачный осадок возвращают в стакан, где ведется осаждение, смачивают  $\text{HNO}_3$  (не больше 0,5 мл), доливают водой до 50 мл. Стакан ставят на плитку и в горячий раствор добавляют 10%-ный раствор щавелевой кислоты до 100 мл. Раствор с осадком р.з.э. и Ti кипятят, в раствор на кончике шпателя вносят уротропин для скорейшего выпадения осадка и его укрупнения. На следующий день осадок фильтруют через плотный фильтр, промывают 1%-ной щавелевой кислотой, сжигают в платиновом тигле в муфеле при  $t = 800^\circ$  до окиси. В полученной сумме редких земель и тория последний определяют по методу Н. И. Влодавца (1959).

Щавелевокислый фильтрат, содержащий Nb, Ta, Zr, Ti, Fe, U, Al, подкисляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с таким расчетом, чтобы раствор был десятипроцентным по объему. После остывания раствор осаждают 6%-ным водным раствором купферона. Nb, Ta, Zr, Fe, Ti переходят в осадок, который фильтруют через плотный фильтр, промывают 10%-ной  $\text{HCl} + 2-3$  мл раствора купферона, сжигают в платиновом тигле и прокалывают до постоянного веса. Купфероновый фильтрат используют для определения урана и затем алюминия. Для определения U в раствор на кончике шпателя вносят гидросульфит натрия. Уран восстанавливают до четырехвалентного и осаждают купфероном. Осадок отфильтровывают, промывают 10%-ной  $\text{HCl} + 2-3$  мл купферона + немного гидросульфита, затем сжигают в платиновом тигле, прокалывают и взвешивают в виде  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Фильтрат после урана используют для определения алюминия. Для этого раствор усредняют аммиаком до pH 5,5—6. В этой среде осаждают купферонат алюминия. Осадок фильтруют, промывают 2%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , сжигают в платиновом тигле, прокалывают и взвешивают в виде  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Осадок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  затем проверяют на чистоту по цветной реакции с алюминоном на фотокolorиметре.

Определение Ca и Mg проводят обычными методами из аммиачного фильтрата от всей группы полуторных окислов.

В осадке CaO пламенной фотометрией определяют SrO.

Определение Nb, Ta, Fe, Zr, Ti из купферонового осадка. Сумму прокаленных и взвешенных окислов сплавляют с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Сплав после остывания переносят в стакан и на холоду растворяют в 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Весь сплав переходит в раствор и остается прозрачным, если раствор не нагревать. Прозрачный раствор переносят

в мерную колбу на 100 мл, доливают 5%-ной  $H_2SO_4$  до метки, хорошо перемешивают. Затем для каждого определения берут аликвотные части: для Nb + Ta — 25 мл, для Zr — 25 мл, для Fe и Ti — 10 мл.

Для определения Nb + Ta в аликвотной части аммиаком осаждают полуторные окислы. Осадок сжигают, прокаливают, взвешивают (этим еще раз проверяют вес всей суммы купференового осадка), в тигель добавляют плавиковую кислоту, раствор упаривают до минимального объема (2—3 капли). В тигель добавляют 10 мл HCl (1,19) и все содержимое переносят в стакан, где земельные кислоты осаждают таннином по методике В. С. Быковой (1956).

Для определения Zr в аликвотную часть добавляют 10%-ную  $H_2SO_4$  до 50 мл, 2 мл пергидроля и 15 мл свежеприготовленного фосфата аммония, на следующий день раствор кипятят и фильтруют.

Далее поступают так же, как описано выше. Железо и титан определяют на фотоколориметре, железо — с сульфосалициловой кислотой, а титан — на фоне окрашенного сернокислого раствора титана (Пчелинцев, 1967).

**II вариант.** Разделение элементов в виде фторидов. Здесь главным образом было обращено внимание на определение четырехвалентного урана, который оставался в осадке с фторидами р.з.э. и тория и затем переходил в раствор после обработки последних щавелевой кислотой. Уран осаждался из щавелевокислого раствора, подкисленного  $H_2SO_4$ , после восстановления гидросульфитом натрия, 6%-ным раствором купферона. Прокаленный осадок  $U_3O_8$  растворяют в хлорной кислоте и определяют по методу П. А. Волкова (1955).

Щелочи определяют из отдельной навески пламенной фотометрией.

Результаты анализов циркелитов приведены в таблице.

Химический состав циркелитов Ковдорского массива

Компоненты	Сбр. 40540	Сбр. 40541	Сбр. 40544	Сбр. 40546	Компоненты	Сбр. 40540	Сбр. 40541	Сбр. 40544	Сбр. 40546
	$ZrO_2 + HfO_2$	34,51	9,88	15,06		28,64	$ThO_2$	5,68	8,37
$TiO_2$	19,17	10,15	13,55	11,80	$\Sigma TR$	2,46	5,22	3,76	2,89
$Nb_2O_5$	14,00	33,35	23,46	13,36	$Na_2O$	0,24	2,43	1,59	1,65
$Ta_2O_5$	2,43	3,63	5,55	5,81	$K_2O$	0,37	0,37	0,12	0,49
$Fe_2O_3$	5,68	2,95	2,08	2,93	$UO_3$	3,72	3,43	5,44	5,39
$Al_2O_3$	0,55	1,23	1,55	0,19	$UO_2$	—	1,13	—	2,10
$CaO$	10,36	14,56	13,26	11,89	$PbO$	—	0,45	0,97	—
$SrO$	0,03	0,12	0,14	0,16	$H_2O^{\pm}$	-0,50	2,34	2,71	2,89
$MnO$	—	0,32	0,51	—					
$MgO$	0,19	0,44	0,54	0,32	Сумма	99,89	100,37	99,71	99,80

## ВЫВОДЫ

Проведены анализы сложного цирконо-ниобо-титанового минерала — циркелита. Даны методики ведения анализа. Указана литература, использованная для анализа.

### Литература

- Астанина А. А., Остроумов Э. А. Определение циркония миндальной кислотой.— Ж. анал. хим., 1951, 6.
- Быкова В. С. Цирконий и гафний.— В кн. «Анализ минерального сырья». Л., 1956.
- Владавец Н. И. Определение тория таннином.— Ж. анал. хим., 1959, 14.
- Волков П. А. Фосфатно-объемный метод определения урана. М., Изд-во АН СССР, 1955.
- Пчелинцев Д. А. Спектрофотометрический микрометод определения  $TiO_2$  в различных материалах.— В кн. «Методы химического анализа и химический состав минералов». М., изд-во «Наука», 1967.

## ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МИКРОМЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНЕКИСЛОТЫ В СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Р. Л. ТЕЛЕШОВА

В микроанализе для определения кремнекислоты в зависимости от содержания применяют различные методы: весовой, объемный, фотоколориметрический и спектрофотометрический. Для определения больших количеств кремнекислоты в основном используют весовой метод. «Недостатками этого метода являются: неполнота выделения кремневой кислоты вследствие частичного перехода ее в коллоидное состояние, малый фактор пересчета, равный единице, и длительность анализа» (Алимарин, Фрид, 1961, стр. 84).

Наиболее распространен фотометрический метод определения кремнекислоты. Он простой, быстрый и при тщательном выполнении операций дает хорошо воспроизводимые результаты. В литературе описаны различные варианты фотометрического определения кремнекислоты (Гельман, 1965; Ingamells, 1966; Пчелинцев, 1967; Терентьев и др., 1969 и др.).

При разработке предлагаемого метода был взят за основу макрометод фотометрического определения кремнекислоты на приборе Фас-2 (Гельман, 1965). Метод основан на образовании желтого комплекса гетерополикислоты и дальнейшем восстановлении его до молибденовой сини.

Определению кремнекислоты этим методом мешают элементы, гидролизующиеся в слабокислой среде (Nb, Ta, Sb и др.) свыше 5%. Винной кислотой можно устранить мешающее влияние некоторых этих элементов. Определению не препятствуют обычно встречаю-

щиеся в силикатных материалах элементы — Ca, Mg, Al, Fe, Mn, P и др. (Гельман, 1965).

При определении больших количеств кремнекислоты измерение оптической плотности раствора проводят дифференциальным методом, который позволяет расширить область концентраций и обеспечивает более высокую точность измерения исследуемого раствора по сравнению со спектрофотометрическим методом (Пешкова, Громова, 1965). Дифференциальный спектрофотометрический метод впервые был предложен Кортюмом в 1937 г. (Терентьев и др., 1969).

#### Р е а к т и в ы:

1. Соляная кислота, разбавленная (1 : 3), уд. в. 1,19.
2. Винная кислота ( $C_4H_6O_6$ ), 10%-ный раствор.
3. Аммоний молибденовокислый  $(NH_4)_2MoO_4$ , 8%-ный раствор.
4. Раствор для восстановления 13 г сернокислого натрия  $Na_2SO_3$  (х. ч. или ч.д.а.), 20 г метола ( $C_{14}H_{18}O_2N_2H_2SO_4$ ) марки А растворяют в 1 л воды. Раствор хранят 8—10 дней.

5. Карбонат натрия  $Na_2CO_3$  (х.ч.) готовят из перекристаллизованного бикарбоната натрия, который высушивают в течение 3 час на водяной бане или прокаливают в платиновой чашке при температуре 270—308°.

6. Бура  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  (х.ч.). Прокаливают буру в платиновом тигле при температуре 300—400° С.

7. Стандартный обр. 55-а, шамот,  $SiO_2 = 58,57\%$  для построения шкалы. Образец проверен в течение многих лет работы в ЦХЛ ИГЕМ.

О ч и с т к а м о л и б д а т а а м м о н и я. Для спектрофотометрического определения кремнекислоты проводят очистку молибденовокислого аммония перекристаллизацией 200 г реактива (ч.д.а.), растворяют при нагревании до 80° С в 400 мл воды, добавляют аммиак до явного запаха и горячий раствор фильтруют (при отсасывании) через плотный фильтр. Фильтрат переносят в большой стакан, охлаждают водой со льдом, прибавляют при интенсивном помешивании 600 мл этилового спирта. Раствор охлаждают до 10° и дают отстояться в течение 1 час. Выпавшие кристаллы отфильтровывают через воронку Бюхнера, отсасывая маточный раствор. Кристаллы промывают 2—3 раза этиловым спиртом, порциями 20—30 мл, после чего их высушивают на воздухе.

#### ХОД АНАЛИЗА

Навеску стандартного обр. 55-а ( $SiO_2 = 58,57\%$ ) весом 8—8,4 мг и навески испытуемых образцов весом 4—20 мг (в зависимости от содержания  $SiO_2$ ) помещают в платиновые тигли и сплавляют с 250 мг буры и 250 мг соды на обычной газовой горелке в течение 20 мин. После сплавления в тигли прибавляют горячей воды и нагревают на электроплитке до полного растворения сплава. Растворы переносят в мерные колбы на 100 мл и немедленно, осторожно нейтрализуют 20 мл соляной кислоты (1 : 3), энергично перемешивают

до полного растворения осадка гидроокисей. Затем мерные колбы переносят на водяную баню для удаления двуокси углерода, охлаждают, разбавляют водой до метки, хорошо перемешивают и переводят в полистиленовую посуду. Одновременно ведут холостое определение. В качестве раствора сравнения применяют раствор, приготовленный из стандартного обр. 55-а с содержанием  $\text{SiO}_2 = 58,57\%$ .

Из полученных растворов микробюреткой с определенной скоростью (примерно 3 капли в секунду) отбирают аликвотные части раствора сравнения 2, 3, 4, 5 мл (2 мл применяют в качестве «нулевого» раствора) и 3, 4, 5 мл испытуемого раствора (в зависимости от содержания кремнекислоты). Аликвотные части помещают в

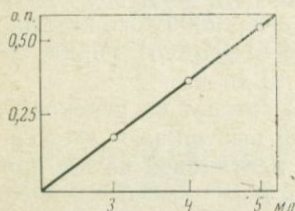


График зависимости оптической плотности от объемов аликвотных частей эталонного образца 55-а

мерные колбы на 100 мл. Затем к растворам прибавляют до 10 мл холостого опыта, 50 мл воды, 5 мл молибдата аммония, растворы хорошо перемешивают и оставляют на 12—15 мин для развития желтого комплекса кремнекислоты. Через 15 мин прибавляют 5 мл раствора винной кислоты, перемешивают и через 1—2 мин добавляют 20 мл раствора для восстановления, перемешивают и разбавляют водой до метки. Измерение оптической плотности проводят через 30—40 мин на спектрофотометре СФ-4А,  $\lambda = 815 \text{ нм}$ . Восстановленный комплекс устойчив в течение 16—20 час, рН 1,58.

Пример. Вычисление результата определения кремнекислоты. Стандартный обр. 55-а для шкалы, навеска 8,23 мг. Испытуемый обр. 29536, навеска 6,12 мг. В табл. 1 и на графике приведена запись результатов оптической

Таблица 1

Примерная запись результатов измерения оптической плотности растворов

№ сбр.	Объем аликвотной части эталонного обр. 55-а	Оптическая плотность	№ обр.	Объем аликвотной части эталонного обр. 55-а	Оптическая плотность
55-а	2 мл. На фоне 2 мл проводят съемку шкалы эталонного образца и испытуемого образца 3 мл	„Нулевой“ раствор  0,18	28536	4 мл	0,36
				5 мл	0,54
				Объем аликвотной части испытуемого образца 4 мл	0,335

плотности растворов. Содержание кремнекислоты вычисляют по формуле:

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{V_1 \cdot K \cdot g_1}{V_2 \cdot g_2},$$

где  $V_1$  — объем испытуемого раствора, приравненный к объему эталонного образца, найденный по графику (см. фиг.);  $K$  —  $\text{SiO}_2$  (в %) в эталонном образце;  $g_1$  — навеска (в мг) эталонного образца;  $V_2$  — объем аликвотной части испытуемого образца;  $g_2$  — навеска (в мг) испытуемого образца.

Обр. № 28536.

Аликвотная часть раствора 4 мл:

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{3,86 \text{ мл} \cdot 58,58 \cdot 8,23 \text{ мг}}{4,00 \text{ мл} \cdot 6 \cdot 12 \text{ мг}} = 76,00\%.$$

Метод проверен на стандартных обр. 3Г, 56-а, 180, 19 335, 28 535, 28536, и результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнительные результаты определения кремнекислоты

Образец	Найдено		Относительная ошибка, %
	макротетодом весовым	микротетодом спектрофотометрическим	
Железная руда—3 г	22,45	22,57	+0,53
Динас—56-а	95,05	94,77	-0,29
Молибденовый концентрат—180	4,67	4,72	+1,00
Гранит—19335	65,71	65,54	-0,25
Базальт—28535	38,60	38,52	-0,20
Гранит—26536	76,20	76,4	+0,26

ВЫВОДЫ

Разработана методика определения кремнекислоты дифференциальным спектрофотометрическим микротетодом. Найдены оптимальные условия спектрофотометрического определения кремнекислоты из микронавесок. Предлагаемый микротетод более простой и быстрый по сравнению с весовым методом анализа.

Литература

- Алимарин И. П., Фрид Б. И. Количественный микрохимический анализ минералов и руд. М., Госхимиздат, 1961.  
 Гельман Е. М. Фотометрическое определение кремнекислоты с использованием прибора Фас-2. Инструкция Северо-Западного геол. упр. Л., 1965.  
 Пешкова В. М., Громова М. И. Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии. Изд-во МГУ, 1965.

- Пчелинцев Д. А. Методы химического анализа и химический состав минералов.— В кн. «Спектрофотометрический микрометод определения  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  в силикатах». М., изд-во «Наука», 1967.
- Герентьев А. П., Бондаревская Е. А., Градскова Н. А. Анализ элементоорганических соединений. Сообщение 6. Дифференциальное спектрофотометрическое определение кремния в виде кремнемолибденовой кислоты.— Ж. анал. хим., 1969, № 5.
- Ingamells C. O. Absorptiometric methods in rapid silicate analysis.— Analytical Chemistry, 1966, 38, № 9.

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РУТЕНИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

В. Г. СИЛЬНИЧЕНКО, Ю. В. ДОЛИНИНА

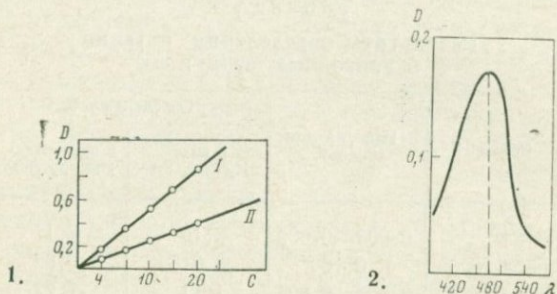
Предлагается быстрый метод определения рутения в горных породах в виде диоксотетрахлорорутениевой кислоты  $\text{H}_2(\text{RuO}_2\text{Cl}_4)$ . Последняя была впервые получена Аоямой (Аоюта, 1924). О. Е. Звягинцев в своей монографии (Звягинцев и др., 1965) указывал, что в вопросе взаимодействия  $\text{HCl}$  с  $\text{RuO}_4$  было много путаницы и противоречий, так как некоторые исследователи не учитывали окислительно-восстановительную природу реакции  $\text{RuO}_4$  с  $\text{HCl}$  и не всегда придавали значение соотношению концентраций реагирующих компонентов. Дополнительное осложнение создавало и параллельно идущее комплексообразование первичных продуктов реакции с водой и соляной кислотой. Необходимость учета соотношения концентрации компонентов при изучении продуктов взаимодействия  $\text{RuO}_4$  с  $\text{HCl}$  связана с близостью окислительно-восстановительных потенциалов рутениевых и хлорной систем ( $\text{RuO}_4/\text{Ru}^{6+}$ ;  $\text{RuO}_4/\text{Ru}^{4+}$ ;  $\text{Cl}_2/\text{HCl}$ ) и большой зависимостью этих продуктов от кислотности среды (Звягинцев и др., 1965).

В литературе указаны следующие галогениды рутения, предложенные для аналитических целей: пентахлорорутенат калия  $\text{K}_2\text{RuCl}_5$  (Звягинцев, 1931), четырехбромистый рутений  $\text{RuBr}_4$  (Середа, Маслей, 1966), треххлористый рутений  $\text{RuCl}_3$  (Weldrick et al., 1967), четыреххлористый рутений  $\text{RuCl}_4$  (Карпова и др., 1963).

Реми (Remy, 1926) предлагал по красно-коричневой окраске, возникающей при растворении  $\text{RuO}_4$  в концентрированной  $\text{HCl}$ , насыщенной  $\text{Cl}_2$ , обнаруживать  $\text{Ru}$  качественно до  $10^{-6}$  г/мл.

При отгонке  $\text{RuO}_4$  из горных пород и поглощении его концентрированной  $\text{HCl}$  получается глубокая коричневая окраска, которая характеризует группу  $\text{RuO}_2^{2+}$ . Аояма установил, что при взаимодействии твердой  $\text{RuO}_4$  с концентрированной  $\text{HCl}$  сначала рутений восстанавливается до  $\text{Ru}^{6+}$  в виде  $\text{H}_2(\text{RuO}_2\text{Cl}_4)$ , а затем за счет гидролиза последний переходит в гидроксопентахлорорутениевую кислоту  $\text{H}_2(\text{RuOHCl}_5)$ .

Для подтверждения того факта, что при отгоне  $\text{RuO}_4$  и поглощении ее концентрированной  $\text{HCl}$  образуется  $\text{H}_2(\text{RuO}_2\text{Cl}_4)$ , нами была получена кристаллическая, черного цвета рублидиевая соль диоксотетрахлорорутениевой кислоты, которая выпадает при пропускании четырехоксида рутения через насыщенный раствор хлористого рубидия в концентрированной соляной кислоте. Химический анализ этой соли подтвердил ее состав  $\text{Rb}_2(\text{RuO}_2\text{Cl}_4)$ .



Фиг. 1. Зависимость оптической плотности рутениевого комплекса от концентрации рутения

I — прямая  $l = 50$ ,  $C = 10^{-7} - 10^{-6}$  г/мл; II — прямая  $l = 10$ ,  $C = 10^{-5} - 10^{-6}$  г/мл

Фиг. 2. Спектр поглощения рутениевого комплекса

Трехвалентное состояние возникает лишь частично при длительном кипячении сильно разбавленного водой хлоридного раствора.

Коричневая окраска  $\text{H}_2(\text{RuO}_2\text{Cl}_4)$  позволяет определить количественно на спектрофотометре от  $10^{-7}$  до  $10^{-5}$  г/мл Ru и более. При содержании Ru в растворе от  $10^{-7}$  до  $10^{-5}$  г/мл наблюдается хорошее подчинение закону Бера (фиг. 1). Максимальное светопоглощение раствора находится при  $\lambda = 480$  мкм (фиг. 2).

При отгонке  $\text{RuO}_4$  из природных объектов было установлено, что с парами выносятся из раствора и до  $10^{-3}$  г  $\text{Fe}^{3+}$ , которое при поглощении отгона соляной кислотой дает окрашенный хлорид. Характер спектров поглощения  $\text{H}_2(\text{RuO}_2\text{Cl}_4)$  и  $\text{FeCl}_3$  свидетельствует о возможности определения Ru в присутствии  $\text{FeCl}_3$ .

Таблица 1

Результаты определения рутения в искусственных смесях с осмием

Взято, $10^{-6}$ г/мл	Получено, $10^{-6}$ г/мл	Взято, $10^{-6}$ г/мл	Получено, $10^{-6}$ г/мл
4,0	3,9	16,0	15,8
8,0	7,8	20,0	19,8
12,0	13,4		

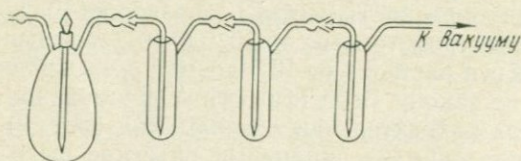
Результаты определения рутения в искусственных смесях с Os представлены в табл. 1. Во всех опытах Ru брали в смеси с Os в отношении  $Ru/Os = 1$ .

Результаты определения рутения в природных объектах в виде  $H_2(RuO_2Cl_4)$  представлены в табл. 2, образцы были также проанализированы В. П. Хвостовой общепринятым роданидным способом (Yaffe, Voigt, 1952; Шленская и др., 1964).

Таблица 2  
Результаты определения рутения  
в природных продуктах

Образец	Навеска для анализа, г	Определено, %	
		в виде $H_2(RuO_2Cl_4)$	в виде роданида рутения
ПК-2	0,003—0,002	2,18	2,17
Проба № 1	0,100	0,015	0,02
Проба № 2	0,003—0,004	1,11	1,22

Прибор для отгона  $RuO_4$ , сделанный из тугоплавкого стекла, состоит из реакционной колбы и трех поглотительных приемников, соединенных между собой шлифами. Отгон осуществляют в токе воздуха, просасываемого через всю систему аппарата. Такой метод просасывания сильно снижает требования к герметизации аппаратуры, облегчает перенос  $RuO_4$  из реакционной колбы к приемникам и сводит к нулю потери в окружающее пространство (фиг. 3). Время, необходимое для проведения анализа — 2 час.



Фиг. 3. Прибор для отгонки рутения

Математическая обработка результатов анализа. Образец — медный шлам. Число определений  $n = 6$ . Среднее арифметическое результата  $\bar{X} = 0,021\%$ . Средняя квадратическая ошибка измерения  $\sigma = 0,0025$ . При надежности  $P = 0,95$ . Доверительная оценка точности  $\epsilon = 0,003$ . Отсюда  $X = 0,021 \pm 0,003\%$ .

#### ХОД АНАЛИЗА

Навеску испытуемой пробы с содержанием рутения от  $10^{-5}$  до  $10^{-3}g$  сплавляют при  $650^\circ$  в течение 30 мин в тиглях из корунда, никеля, железа или серебра с перекисью натрия, взятой в шестикратном количестве по отношению к навеске. После охлаждения сплав

выщелачивают небольшим количеством горячей воды и помещают в реакционную колбу. В приемные сосуды наливают: в 1-й сосуд — разбавленную водой  $\text{HCl}$  (4 : 1) — 7 мл, во 2-й — разбавленную  $\text{HCl}$  (1 : 2) — 5 мл и в 3-й — разбавленную  $\text{HCl}$  (1 : 3) — 3 мл.

После заполнения поглотителей весь прибор монтируют (см. фиг. 3). При определении осмия поглотительные сосуды для него ставят после рутениевых, так как рутений весь поглотится раствором  $\text{HCl}$ . Конечный поглотитель для осмия присоединяют к вакууму. Затем в реакционную колбу насыпают 1—2 г висмутовокислого натрия  $\text{NaBiO}_3$ , включают вакуум, приливают в реакционную колбу хлорную кислоту до нейтрализации, а затем избыток ее 20 мл и нагревают реакционную колбу до умеренного кипения. Кипятят 15 мин. Затем если нужно определять осмий (осмий определению рутения в данном методе не мешает), все три приемных сосуда нагревают до умеренного кипения в течение 5 мин, затем демонтируют весь прибор при просасывании воздуха. Содержимое из приемных сосудов для рутения переливают в 25 мл колбу, ополаскивают приемники разбавленной  $\text{HCl}$  (4 : 1), присоединяют к основному раствору, охлаждают, доливают до метки этой же кислотой и сразу же измеряют на спектрофотометре СФ-4 оптическую плотность при  $\lambda = 480$  мкм; при содержании  $\text{Ru}$   $10^{-5}$ — $10^{-6}$  г/мл в кювете  $l = 10$  мм, а при  $10^{-7}$ — $10^{-6}$  г/мл — в кювете  $l = 50$  мм. В качестве нулевого раствора сравнения берут разбавленную  $\text{HCl}$  (1 : 1).

Построение калибровочного графика. Готовят раствор рутения, содержащий 100 мкг/мл  $\text{Ru}$ , из которого отбирают 0,25, 1, 2, 3, 4, 5 и 6 мл. Каждую порцию помещают в реакционную колбу, прибавляют 0,5 г  $\text{NaBiO}_3$ , 10 мл 57%-ной  $\text{HClO}_4$  и отгоняют  $\text{RuO}_4$ , как указано в методе анализа. Отгоны помещают в 25 мл колбы. Получают соответственно растворы, содержащие 1, 4, 8, 12, 16, 20 и 24 мкг/мл  $\text{Ru}$ . Измеряют оптическую плотность и строят калибровочный график.

#### Литература

- Звягинцев О. Е. Колориметрическое определение рутения в виде  $\text{K}_2\text{RuCl}_5$ . — Ж. прикл. хим., 1931, 10, № 4, 1085—1086.
- Звягинцев О. Е., Колбин Н. И. и др. Химия рутения. М., изд-во «Наука», 1965.
- Карпова Л. Е., Аленчикова В. Н., Смирнов П. П. и др. Количественное определение платины, родия, иридия и рутения в растворах при их совместном присутствии. — В кн. «Вопросы анализа благородных металлов». Новосибирск, изд-во СО АН СССР, 1963.
- Середа И. П., Маслей Н. Н. Спектрофотометрическое определение четырехвалентного рутения с помощью бромистоводородной кислоты. — Укр. хим. ж., 1966, 32, № 7.
- Шленская В. И., Пискунов Е. М., Хвостова В. П. Спектрофотометрическое изучение реакции четырехвалентного рутения с роданид-ионом и ее аналитическое исследование. — Вестн. МГУ, серия хим., 1964, 4, № 62.
- Аюта Sh. Die Reaktionsprodukte von Ruthenium tetraoxyd mit Salzsäure. — Z. anorg. allg. Chem., 1924, 138, 249.

- Remy H.* Aus der Chemie des Rutheniums.— *Z. angew. Chem.*, 1926, **39**, № 36, 1061.  
*Weldrick G. J., Wood A. J., Grossley D., Phillips G., Milner G. W.* The determination of ruthenium in uranium carbide ruthenium and plutonium carbide/uranium carbide/ruthenium cermets.— *Res. Group. U. K. Atomik Energy Author*, 1967, № AERE-R, 56, 17.  
*Yaffe R. P., Voigt A. F.* Spectrophotometric investigations of some complexes of Ruthenium. 111. The rutheniumdithiooxamid system.— *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, № 12, 3162.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В РУДАХ И МИНЕРАЛАХ

А. Д. ГЕНКИН, Г. М. ВАРШАЛ, С. И. ГИНЗБУРГ,  
И. В. ПРОКОФЬЕВА, Н. А. ФЕДОРЕНКО, В. А. СЫЧКОВА,  
Н. Н. НИКОЛЬСКАЯ, Л. С. ШУЛИК, З. А. ЕЖКОВА

Анализ природных объектов и продуктов их технологической переработки на платиновые металлы вызывает в последнее время повышенный интерес. Это связано с их возросшим промышленным значением и большой ролью в решении важных геохимических проблем, в том числе вопросов глубинного происхождения пород и руд, несущих платиновую минерализацию.

Известно, что кларки платиновых металлов в земной коре (Виноградов, 1956, 1962) значительно ниже средних содержаний платиновых металлов в метеоритах ( $3 \cdot 10^{-3}\%$  — сумма платиновых металлов в железных метеоритах и  $4 \cdot 10^{-4}\%$  — в хондритах) (Tertipis, Beamish, 1965). Это определяет необходимость применения при анализе природных объектов высокочувствительных и точных методов, позволяющих определять весьма низкие концентрации элементов. Создание таких методов приобрело особую актуальность в связи с разработкой в ИГЕМ АН СССР проблемы закономерностей распределения и форм нахождения платиновых металлов в рудах медно-никелевых месторождений, являющихся основными носителями платиноидов. Специфические особенности этих руд, практическое и теоретическое значение проблемы предопределяют особые требования к химико-аналитическим методикам. Существующие методы, главными из которых являются пробирно-спектральные и пробирно-химические, не в полной мере удовлетворяют этим требованиям.

Для решения поставленных задач сотрудниками ИГЕМ АН СССР и ИОНХ АН СССР была разработана новая полная схема анализа, включающая концентрирование платиновых металлов путем осаждения тиомочевинной (Пшеницын и др., 1959; Прокофьева и др., 1971; Пичков и др., 1969), получение чисто хлоридных форм их комплексных соединений (Прокофьева и др. 1971), разделение выделенной смеси комплексных хлоридов элементов группы платины

методом распределительной хроматографии на бумаге (Варшал и др., 1970<sub>1</sub>, Варшал и др., 1970<sub>2</sub>) и последующее количественное определение элементов в зонах спектрофотометрическими методами, методом визуального сравнения (Варшал и др., 1970<sub>3</sub>) и кинетическим методом (Варшал и др., 1970<sub>1-4</sub>).

### КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСНЫХ ХЛОРИДОВ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСЕЙ

Разложение проб и сокращение навески. Ввиду того, что медно-никелевые руды содержат благородные и платиновые металлы частично в виде сульфидов, казалось возможным использовать для растворения и удаления главной массы примесей серную или соляную кислоту. Исследования показали, что обогащение соляной кислотой менее эффективно и может сопровождаться потерями платиновых металлов в солянокислой вытяжке, поэтому использовали серную кислоту. В качестве фторирующего реагента применяли бифторид аммония. Обработку навески проводили в тефлоновых чашках.

На примере разложения медно-никелевых руд исследовали влияние количества бифторида аммония и серной кислоты на степень разложения навески руды. Показано, что количество бифторида аммония нецелесообразно увеличивать от одного до десятикратного (в зависимости от содержания силикатов в образце) по отношению к весу пробы. Увеличение количества серной кислоты заметно повышает степень обогащения, однако сопровождается значительными потерями платиновых металлов, переходящих в раствор. Чтобы выявить потери платиновых металлов при этой операции, определение последних проводили в серноокислом растворе по методике, изложенной в настоящей статье. В результате было обнаружено, что при содержании в исходной навеске руды 20—50 мкг Pt, 30—140 мкг Pd, 0,4—4 мкг Rh в серноокислый раствор переходит при серноокислотном обогащении 8 мкг Pt, 5—7 мкг Pd. Родий обнаружить не удалось. Эти потери удалось устранить, ссаждая платиновые металлы, перешедшие в раствор, тиомочевинной, в серноокислом растворе сразу же после удаления фторид-ионов без предварительного отделения неразложившейся части навески руды.

После фильтрования осадка его многократно промывали горячей водой, прокаливали и последовательно обрабатывали раствором соды (для отделения алюминия и кальция), а затем разбавленным раствором соляной кислоты (рН ~ 5). Проверка содовой и солянокислой вытяжек на содержание в них платиновых металлов показала, что при такой обработке потерь определяемых элементов не наблюдается.

В результате применения всех перечисленных выше химических операций удавалось сократить навеску анализируемого матери-

ала в зависимости от его состава в 50—100 раз и более. После озонирования осадка и сплавления полученного концентрата с перекисью натрия получали обогащенный платиновыми металлами раствор, содержащий, однако, относительно преобладающее количество неблагородных металлов.

Концентрирование платиновых металлов и получение чистой суммы платины, палладия, родия и иридия. Для концентрирования  $10^{-6}$ — $10^{-8}$  г платиновых металлов был применен метод осаждения тиомочевинной, модифицированный согласно рекомендациям В. Н. Пичкова и др. (1971); И. В. Прокофьева и др. (1971). Осаждение проводили при  $230^{\circ}$ , поскольку при этой температуре значительно увеличивается полнота осаждения платиновых элементов и уменьшается соосаждение сопутствующих элементов: меди, никеля, железа и др. Пересаживание осадка, выделенного тиомочевинной, позволяет практически полностью отделить сопутствующие элементы.

Получение из «тиомочевинной суммы» ионных форм платиновых металлов, пригодных для последующего хроматографического разделения. Комплексные хлориды платиновых металлов, используемые при хроматографическом разделении, могут быть получены из осадка, выделенного тиомочевинной, различными способами. Однако попытка получения этих хлоридов хлорированием прокаленного осадка, предварительно смешанного с хлоридом натрия, с помощью четыреххлористого углерода не увенчалась успехом. При хлорировании осадка, содержащего 6 мкг Rh, 54 мкг Pd, 58 мкг Pt и предварительно смешанного с хлористым натрием, в кварцевом сосуде, снабженном ловушкой, при температуре  $600$ — $700^{\circ}$  С около половины исходного количества каждого из металлов было обнаружено в налетах на стенках сосуда и в ловушке.

Другой способ получения комплексных хлоридов основан на окислении сульфидов, осажденных тиомочевинной, царской водкой. Однако даже при повторном выпаривании такого раствора с избытком соляной кислоты и хлорида натрия не удается полностью перевести платиновые металлы в хлориды. Это обусловлено, по-видимому, образованием полиядерных сульфатных комплексов элементов группы платины. Как показано в работе Л. В. Калабина (1971), деполимеризация таких соединений оптимально реализуется в щелочных средах. Именно поэтому при получении чистохлоридных комплексов эффективен прием, предусматривающий предварительную нейтрализацию содой сульфатных растворов, полученных при окислении сульфидов платиновых металлов (Прокофьева и др., 1971). Полнота перевода сосульфатных комплексов в хлоридные контролировали методом хроматографии на бумаге.

Схема последовательных аналитических операций этих первых стадий анализа, а также описание хода анализа приведены ниже.

Навеску руды весом 5—10 г смешивают в тефлоновой чашке с равным по весу количеством бифторида аммония и нагревают на электроплитке с закрытой спиралью в течение 1—2 час, периодически перемешивая тефлоновым шпателем. Затем в чашку добавляют 10—15 мл фтористоводородной кислоты и 15 мл серной кислоты (1:1) и нагревают в течение нескольких часов. Обработку серной кислотой (1:1) повторяют несколько раз, добавляя каждый раз по 5—15 мл кислоты и выпаривая содержимое чашки до вязкого состояния. После полного удаления фторид-ионов обработку серной кислотой прекращают, а содержимое чашки переносят с помощью тефлонового шпателя в стакан, емкостью 250—300 мл. Сюда же приливают 10—15 мл концентрированной серной кислоты, добавляют 0,15—0,20 г тиомочевины и нагревают до 230°. После охлаждения в стакан наливают 200—250 мл горячей воды, тщательно перемешивают содержимое и выдерживают в течение 20—30 мин на плитке с закрытой спиралью для возможно более полного растворения солей неблагородных металлов. Раствор осторожно декантируют, а осадок промывают 3—4 раза горячей водой, выдерживая каждый раз раствор с осадком на водяной бане. Раствор, полученный декантацией, кипятят для коагуляции осадка и пропускают через фильтр с белой лентой. Через него же фильтруют и основной осадок. Фильтр с осадком помещают в корундовый тигель, подсушивают и прокаливают при температуре 600—700° С.

Прокаленный осадок переносят в стакан и обрабатывают 10%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при кипячении. После 5—10 мин выстаивания раствор декантируют через плотный бумажный фильтр, а осадок в стакане промывают несколько раз водой декантацией. К осадку в стакане добавляют 100 мл воды и подкисляют раствор соляной кислотой до рН 5. После выстаивания вновь измеряют величину рН раствора и при увеличении рН подкисляют раствор до рН ~ 5. Осадок пропускают через плотный бумажный фильтр, промывают водой, подсушивают, помещают в корундовый тигель и прокаливают. К прокаленному осадку добавляют 3—6-кратный избыток перекиси натрия, перемешивают и сплавляют в муфельной печи при температуре 550—600° С. Плав осторожно обрабатывают водой, а затем соляной кислотой (1:1), перенося раствор в стакан емкостью 100—150 мл. К солянокислому раствору добавляют небольшое количество азотной кислоты или перекиси водорода и, закрыв стакан часовым стеклом, некоторое время нагревают. Затем раствор упаривают досуха на водяной бане, а сухой остаток обрабатывают несколько раз, смачивая его попеременно горячей водой и концентрированной соляной кислотой, упаривая каждый раз досуха. Сухие соли растворяют в минимальном количестве концентрированной соляной кислоты, добавляют 100—150 мл кипящей воды и фильтруют раствор для отделения осадка кремнекислоты и хлорида серебра. Полученный фильтрат упаривают до 5—10 мл, добав-

ляют 5—7 мл концентрированной  $H_2SO_4$  и осаждают платиновые металлы тиомочевинной (6—10 мг) при  $230^\circ$ . После осаждения раствор охлаждают, обмывают термометр, добавляют 100—150 мл воды и кипятят для коагуляции серы. Осадок отфильтровывают через стеклянный пористый фильтр № 4 и промывают несколько раз водой. Тигель Гуча с осадком помещают в тот же стакан, где проводят осаждение тиомочевинной, накрывают его стеклом и растворяют осадок в 50 мл царской водки при кипячении. После растворения осадка тигель вынимают с помощью стеклянной палочки и обмывают его водой. Стакан прикрывают часовым стеклом, тигель ставят на стекло и вновь промывают водой таким образом, чтобы вода с часового стекла попадала в стакан. Раствор в стакане упаривают и вновь повторяют операцию осаждения тиомочевинной. Осадок растворяют в царской водке и раствор помещают в стакан емкостью 25—50 мл.

После выпаривания добавляют 0,5—1,0 мл концентрированной  $H_2SO_4$ , нагревают до температуры кипения  $H_2SO_4$  и отдымливают ее. Сухой остаток смачивают водой, выпаривают досуха, снова добавляют несколько капель воды и нейтрализуют раствор 1—2 каплями 5%-ного раствора  $NaHCO_3$ . После выпаривания до влажных солей добавляют 2—3 капли концентрированной  $HCl$ , 1—2 капли 20%-ного раствора  $HClO_4$  и снова выпаривают раствор досуха. Перхлораты разрушают бромистоводородной кислотой, добавляя ее по каплям к влажным солям до прекращения выделения брома. Бромиды, в свою очередь, разрушают обработкой солей несколькими каплями царской водки. Затем к влажным солям добавляют 1 каплю 5%-ного раствора  $NaCl$ , несколько капель концентрированной  $HCl$  и выпаривают раствор на водяной бане или под инфракрасной лампой до влажных солей. Обработку концентрированной  $HCl$  повторяют 2—3 раза, выпаривая раствор каждый раз до влажных солей.

В результате этих операций получают чистую сумму комплексных хлоридов элементов группы платины, свободную от примесей сопутствующих элементов и пригодную для дальнейшего разделения на индивидуальные компоненты методом распределительной хроматографии на бумаге.

#### **РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ И ЗОЛОТА МЕТОДОМ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ И МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОНАХ**

На основе детального исследования хроматографического поведения элементов группы платины и золота в хлоридных системах с высаливателями рекомендованы оптимальные условия развития хроматограмм, их проявления и количественного определения элементов в зонах (Варшал, Шулик, Сычкова, 1970; Варшал, Сычкова и др., 1970; Варшал, Тихонова и др., 1970).

## Реагенты

1. Бумага для хроматографии марок «с» и «м» Ленинградской фабрики им. Володарского, бумага фирмы «Whatman» № 3, 40, 20, 542 и бумага марки «FN-1» (ГДР).

2. Стандартные растворы комплексных хлоридов элементов группы платины с концентрацией 2—3 мг/мл и 100 мкг/мл.

3. Метилэтилкетон, перегнанный при 78—79° С.

4. Растворитель: 10%-ный (по объему) раствор хлористоводородной кислоты в метилэтилкетоне.

5. 6—8%-ный водный раствор хлорида лития.

6. 2 н. раствор соляной кислоты.

7. 0,5%-ный этанольный раствор п-нитрозодиметиланилина.

8. Ацетатный буферный раствор. К 50 мл 4 М раствора ацетата натрия добавляют 53 мл 4 М раствора соляной кислоты, рН раствора  $2,2 \pm 0,2$ .

9. Раствор для проявления хроматограмм — смесь 0,5%-ного этанольного раствора п-нитрозодиметиланилина и ацетатного буферного раствора (рН 2,2) в соотношении 2 : 1.

10. 0,1%-ный водный раствор сульфонитрофенола М.

11. 5—7%-ный (по объему) раствор серной кислоты.

12. 0,01 М раствор сульфата церия (IV).

13. 0,01 М раствор нитрата закиси ртути.

## Основная аппаратура

1. Камеры для хроматографии диаметром 9 см и высотой 13—14 см, оборудованные стеклянными стойками высотой 11—13 см. В качестве камер для хроматографии можно использовать эксикаторы высотой 18 см и диаметром 17,5 см.

2. Пульверизатор для опрыскивания хроматограмм.

3. Микропипетки на 0,1, 1, 2 мл, соединенные с мембранным микроманипулятором Шилова.

4. Градуированные капилляры на 0,003 и 0,03 мл.

5. Спектрофотометры: СФ-4А, СФД-2.

6. Фотоколориметр ФЭКН-57 с термостатированной кюветой.

## Методика хроматографического разделения смесей платины, палладия, родия, иридия и золота

К смеси комплексных хлоридов, выделенной из анализируемых руд и минералов, а также и к стандартным растворам комплексных хлоридов элементов группы платины, помещенным в фарфоровые тигли емкостью 2—3 мл, добавляют 2 н. HCl в таком количестве (обычно от 0,03 до 3 мл), чтобы в аликвотной части этого раствора объемом 0,003 мл, наносимой с помощью градуированного капилляра в точку на линию старта, суммарное содержание плати-

новых элементов находилось в пределах от 0,01 до 200 мкг. Из раствора с помощью капилляра отбирают аликвотную часть объемом 0,003 мл и наносят на полоску хроматографической бумаги  $5 \times 25$  см, предварительно обработанную 6—8%-ным водным раствором хлорида лития и высушенную на воздухе. Оптимальное положение линии старта — 2,5 см от края бумажной полосы.

Для развития хроматограмм наиболее удобны цилиндрические стеклянные камеры диаметром 9 см и высотой 14 см. Камеры предварительно насыщают парами подвижного растворителя, для чего на дно камеры помещают 70—100 мл 10%-ного раствора хлористоводородной кислоты в метилэтилкетоне. Развитие хроматограмм осуществляется по способу восходяще-нисходящей хроматографии: высота восходящей части равна 11—13 см, экспозиция — около 1,5 час. Обязательным условием, успешного хроматографического разделения является тщательная герметизация камеры с помощью пластилина.

Ввиду того, что зона золота мигрирует по бумаге вблизи фронта растворителя ( $R_f$  золота = 0,95), процесс развития хроматограммы заканчивают, когда фронт растворителя еще не достигает края бумажной полосы и находится приблизительно на 15—20 см от линии старта.

Полученные хроматограммы высушивают на воздухе, а затем опрыскивают с помощью пульверизатора горячим раствором проявляющего реагента — смесью 0,5 %-ного раствора п-нитрозодиметиланилина и ацетатного буферного раствора. Образовавшиеся после проявления хроматограмм окрашенные продукты реакции легко обнаруживаются на желтом фоне бумаги. Зоны родия и платины окрашены в пурпурный цвет, зона палладия — в ярко-красный. Ярко-красная в момент проявления, зона золота быстро выцветает и приобретает бледно-сиреневую или серо-голубую окраску. Чувствительность обнаружения родия и палладия около 0,07—0,1 мкг элемента в зоне, а платины и золота — около 0,5—0,7 мкг в зоне. Как показано в работе (Варшал и др., 1970<sub>4</sub>), около 80% иридия локализуется в области значений  $R_f$  от 0,03 до 0,40, т. е. между зонами родия и палладия. Именно этот участок хроматограммы целесообразно вырезать для последующего определения иридия кинетическим методом.

### **Методика количественного определения платины, палладия, родия и иридия в зонах хроматограмм**

**Визуальное количественное определение элементов в зонах** целесообразно в интервале концентраций от 0,2—0,5 до 3—5 мкг в зоне и проводится после проявления хроматограмм и 12—24-часовой их экспозиции путем сравнения интенсивности окраски зон соответствующих элементов на эталонных хроматограммах (Варшал, Сычкова и др., 1970). Точность определения около 10—30%

от определяемой величины. Визуальному количественному определению из обычно сопутствующих платиновым металлам элементов мешают: родию — никель, платине — медь и теллур.

**Спектрофотометрическое определение родия и платины в зонах** осуществляют по реакции с п-нитрозодиметиланилином после извлечения элементов из зон элюированием, которое целесообразно проводить лишь после полного развития окраски, т. е. после 12—24-часовой экспозиции с момента проявления хроматограммы. Зоны помещают в стакан емкостью 50 мл, добавляют 3 мл ацетатного буферного раствора, 1—2 мл дистиллированной воды, 0,5 мл 0,5%-ного этанольного раствора паранитрозодиметиланилина, накрывают часовым стеклом и нагревают на водяной бане (85° С) в течение 30 мин для родия и 45 мин для платины. Затем раствор быстро охлаждают и переносят в мерную колбу емкостью 25—50 мл. Стенки стакана смывают 2—3 мл воды и раствор в мерной колбе доливают до метки этанолом. Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре против раствора, содержащего все компоненты, кроме платиновых элементов, в кюветах  $l = 10$  мм в интервале концентраций от 5 до 50 мкг и в кюветах  $l = 30$  мм в интервале концентраций от 1 до 10—15 мкг при  $\lambda = 525$  нм. Содержание элементов определяют по калибровочным графикам, построенным элюированием зон эталонных хроматограмм или их имитацией (Варшал, Сычкова и др., 1970). Чувствительность спектрофотометрического определения родия 1—2 мкг в 25 мл, платины — 5 мкг в 25 мл раствора.

Спектрофотометрическое определение палладия в зоне осуществляют по реакции с сульфонитрофенолом М. В работе С. Б. Саввина, Р. Ф. Прописцовой и Л. А. Охановой (1969) показано, что пригодные для количественного спектрофотометрического определения формы комплексных соединений палладия с сульфонитрофенолом М могут быть получены лишь в реакциях с исходными чисто хлоридными комплексными соединениями палладия. Они могут быть получены сухим сжиганием зоны палладия при 600° С, восстановлением образовавшихся окислов палладия муравьиной кислотой, растворением металлического палладия в царской водке с последующим 2—3-кратным выпариванием с концентрированной соляной кислотой.

После удаления целлюлозной основы палладий переносят 10—15 мл 5—7%-ного раствора серной кислоты в мерную колбу емкостью 25 мл. Туда же добавляют 0,5 мл 0,1%-ного водного раствора сульфонитрофенола М, доводят до метки 5—7%-ным раствором серной кислоты, перемешивают и нагревают на водяной бане (85° С) в течение 15 мин. После охлаждения раствора проводят спектрофотометрическое определение палладия против раствора, содержащего все компоненты, кроме последнего, при  $\lambda = 625$  нм в кюветах  $l = 10$  мм в интервале концентраций 1—40 мкг и в кюветах  $l = 30$  мм в интервале концентраций от 0,2 до 10—15 мкг. Содержание палладия определяют по калибровочным графикам, построенным исходя из стандартного раствора комплексного хлорида палладия или по-

лученным путем соответствующей обработки зон палладия эталонных хроматограмм или их имитаций.

Чувствительность спектрофотометрического определения палладия 0,2 мкг элемента в 25 мл раствора. Ввиду высокой избирательности реакции с сульфонитрофенолом М палладий можно легко определить и в исходной смеси элементов группы платины, без предварительного его отделения от других методом распределительной хроматографии на бумаге. Это очень удобно для расчета абсолютного содержания других элементов группы платины в анализируемой пробе. Палладий определяют как в зоне хроматограммы, так и в оставшейся смеси комплексных хлоридов, не нанесенной на бумагу спектрофотометрическим методом, описанным выше. Суммируя результаты, получают данные абсолютного содержания палладия в пробе. Из данных определения индивидуальных элементов в зонах хроматограммы рассчитывают относительное содержание каждого из элементов в смеси платиноидов. Зная абсолютное содержание палладия, рассчитывают абсолютное содержание других элементов группы платины в пробе.

**Определение иридия в зонах хроматограмм** осуществляют кинетическим методом (Варшал и др., 1970<sub>4</sub>). В качестве индикаторной используют реакцию восстановления церия (IV) нитратом закиси ртути, катализируемую субмикрочколичествами иридия (Тихонова, Яцимирский, 1968). Для определения иридия при весьма малом исходном количестве смеси благородных металлов, когда в ходе анализа можно получить лишь одну хроматограмму, следует вырезать участок хроматограммы от линии старта до зоны палладия. При достаточном для получения нескольких хроматограмм количестве суммы благородных металлов (более 50—80 мкг) для определения иридия используют участок хроматограммы от линии старта вплоть до зоны платины. Важно лишь не включать в определение зону золота ( $R_f = 0,95$ ) — единственного элемента из анализируемой смеси благородных металлов, мешающего определению иридия кинетическим методом. Чувствительность определе-

Т а б л и ц а 1

Результаты определения методом добавок содержания платины и палладия в сульфидной руде

(навеска руды 5 г)

№ обр.	Введено, мкг		Найдено, мкг							
	платина	палладий	методом визуальной колориметрии				спектрофотометрическим методом			
			платина		палладий		платина		палладий	
			I	II	I	II	I	II	I	II
1	10	25	10	10	24	25	10	7	23	20
2	10	25	8	10	22	24	8	10	24	22

Таблица 2

## Сравнительные результаты определения элементов группы платины в некоторых бедных материалах

№ обр.	Платина		Палладий		Родий	
	хромато- графичес- кий	пробирно-спек- тральный	хроматогра- фический	пробиро- спектраль- ный	хромато- графичес- кий	пробирно-спек- тральный
1	13,0	22	72	121	5,5	6,0
	20,0	22	82	121	6,0	2,0
2	26	24,5	88	85	27	
	24	—	70	—	24	6,0
3	2	3	20	15,4	14	9,1
4	9,0	15,0	45	56	3,0	2,0

ния иридия в зоне кинетическим методом 0,005—0,008 мкг эле-  
мента в зоне при относительной ошибке около 20%.

Полноту выделения элементов в ходе анализа контролируют двумя способами: методом добавок и сравнением результатов с данными пробирно-спектрального определения. В первом случае к навеске 5 г сульфидной руды, не содержащей элементы группы платины, добавляют стандартные растворы комплексных хлоридов платины (10 мкг) и палладия (25 мкг). Результаты определения приведены в табл. 1. Во втором случае анализируют навеску платиноносных руд весом 10—20 г. Результаты определения платины, палладия и родия сравнивали с результатами, полученными пробирно-спектральным методом (табл. 2).

## ВЫВОДЫ

Предложен экспрессный метод анализа руд и минералов, содержащих микрограммовые количества элементов группы платины. Метод включает концентрирование платиновых металлов путем осаждения тиомочевинной, получение чисто хлоридных форм их комплексных соединений, разделение выделенной смеси комплексных хлоридов элементов группы платины методом распределительной хроматографии на бумаге и последующее количественное определение элементов в зонах спектрофотометрическими методами, методом визуального сравнения и кинетическим.

## Литература

- Варшал Г. М., Сычкова В. А., Шулик Л. С. Применение метода распределительной хроматографии на бумаге для анализа смесей субмикрэлементов благородных металлов. Сообщение 1. Состояние вопроса.— Ж. анал. хим., 1970, 25, 2177.  
Варшал Г. М., Сычкова В. А., Шулик Л. С. Сообщение 2. Разделение смесей элементов группы платины и золота с применением хлоридов щелочных металлов в качестве высаливателей.— Ж. анал. хим., 1970, 25, 2188.

- Варишал Г. М., Сычкова В. А., Шулик Л. С. и др. Сообщение 3. Количественное определение индивидуальных элементов группы платины после разделения их смесей методом распределительной хроматографии на бумаге.— Ж. анал. хим., 1970, **25**, 2419.
- Варишал Г. М., Тихонова Л. П., Сычкова В. А., Шулик Л. С. Сообщение 4. Исследование хроматографического поведения иридия при помощи кинетического метода.— Ж. анал. хим., 1970, **26**, 2427.
- Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре.— Геохимия, 1956, № 1.
- Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород.— Геохимия, 1962, № 7.
- Калабина Л. В. Состояние палладия (II) и платины (IV) в растворах минеральных кислот и некоторых комплексообразующих реагентов. Автореф. канд. дисс. Киев, КПИ, 1971.
- Пичков В. Н., Прокофьева И. В., Шубочкин Л. К., Моргунов А. Ф. Осаждение микроэлементов иридия, рутения и осмия тиомочевинной.— В кн. «Анализ и технология благородных металлов». М., изд-во «Металлургия», 1971.
- Прокофьева И. В., Гинзбург С. И., Пичков В. Н. и др. Использование тиомочевины в ходе анализа сложных смесей, содержащих микрограммовые количества платиновых металлов.— Ж. анал. хим., 1971, **26**, 348.
- Пишеницын Н. К., Прокофьева И. В., Калинина А. Е. Применение тиомочевины для концентрирования платиновых металлов.— В кн. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Саввин С. Б., Прописцова Р. Ф., Оханова Л. А. Сульфонитрофенол-М — новый реагент на платину, ниобий и другие элементы.— Ж. анал. хим., 1969, **24**, 1634.
- Тихонова Л. П., Яцимирский К. Б. Новая каталитическая реакция для определения иридия.— Ж. анал. хим., 1968, **23**, 1413.
- Tertipis G. C., Beamish F. E. Geochemistry of the Platinum Metals, 14-A. Washington, 1965.

## ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

В. С. БЫКОВА

Предлагаемый метод основан на определении ниобия по реакции с сульфохлорфенолом С (Быкова, 1971) и тантала по реакции с кристаллическим фиолетовым (Боровикова, 1961; Быкова, Скрижинская, 1966). Ниобий и тантал предварительно отделяют от основной массы сопутствующих элементов. Оба элемента определяют из общей навески в виннокислом растворе. Метод рекомендуется для определения содержания от 0,001 до 2% пятиокисей ниобия и тантала. Ошибка определения 5—10 отн.%. Метод применим для массового анализа руд.

Для определения сотых долей процента ниобия и тантала и больше в породах обычного состава предлагается ускоренный вариант — без отделения сопутствующих элементов. Относительная ошибка определения 10—15%.

Опыты показали, что малые содержания ниобия и тантала (менее 0,01%) в силикатных породах могут быть определены только после отделения основных компонентов. В минералах и рудах сложного состава с высоким (> 10%) содержанием титана, цирко-

ния, вольфрама, молибдена и других необходимо предварительное выделение ниобия и тантала, если содержание их менее 0,1%. При анализе касситерита необходимо отделение основной массы олова при любом содержании ниобия и тантала. После отделения сопутствующих элементов едким натром и затем таннином вместе с танталом и ниобием остаются незначительные количества всех примесей, не мешающие определению тантала и ниобия.

При переведении тантала и ниобия в растворимое состояние обычно применяют винную кислоту в качестве комплексообразователя. Получающиеся при этом растворы неустойчивы, реакционная способность в них тантала со временем понижается. Для повышения устойчивости раствора автором применен тартрат аммония. Растворы при этом получаются устойчивыми, и, кроме того, повышается чувствительность определения — оптическая плотность экстракта фторотанталата кристаллического фиолетового выше, чем при применении винной кислоты.

Разложение для большинства танталониобиевых минералов и руд достигается обработкой плавиковой и серной кислотами с последующим сплавлением с пиросульфатом калия. Лишь немногие минералы трудно разлагаются по данному методу. В этом случае недоразложившуюся часть анализируемого материала следует сплавить с содой или со смесью буры и соды и присоединить к основному раствору. Неполнота разложения обнаруживается в начальной стадии анализа — при растворении пиросульфатного сплава. Неразложившиеся частицы минерала хорошо отличаются по цвету и по твердости от белого осадка сульфатов свинца, бария, фосфата циркония и др. В неразложившемся остатке может не оказаться минерал-носителя ниобия и тантала. Поэтому при массовом анализе новых, однородных партий руд неразложившийся остаток следует испытать на ниобий и тантал отдельно и после этого решать вопрос о выборе метода разложения.

Природные окислы и другие минералы с малым содержанием кремнекислоты разлагают сплавлением с пиросульфатом без предварительной обработки плавиковой и серной кислотами. Касситерит, циркон и другие, особо трудно разлагаемые минералы сплавляют со смесями буры и соды или перекиси натрия и едкого натра, многие минералы разлагаются сплавлением с содой. Данные методы разложения универсальны, но они несколько усложняют анализ. Так, при высоком содержании кремнекислоты для удаления ее приходится вводить аммиачное осаждение и обработку гидрооксидов плавиковой и серной кислотами. Аммиачное осаждение необходимо также после сплавления с перекисью натрия и едким натром (в никелевом тигле) для удаления никеля, кроме того, требуется разрушение перекиси водорода, образующейся при данном методе разложения.

В некоторых случаях удобен универсальный метод разложения сплавлением с бифторидом калия и борной кислотой. Образующийся при этом тетраборат калия является весьма эффективным реагентом.

том. При данном методе разложения удаляется кремнекислота, но последующее удаление фтор-иона несколько замедляет анализ.

При анализе руд, содержащих примеси касситерита или циркона, не всегда обязательно применение только универсальных методов разложения. Для промышленной оценки некоторых тантало-ниобиевых руд (колумбитовых, лопаритовых и др.) не обязательно учитывать те небольшие количества ниобия и тантала, которые входят в состав касситерита, циркона и других трудно разлагаемых минералов.

Ниже, в ходе анализа, дано описание следующих методов разложения: 1) обработки смесью плавиковой и серной кислот с доплавлением с пиросульфатом; 2) сплавления со смесью буры и соды; 3) сплавления со смесью перекиси натрия и едкого натра; 4) сплавления с бифторидом калия и борной кислотой. Три последних метода равноценны по эффективности. Сплавление с бурой и содой, с бифторидом калия и борной кислотой проводят в платиновой посуде, с перекисью натрия и едким натром — в никелевом тигле.

Отделение сопутствующих элементов необходимо при малом содержании ниобия и тантала или при анализе материалов сложного состава. Реагенты, применяемые для фотометрирования обоих элементов, специфичны, поэтому требуется отделение лишь основной массы сопутствующих элементов; допустимые количества их указаны при описании ускоренного варианта (см. стр. 54).

Вольфрам, молибден, ванадий, олово и др. отделяют осаждением гидроокисей ниобия и тантала едким натром в присутствии железа в качестве коллектора. Однократное осаждение достаточно даже при анализе вольфрамита, касситерита и других минералов с высоким содержанием указанных элементов. При значительном содержании меди (1%) или никеля (из тигля после сплавления с перекисью натрия) отделение от них проводят осаждением аммиаком. Остальные элементы: титан, цирконий, железо и др. отделяют таннином в 1 н. солянокислом растворе. Полнота выделения микрограммовых количеств ниобия и тантала обеспечивается введением желатины.

Титан и особенно цирконий частично осаждаются таннином в 1 н. соляной кислоте. Повышение кислотности способствует удержанию данных элементов в растворе. Поэтому при высоком содержании титана и циркония ( $> 10\%$ ) выделение ниобия и тантала таннином проводят в 1,6—1,8 н. солянокислом растворе. Оставшиеся после этого количества титана и циркония не мешают определению ниобия и тантала.

Установлено, что повышение кислотности в данном случае не вызывает потерь ниобия и тантала: полнота выделения их обеспечивается соосаждением некоторых количеств титана или циркония, всегда имеющим место при однократном танниновом осаждении. В отсутствие титана и циркония осаждение таннином при данной кислотности дает незначительные потери<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Например, при осаждении 200 мкг ниобия из 1,6 н. HCl в объеме 150 мл было получено 195 мкг. Применяли таннин с Шосткинского завода.

В присутствии фтора и сульфатов осаждение неполное, поэтому осаждение таннином следует проводить после выделения ниобия и тантала едким натром.

Переведение в раствор ниобия и тантала достигается применением в качестве комплексообразователя тартрата аммония. Конечный раствор пробы и раствор для разбавления аликвотных частей содержит 1,5% пиросульфата натрия, 4% тартрата аммония и имеет рН 4—5.

В навеске анализируемого материала должно содержаться ниобия и тантала не менее 10—20 мкг и не более 2—3 мг.

## ХОД АНАЛИЗА

### § 1. Разложение

**С и л и к а т ы.** Навеску 0,2—2 г в платиновой чашке слабо прокаливают, смачивают водой, прибавляют 5—10 мл  $H_2SO_4$  1 : 1, 5—10 мл HF, перемешивают и нагревают до начала выделения паров  $SO_3$ . Если разложение не закончилось, добавляют плавиковую кислоту, перемешивают, нагревают и выпаривают досуха. Остаток сплавляют с 3—5 г пиросульфата калия. Сплав обрабатывают при нагревании 20—30 мл HCl 1 : 1, раствор переводят водой в 200 мл стакан и отделяют сопутствующие элементы (см. § 2).

**О к с и л ы, м и н е р а л ы с м а л ы м с о д е р ж а н и е м к р е м н е к и с л о т ы.** Навеску 0,05—0,5 г в платиновом или кварцевом тигле сплавляют с 1—5 г пиросульфата калия до полного разложения. Сплав смачивают несколькими каплями концентрированной  $H_2SO_4$  и снова сплавляют. Сплав растворяют в 10—20 мл HCl 1 : 1, водой переводят в 200 мл стакан и отделяют сопутствующие элементы (см. § 2).

Если после разложения описанными выше методами остается небольшой недоразложившийся остаток, его отфильтровывают, озоляют и сплавляют с 10—20-кратным количеством соды. Если и после этого не достигнута полнота разложения (видны неразложившиеся частицы минерала), сплав охлаждают, добавляют равное количество безводной буры и снова сплавляют. После этого сплав растворяют в воде, подкисляют соляной кислотой и присоединяют к основному раствору.

Если же после растворения пиросульфатного сплава в соляной кислоте остается нерастворимый осадок продуктов разложения: сульфата бария, вольфрамовой кислоты или кремнекислоты, на него не обращают внимания и приступают к отделению сопутствующих элементов (см. § 2).

**Т р у д н о р а з л а г а е м ы е м и н е р а л ы :** циркон, касситерит, турмалин, корунд, шпинель, ставролит и др. Ниже приведены три метода разложения: 1) сплавление с бурой и содой; 2) сплавление с перекисью натрия и едким натром; 3) сплавление с бифторидом калия и борной кислотой.

**Сплавление с бурой и содой** В платиновой чашке или тигле расплавляют 6—8-кратное по отношению к навеске количество безводной буры, но не менее 2 г. В остывший тигель всыпают навеску <sup>1</sup> 0,1—0,5 г и затем соду в равном количестве с бурой. Сплавляют вначале при слабом нагревании, потом на паяльной горелке до полного разложения. При остывании плав на некоторое время становится прозрачным, и неразложившиеся частицы хорошо видны на дне тигля. Плав заливают водой и нагревают до его распада. Раствор переводят в 200 мл стакан, приливают концентрированную HCl из расчета 3—4 мл на 1 г плава, нагревают и отделяют сопутствующие элементы едким натром и таннином (см. § 2).

Если в навеске содержание кремнекислоты <sup>2</sup> более 100—200 мг или меди более 5—10 мг, их предварительно удаляют. Для этого после растворения плава в солянокислом растворе выделяют гидроокиси аммиаком, последний прибавляют до сильного запаха. Осадок отфильтровывают, промывают водой с небольшим количеством аммиака, смывают водой в платиновую чашку и обрабатывают плавиковой и серной кислотами. После этого избыток кислот удаляют выпариванием почти досуха, остаток обрабатывают 20—30 мл HCl 1 : 1, переносят водой в 200 мл стакан и отделяют сопутствующие элементы едким натром и таннином (см. § 2).

Если аммиачное осаждение проводится лишь для отделения меди и не требуется отделение кремнекислоты, тогда обработка плавиковой и серной кислотами исключается. В этом случае осадок гидроокисей смывают в 200 мл стакан, растворяют его в HCl и отделяют сопутствующие элементы едким натром и таннином (см. § 2). Если проба не содержит больших количеств ( $> 5-10$  мг) олова, вольфрама, молибдена, ванадия и фосфора, то при последующем отделении сопутствующих элементов можно исключить операцию осаждения едким натром и за аммиачным осаждением будет следовать выделение ниобия и тантала таннином (см. § 2).

**Сплавление с перекисью натрия и едким натром.** В никелевом тигле сплавляют 2—4 г едкого натра, тигель охлаждают, помещают в него навеску 0,1—0,5 г и сплавляют при темно-красном калении до прекращения вскипания. Прибавляют 1—2 г перекиси натрия <sup>3</sup> и продолжают сплавление до прекращения выделения кислорода (10—15 мин). Сплав растворяют в воде, раствор нагревают 20—30 мин для разрушения большей части перекиси водорода. Прибавляют 10—15 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 : 1 и для окончательного разрушения перекиси водорода прибавляют небольшими порциями при нагревании раствор марганцевокислого калия до исчезающего розового окрашивания.

<sup>1</sup> При содержании менее 20% олова, циркония и титана навеску можно увеличить.

<sup>2</sup> Кремнекислота способствует полноте выделения ниобия и тантала при последующем осаждении таннином, но в присутствии больших количеств ее танниновые осадки получаются слишком объемистыми.

<sup>3</sup> При анализе касситерита перекись натрия и едкий натр берут в обратном соотношении.

Для отделения никеля осаждают гидроокиси аммиаком, осадок отфильтровывают, промывают водой с добавкой аммиака. Осадок гидроокисей смывают в 200 мл стакан, прибавляют 5—10 мл соляной кислоты для растворения гидроокисей и отделяют сопутствующие элементы едким натром и таннином (см. § 2).

Если проба не содержит больших количеств (5—10 мг) олова, вольфрама, молибдена, ванадия и фосфора, то при последующем отделении сопутствующих элементов можно исключить операцию осаждения едким натром и за аммиачным осаждением будет следовать выделение ниобия и тантала таннином. Если в навеске предполагается содержание кремнекислоты более 100—200 мг, ее предварительно отделяют. Для этого осадок гидроокисей после аммиачного осаждения смывают в платиновую чашку, обрабатывают плавиковой и серной кислотами и после удаления их избытка и растворения остатка в соляной кислоте отделяют сопутствующие элементы (см. § 2).

**Сплавление с бифторидом калия и борной кислотой.** Навеску 0,1—0,5 г в платиновом 25—30 мл тигле или в чашке перемешивают с 3—5 г бифторида калия и нагревают, постепенно повышая температуру до красного каления. Если проба содержит большое количество кремнекислоты, навеску предварительно обрабатывают при нагревании 3—5 мл плавиковой кислоты и после этого прибавляют бифторид калия, постепенно нагревая до красного каления. Затем прибавляют 2—3 г борной кислоты, нагревают до прекращения вспенивания и далее на паяльной горелке до полного разложения. Жидкий горячий сплав прозрачен, и недоразложившиеся частицы минерала хорошо видны на дне чашки (при касситерите полное исчезновение частиц минерала наступает через 20—30 мин нагревания на паяльной горелке). К сплаву приливают 7—10 мл концентрированной  $H_2SO_4$ , нагревают на электроплитке, затем на слабом пламени горелки в течение 3—5 мин до выделения паров  $SO_3$ . Сиропобразную массу переводят в 250 мл стакан водой, прибавляют 5 мл концентрированной  $HCl$ , нагревают и отделяют сопутствующие элементы едким натром и таннином (см. § 2).

## § 2. Отделение сопутствующих элементов

**Осаждение едким натром.** К солянокислому раствору, полученному после разложения, прибавляют: 5 мл раствора хлорного железа (при малом содержании железа в пробе), 10%-ный раствор едкого натра до появления исчезающей мути, затем еще 15—20 мл. Раствор <sup>1</sup> 120—150 мл нагревают до кипения, прибавляют  $\frac{1}{2}$  чайной ложки бумажной пульпы и оставляют на полчаса на теплой плитке для коагуляции осадка. Осадок отфильтровыва-

<sup>1</sup> При анализе касситерита из навески 0,5 г общий объем раствора 200 мл, избыток раствора едкого натра 25 мл.

ют, промывают 2%-ным раствором хлористого натрия, смывают водой обратно в стакан и выделяют ниобий и тантал таннином, как указано ниже.

Если в навеске предполагается содержание титана или циркония не более 20—30 мг, железа (вместе с введенным) — не более 100 мг ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), а ниобия или тантала — не менее 100 мкг, тогда осаждение таннином можно не проводить. В этом случае осадок после выделения едким натром промывают 2—3 раза 2%-ным хлористым натрием, затем тщательно промывают 2%-ным раствором нитрата аммония, озоляют его в платиновом тигле и тантал и ниобий переводят в виннокислый раствор (см. § 3).

**О с а ж д е н и е т а н н и н о м.** Осадок гидроокисей после осаждения едким натром или аммиаком смывают обратно в стакан, прибавляют 20—25 мл 5%-ного раствора таннина, перемешивают, наливают 25 мл  $\text{HCl}$  1 : 1, стакан покрывают часовым стеклом и раствор (120—150 мл) кипятят 15—20 мин. После остывания раствора прибавляют малыми порциями при помешивании 15—20 мл 1%-ного раствора желатины. Раствор оставляют на 1 час или на ночь, перед фильтрованием энергично перемешивают, осадок отфильтровывают через тот же фильтр, промывают его  $\text{HCl}$  1 : 20 и слабо прокаливают.

В присутствии больших количеств кремнекислоты прокаленный остаток бывает очень объемистым и неполнота сгорания может быть не замечена. В этих случаях полноту сгорания можно проверить перемешиванием прокаленного остатка тонкой стеклянной палочкой или шпателем. Прокаленные окислы переводят в виннокислый раствор для фотометрирования (см. § 3).

Если в навеске содержание окиси титана более 50—60 мг или окиси циркония более 30—40 мг, отделение их таннином следует проводить при более высокой кислотности. К раствору после прибавления таннина (см. выше) приливают 40—50 мл  $\text{HCl}$  1 : 1. В остальном ход анализа такой же.

При анализе титановых и циркониевых минералов, когда в навеске может содержаться более 100—150 мг окислов титана или циркония, следует при выделении ниобия и тантала таннином увеличить объем раствора до 200—250 мл и количество реагентов.

### § 3. Переведение ниобия и тантала в виннокислый раствор

Прокаленные окислы в платиновом тигле обрабатывают при нагревании на электроплитке смесью 3—5 мл фтористоводородной кислоты и 2—3 мл серной кислоты 1 : 1. При высоком содержании кремнекислоты добавляют еще фтористоводородную кислоту. После растворения окислов выпаривают до паров  $\text{SO}_3$  (не досуха), прибавляют 0,5 г безводного сульфата натрия и нагревают до прекращения выделения паров  $\text{SO}_3$ . Для ускорения удаления избытка серной кислоты к концу нагревание следует проводить на электро-

плитке с сильным накалом. При этом сульфат натрия переводится в пиросульфат<sup>1</sup>.

Пиросульфатный сплав из тигля переносят в 50 мл стакан с помощью 10 мл 20%-ного раствора виннокислого аммония. Для этого в тигель приливают 2—3 мл раствора, нагревают 1—2 мин и перемешивают стеклянной палочкой, чтобы сплав отстал от дна тигля. Содержимое тигля переводят в стакан и тигель ополаскивают оставшейся частью раствора, затем 5,5 мл 2,5%-ного аммиака и под конец 10—15 мл воды. Раствор объемом 25—30 мл нагревают в течение 20—30 мин при температуре, близкой к кипению, перемешивают, доливают горячей водой до 30—40 мл и нагревают еще 10—15 мин. Более длительное нагревание не вредит. На небольшой нерастворимый осадок (сульфат бария, фосфат циркония, олово и др.) не обращают внимания.

Раствор переносят в колбу или цилиндр, доливают водой до 50 мл и оставляют на день или два<sup>2</sup>. В полученном растворе определяют из отдельных аликвот ниобий (см. § 4) и тантал (см. § 5).

Если ниобия и тантала в навеске предполагается более 0,5—1 мг, количество сульфата натрия и всех других реагентов удваивают, и тогда конечный объем тартратного раствора равен 100 мл.

#### § 4. Определение ниобия

Аликвоту с содержанием 5—50 мкг ниобия в 50 мл колбе доливают, если нужно, «раствором для разбавления» до 10 мл, прибавляют 3 мл 10%-ного солянокислого гидросиламина в HCl 1 : 2, 10 мл ацетона, разбавленного водой 1 : 1, 5 мл сульфохлорфенола С, содержащего трилон Б, перемешивают<sup>3</sup> и доливают до метки HCl 1 : 2. Раствор нагревают при 60—80° (в горячей воде) в течение 10—15 мин и после остывания (через 40—50 мин) измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 650 нм или на фотоколориметре с красным светофильтром (ФЭК-56, св. № 9; ФЭК-Н-57, св. № 8) в 30 или 50 мл кювете против нулевого раствора, содержащего все реактивы<sup>4</sup>.

Для калибровочного графика в 50 мл колбы отбирают 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора ниобия 10 мкг/мл,

<sup>1</sup> Не следует ускорять операцию нагреванием на горелке, так как около 500° начинается разложение пиросульфата натрия. 1 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  переходит в 1,5 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , грубым взвешиванием можно контролировать полноту удаления избытка серной кислоты в начале освоения метода.

<sup>2</sup> При недостаточном выстаивании тартратного раствора воспроизводимость результатов определения тантала ухудшается.

<sup>3</sup> При содержании в аликвоте более 10 мг Fe(III) раствор после введения гидросиламина нагревают до восстановления железа на водяной бане до обесцвечивания и после этого через 5—10 мин добавляют ацетон и т. д. (анализ без отделения сопутствующих элементов).

<sup>4</sup> Растворы гидросиламина и ацетона отмеривают мензуркой, сульфохлорфенола — пипеткой.

доливают до 10 мл «раствором для разбавления» и далее поступают, как при анализе проб.

Калибровочный график стабилен, и приготовление его необходимо только при употреблении новых партий реагентов.

### § 5. Определение тантала

Аликвоту с содержанием 5—30 мкг тантала помещают в пробирку емкостью 50 мл с притертой пробкой. Доливают до 10 мл «раствором для разбавления». Прибавляют <sup>1</sup> 1 мл  $H_2SO_4$  10 н., 10 мл бензола, 2 мл раствора фторида натрия, 1 мл красителя и сразу же экстрагируют встряхиванием в течение 1 мин. Пробку вынимают и дают стечь с нее жидкости по стенке пробирки, отстаивают 1 мин. Отбирают с помощью пипетки с грушей 7 мл экстракта в сухую пробирку, в которую предварительно вливают 3 мл ацетона. Смесь перемешивают и закрывают стеклянной пробкой или ватным тампоном. Фотометрируют при длине волны 580 нм и толщине слоя 10 мм относительно бензола. Если пользуются фотоколориметром ФЭК-Н-54 или 57, применяют светофильтр № 6, при измерении на ФЭК-56 — светофильтр № 7. Содержание тантала рассчитывают по калибровочному графику, вводя поправку холостого опыта. При введении реагентов для экстракции следует иметь в виду, что бензол может быть добавлен во все пробы одновременно, остальные реагенты — в указанной последовательности, только в одну пробу — непосредственно перед экстрагированием. Необходимо также соблюдать указанный интервал времени от момента экстракции до смешивания с ацетоном. После смешивания с ацетоном окраска устойчива в течение нескольких часов. Пробирки после экстракции моют водой, затем ополаскивают ацетоном и сушат. Пипетку для переноса экстракта ополаскивают ацетоном. Работу с бензолом следует проводить с вытяжной вентиляцией.

Для калибровочного графика в пробирки помещают 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл стандартного раствора тантала 10 мкг/мл, доливают до 10 мл «раствором для разбавления» и далее поступают, как при анализе проб.

### УСКОРЕННЫЙ ВАРИАНТ

Схема анализа состоит в следующем. Навеску разлагают плавиковой и серной кислотами с добавкой сульфата натрия, переводят в виннокислый раствор и в отдельных аликвотах данного раствора фотометрируют ниобий с сульфохлорфенолом С и тантал с кристаллическим фиолетовым. Определению ниобия мешает только молиб-

<sup>1</sup> Если в аликвоте содержится более 2 мг р. з. э. и более 5 мг алюминия (ускоренный вариант), прибавляют серную кислоту, содержащую железо (см. реагенты).

ден, образующий такое же синее окрашивание, как и ниобий, но в 30 раз менее интенсивное.

Влияние титана зависит от кислотности среды; с повышением кислотности оно ослабляется и в растворе 2 н. по соляной кислоте становится незначительным.

Цирконий образует с сульфохлорфенолом С интенсивно синее окрашивание, как и ниобий, но влияние его легко устраняется введением трилона.

Железо (III) при высоком его содержании (20%) может занижать результаты определения ниобия вследствие частичного разрушения реагента. Разрушение сульфхлорфенола С наблюдается при добавлении его в нейтральный или слабокислый ( $< 0,5$  н.) тартратный раствор. Поэтому перед введением реагента раствор подкисляют до 0,5—0,7 н. и добавляют гидроксилламин для создания восстановительной среды. При очень высоком содержании железа (III) — более 10 мг в аликвоте — его восстанавливают нагреванием раствора после введения гидроксилламина<sup>1</sup>.

Железо (II) может завышать результаты определения ниобия вследствие образования им с избытком реагента окрашенного соединения, трудно растворимого в сильноокислой среде ( $> 2$  н.). При этом раствор окрашивается в синий цвет, или выпадает синий осадок. Эти помехи устраняются нагреванием раствора и введением ацетона, обесцвечивающего постороннюю окраску, вызываемую железом. Кроме того, ацетон повышает стабильность раствора ниобиевого комплекса.

В тех же целях ограничивают количество реагента до минимального избытка. Ниобий реагирует с сульфохлорфенолом С в отношении Nb : R = 1 : 1, полное развитие окраски обеспечивается при пятикратном избытке реагента, и при фотометрировании до 50 мкг пятиоксида ниобия в объеме 50 мл вполне достаточно 1 мг сульфохлорфенола С. Так как содержание реагента в продажном препарате из разных партий может меняться, реактив перед употреблением должен быть испытан (см. реактивы).

Ввиду того, что синий комплекс железа (II) образуется при высокой кислотности раствора ( $> 2$  н.), следует все необходимое количество соляной кислоты вводить после всех реагентов, когда раствор достаточно разбавлен.

Вольфрам не дает окрашивания с сульфохлорфенолом С, но при содержании его более 10 мг в 50 мл фотометрируемого раствора начинает выделяться вольфрамовая кислота, в растворе появляется муть или осадок. Это следует учитывать при взятии навески и аликвоты. В материалах с высоким содержанием вольфрама, например в вольфрамите, возможно определение ниобия при содержании его 0,05% и больше.

<sup>1</sup> Не следует для восстановления железа применять аскорбиновую кислоту, присутствие ее ухудшает воспроизводимость вследствие частичного разрушения комплекса ниобия.

Присутствие в аликвоте более 100 *мкг* тантала существенно занижает результат определения ниобия.

В 50 *мл* фотометрируемого раствора допустимо содержание элементов (в *мг*): железа (III) 10; алюминия 10; кальция 5; вольфрама 5; циркония 3; титана 1,5; редкоземельных элементов 5; олова (IV) 2; ванадия 1; меди 500 *мкг*; молибдена 30 *мкг*; тантала 100 *мкг* в пересчете на окислы. Большие количества щелочных металлов не мешают определению.

Содержание реагентов в 50 *мл* фотометрируемого раствора (в *мг*): сульфохлорфенола С 1; трилона Б 100; гидросиламина 300; пиросульфата натрия 150; тартрата аммония 400; ацетона 5; кислотность раствора 2 н. по HCl.

Гидросиламин и трилон понижают оптическую плотность раствора ниобиевого комплекса, поэтому содержания их должны быть одинаковы в исследуемых и стандартных растворах. Окраска комплекса ниобия с сульфохлорфенолом С развивается в течение 1,5 *час* при комнатной температуре и через несколько минут — при 60—80°, после этого окраска устойчива в продолжение нескольких часов. Нагревание раствора повышает воспроизводимость результатов.

Определению тантала не мешают обычные спутники его в природных соединениях. В аликвоте, взятой для определения тантала, допустимо содержание элементов (в *мг*): железа 10; алюминия 8; кальция 5; редкоземельных элементов 5; вольфрама 5; циркония 5; титана 2 в пересчете на окислы. Ниобий при отношении Nb : Ta до 20 : 1 не влияет. Аликвота не должна содержать указанных выше элементов в сумме более 20 *мг*.

Бор мешает определению, но он полностью удаляется при обработке плавиковой и серной кислотами.

При содержании в аликвоте более 2 *мг* р.з.э. могут занижать результаты определения тантала. Присутствие железа устраняет это влияние, поэтому при анализе материалов с высоким содержанием р.з.э. (10%) следует вводить железо, если содержание его в пробе менее 10% в пересчете на окисел.

Алюминий при содержании его в аликвоте более 5 *мг* может в малой степени занижать результаты определения тантала. Это влияние также устраняется введением железа, если его нет в пробе, в количестве, приблизительно равном содержанию алюминия.

Железо может быть введено вместе с серной кислотой, добавляемой к тартратному раствору для создания необходимого рН = 1,2—1,4 перед экстракцией тантала.

## ХОД АНАЛИЗА

### Разложение

**С и л и к а т ы.** Навеску 0,1—0,5 *г* в платиновом тигле слабо прокаливают, смачивают водой, прибавляют 5—10 *мл* плавиковой кислоты, перемешивают, выпаривают до объема 2—3 *мл*, прибав-

ляют 5 мл  $H_2SO_4$  1:1 и нагревают до появления паров  $SO_3$ . Прибавляют 1 г безводного сернокислого натрия<sup>1</sup> и продолжают нагревание на сильной электроплитке до прекращения выделения паров  $SO_3$ .

**О к и с л ы.** В кварцевый тигель помещают 1 г безводного сернокислого натрия, прибавляют 10—12 капель концентрированной  $H_2SO_4$  и нагревают на электроплитке до спокойного плавления. После остывания в тигель помещают навеску минерала 0,1—0,2 г и сплавляют на горелке до полного разложения, под конец при красном калении. Плав смачивают несколькими каплями концентрированной  $H_2SO_4$  и нагревают на сильной электроплитке до прекращения выделения паров  $SO_3$ .

**Т р у д н о   р а з л а г а е м ы е   р у д ы.** Тантало-ниобаты и другие минералы, содержащие тантал в преобладающих количествах по отношению к ниобию, разлагаются плавиковой и серной кислотами очень медленно. В этих случаях для ускорения разложения следует навеску руды предварительно обработать фторидом аммония. В остальном ход анализа остается без изменения.

Навеску руды в платиновом тигле перемешивают с 2—3 г фторида аммония, сверху еще насыпают 1—2 г фторида аммония, тигель закрывают крышкой и нагревают на электроплитке до расплавления массы. После этого тигель открывают и продолжают нагревание до почти полного исчезновения фторида аммония. Налет фторида аммония со стенок тигля можно удалить, положив тигель на электроплитку боком. На крышку тигля ниобий и тантал не попадают, поэтому можно не обращать внимания на образовавшийся на ней налет. Во время нагревания жидкий плав следует несколько раз перемешивать щипцами, чтобы частицы руды не пристали плотно ко дну тигля. Температура электроплитки вполне достаточна для удаления фторида аммония, и более сильный нагрев применять не следует.

После удаления фторида аммония в тигель приливают 2—3 мл плавиковой кислоты, 2—3 мл серной кислоты 1:1, нагревают до появления паров  $SO_3$ , прибавляют 1 г безводного сернокислого натрия и продолжают нагревание до прекращения выделения паров  $SO_3$ .

### Переведение в раствор

Сульфаты переносят в 100 мл стакан с помощью 20 мл 20%-ного раствора виннокислого аммония (среднего). Для этого в тигель наливают 2—3 мл раствора, нагревают 1—2 мин, кусочки твердого сплава переводят стеклянной палочкой в стакан, тигель ополаскивают оставшейся частью раствора тартрата аммония, затем 11 мл 2,5%-ного аммиака и под конец водой. Раствор (50—60 мл) нагре-

<sup>1</sup> Сульфат калия неприменим вследствие образования трудно растворимых кислых тартратов его.

вают при частом перемешивании в течение 20—30 мин<sup>1</sup> при температуре, близкой к кипению, доливают горячей водой до 70—80 мл и еще нагревают при перемешивании 10—15 мин. Более длительное нагревание не вредит.

При высоком содержании кальция, стронция и бария может остаться нерастворимый осадок или муть, на что не обращают внимания. Обычно муть исчезает при более длительном нагревании и перемешивании. Раствор переносят в колбу или цилиндр, доливают водой до 100 мл, перемешивают и оставляют на день или два. Цилиндры удобнее, так как аликвоты отбираются из них без взмучивания осадка.

В полученном растворе определяют из отдельных аликвот ниобий и тантал, как указано выше.

### Специальные реактивы

1. Плавни: бура обезвоженная и сода; перекись натрия и едкий натр; бифторид калия и борная кислота.

2. Тартрат аммония средний — 20%-ный водный раствор.

3. «Раствор для разбавления». В 400—500 мл воды растворяют 10 г безводного сульфата натрия, 40 г тартрата аммония (среднего), прибавляют 11 мл 25%-ного аммиака, 3,8 мл концентрированной  $H_2SO_4$  и раствор доводят водой до 1 л, pH раствора 4,0—5,0. Раствор может храниться две-три недели.

4. Запасной раствор сульфохлорфенола С — 0,1%-ный, водный, может храниться длительное время в темном месте.

Содержание реагента неодинаково в продажном препарате из разных партий, поэтому реактив должен быть испытан. Необходимая концентрация сульфохлорфенола С устанавливается для каждой новой партии препарата. Если препарат чистый, значение оптической плотности раствора сравнения против воды составляет 0,33—0,35 (кювета 30 мм). При меньшем значении оптической плотности концентрацию сульфохлорфенола С соответственно повышают. Небольшие отклонения от указанной концентрации не имеют значения.

5. Краситель — 0,02%-ный водный раствор сульфохлорфенола С, содержащий 2% трилона Б. Готовится сливанием 100 мл запасного (0,1%-ного) раствора сульфохлорфенола С и 100 мл 10%-ного трилона Б, раствор доводят водой до 500 мл. Раствор пригоден в течение нескольких недель.

6. Раствор гидроксилamina 10%-ный в HCl 1 : 2, свежеприготовленный.

7. Стандартный раствор ниобия и тантала запасной. 10,0 мг пятиоксида ниобия и 10,0 мг пятиоксида тантала в кварцевом тигле сплавляют с 2 г пиросульфата натрия, при ярко-красном калении,

<sup>1</sup> Время нагревания увеличивают до 1 час, если содержание тантала преобладает над содержанием ниобия.

## Анализ горных пород и минералов с добавками ниобия и тантала

№ пробы	Порода, минерал, синтетическая смесь	Содержание* основных компонентов, %	Навеска, г	Содержание, %		Добавлено к навеске, мг		Общее содержание, %		Найдено** вместе с добавкой, %		Разница, %		Относительная ошибка, %	
				Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	Силикатная порода—контрольный образец с известным содержанием ниобия и тантала	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20, (Fe, Ca, Na)	1	0,008	0,005					0,009	0,005	0,001	0,000	+12	0
2			1	0,008	0,005	100		0,018		0,017		0,001		-6	
3			1	0,008	0,005	200		0,028		0,030		0,002		+7	
4	Та же порода, но состав усложнен добавками титана или циркония	TiO <sub>2</sub> 20, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 16, (Fe, Ca, Na)	1	0,006	0,004					0,007	0,004	0,001	0,000	+17	0
5			1	0,006	0,004	100	100	0,016	0,014	0,018	0,015	0,002	0,001	+12	+7
6			1	ZrO <sub>2</sub> 10, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 18,	0,007	0,004	200	200	0,027	0,024	0,029	0,023	0,002	0,001	+7
7		ZrO <sub>2</sub> 20, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 16, (Fe, Ca, Na)	1	0,006	0,004	200		0,026		0,029		0,003		+12	
8	Синтетическая смесь оксидов, не содержащая ниобия и тантала	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 16, CaO 6	1	Нет	Нет					Не обн.	Не обн.	0,000	0,000	0	0
9			1	»	»	100		0,010		0,009		0,001		-10	
10			1	»	»	100	100	0,010	0,010	0,010	0,011	0,000	0,001	0	+10
11	Касситерит	SnO <sub>2</sub> 95	0,5	0,026	0,002	100	100	0,046	0,022	0,045	0,021	0,001	0,001	-2	*-5
12			0,5	0,026	0,002	100		0,046		0,044		0,002		-4	

№ опыта	Порода, минерал, синтетическая смесь	Содержание* основных компонентов, %	Навеска, г	Содержание, %		Добавлено к навеске, мг		Общее содержание, %		Найдено** вместе с добавкой, %		Разница, %		Относительная ошибка, %	
				Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
13	Вольфрамит	WO <sub>3</sub> 75	0,2	0,095	0,007	200	200	0,195	0,107	0,185	0,100	0,010	0,007	-5	-7
14	Лопаритовая руда—контрольный образец	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10, (Ti, р.з.э., Ca, Na)	0,2	0,38	0,033					0,36	0,033	0,02	0,000	-5	0
15	Стандарт ниобиевой руды № 277	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 18 (Fe, Ca, Na)	0,2	0,11						0,107		0,003		-3	
16	Вольфрамит	WO <sub>3</sub> 75	0,1	0,112	0,006	100	100	0,212	0,106	0,217	0,103	0,005	0,003	+2	-3
17	Ильменит	FeO 45, TiO <sub>2</sub> 50	0,1	0,33						0,35		0,02		+6	

\* Содержание кремнекислоты везде >50%, кроме касситерита, вольфрамита и ильменита. В скобках помещены элементы, содержание которых <5%.

\*\* Для удобства сравнения даны результаты анализов также без добавок.

при повторном добавлении 2—3 капель концентрированной  $H_2SO_4$ . Перед введением пятиокисей для устранения потерь от разбрызгивания пиросульфат обезвоживают переплавлением в тигле. Под конец сплав смачивают 10—12 каплями концентрированной  $H_2SO_4$  и нагревают на электроплитке до прекращения выделения паров  $SO_3$ . Сплав переводят в 100 мл стакан 20 мл 20%-ного тартрата аммония, тигель ополаскивают 11 мл 2,5%-ного аммиака, затем водой. Раствор 50—60 мл нагревают 20—30 мин при температуре, близкой к кипению, при непрерывном перемешивании, доводят горячей водой до 60—70 мл, еще нагревают 10—15 мин и затем переводят в 100 мл колбу.

8. Стандартный раствор ниобия и тантала, содержащий по 10 мкг/мл пятиокисей ниобия и тантала, готовят 10-кратным разбавлением запасного раствора «раствором для разбавления». Раствор употребляют через 1—2 дня, он пригоден в течение длительного времени.

9. Кристаллический фиолетовый — 0,2%-ный водный раствор. Годен к употреблению через день; храниться может длительное время в темном месте.

10. Натрий фтористый — насыщенный водный раствор. 25 г фторида натрия растворяют в стакане в 500 мл горячей воды, оставляют на ночь и прозрачный, отстоявшийся над осадком раствор сливают в полиэтиленовый сосуд.

11. Бензол.

12. Ацетон чистый (бесцветный) — для тантала; разбавленный водой 1 : 1 — для ниобия.

13. Таннин — 5%-ный водный раствор.

14. Хлорное железо — 1%-ный раствор (10 мг/мл  $Fe_2O_3$ ).

15. Серная кислота 10 н.

16. Соляная кислота 1 : 2 (4 н.).

17. Серная кислота, содержащая железо.

В 100 мл 10 н. кислоты растворяют 2,5 г соли Мора. Раствор применяют в ускоренном варианте при высоком содержании р. з. э. и алюминия.

Метод испытан на стандартных образцах танталониобиевых руд. Результаты испытания представлены в таблице. В опытах 1—14 ниобий и тантал определяли после отделения сопутствующих элементов, в опытах 15—17 — без отделения, т. е. по ускоренному варианту.

### Литература

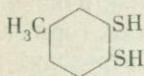
Боровикова А. А. Колориметрическое определение из одной навески тантала с кристаллическим фиолетовым и ниобия с роданидом.— Труды Казахск. н.-и. ин-та мин. сырья, 1961, вып. 6.

Быкова В. С. Фотометрическое определение ниобия в рудах с сульфохлорфенолом С.— В кн. «Методы химического анализа и состав минералов». Изд-во «Наука», 1971.

Быкова В. С., Скрижинская В. И. Фотометрическое определение тантала с кристаллическим фиолетовым и ниобия с роданидом из одной навески.— В кн. «Химический анализ минералов». Л., изд-во «Недра», 1966.

# ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА С ДИТИОЛОМ В ПОРОДАХ

А. А. РОЗБИАНСКАЯ



Толуол-3,4-дитиол, называемый обычно просто дитиолом, изучался впервые Кларком (Clark, 1936, 1937) как реактив на металлы сероводородной группы. Качественная и количественная реакция молибдена с дитиолом изучалась многократно (Агринская, 1959; Агринская, Петрашень, 1963; Hamence, 1940; Bagshawe, Truman, 1947; Wells, Pemberton, 1947; Shoort, 1951; Jeffery, 1955, 1956, 1957; Marshall, 1964 и др.); исследовалась также структура комплекса (Gilbert, Sandel, 1960).

Молибден образует с дитиолом в растворах минеральных кислот нерастворимое, окрашенное в зеленый цвет соединение, экстрагируемое различными полярными и неполярными растворителями. Реакция очень чувствительна. Селективность реакции дает большое преимущество дитиолу перед другими реактивами на молибден.

Дитиол — очень неустойчивый кристаллический порошок с температурой плавления  $31^{\circ}\text{C}$ , хранится обычно в запаянных ампулах. Приготовленные из него растворы разлагаются на воздухе. Поэтому метод определения молибдена с дитиолом долгое время не находил широкого применения.

Кларком (Clark, 1957; Clark, Tamale-Ssali, 1959) был синтезирован из дитиола и ацетата цинка цинковый комплекс дитиола. Это устойчивое соединение, из которого дитиол выделяется кислотой при добавлении его к кислому исследуемому раствору. Цинк-дитиол растворим на холоду в пиридине и водных растворах щелочи. В качестве реактива на молибден чаще всего применяется предложенная Кларком этанольная суспензия цинк-дитиола, более устойчивая во времени, чем дитиол и водные растворы цинк-дитиола.

При определении молибдена дитиолом необходимо контролировать влияние таких элементов, как олово, платина, железо, вольфрам, медь. Платина является геохимической редкостью. Она образует с дитиолом фиолетовый осадок: 100 мкг платины приблизительно эквивалентно 1 мкг молибдена (Clark, Axley, 1955). Применять в анализе платиновые изделия следует с большой осторожностью.

Железо (III) дает черный осадок, растворимый в органических растворителях. Характерная зеленая окраска молибдена с дитиолом приобретает желтоватый оттенок и со временем уменьшается. Железо (II) реакции не мешает.

Молибден отделяют от вольфрама экстракцией дитиолового комплекса из минеральнокислой среды, содержащей винную или лимонную кислоту (Шеллер, Поуэлл, 1962). Другой метод отделения молибдена от вольфрама основан на неспособности вольфрама

экстрагироваться в виде комплекса с дитиолом из 8—14 н. серной кислоты (Jeffery, 1956, 1957).

Олово образует красный осадок с дитиолом, сурьма — оранжевый. Они не мешают определению молибдена, если экстинкцию зеленого экстракта молибдена измерять при 660—680 мк (Buss et al., 1960).

Черный осадок меди с дитиолом нерастворим в органических растворителях, он собирается на границе двух фаз и образует черное кольцо. Влияние меди можно устранить, промывая органическую фазу соляной кислотой (North, 1956).

Таким образом, селективность метода определения молибдена с дитиолом обеспечивается определенной кислотностью среды, применением соответствующего восстановителя, переводом зеленого комплекса в органическую фазу.

Для экстракции дитиолового комплекса применяют изоамилацетат (North, 1956; Степанова, Якунина, 1962; Clark, Axley, 1955), хлороформ (Marshall, 1964), бензол (Агринская, Петрашень, 1963; Сендел, 1964), толуол (Scholl, 1962) и др.

В различных вариантах дитиоловый метод применяется для определения микрограммовых количеств молибдена в самых разнообразных органических и неорганических материалах. Основные работы по этому вопросу приведены в списке литературы.

#### МЕТОДИКА

Необходимые реактивы:

1. Стандартный раствор молибдена — 0,01 мг/мл, из этого раствора готовят растворы с меньшим содержанием молибдена.

Для приготовления стандартного раствора можно использовать молибдат аммония, металлический молибден или его трехокись. Титр приготовленного раствора необходимо проверять объемным или весовым методом.

2. Цинк-дитиол применяют в виде суспензии в этаноле. 0,2 г реактива растирают с небольшим количеством спирта до получения однородной суспензии. Переводят в темную склянку с притертой пробкой (лучше капельницу) и доводят до 50 мл 96%-ным спиртом. Перед употреблением встряхивают. На одно определение достаточно 15—20 капель. Учитывая простой способ приготовления, не следует готовить большой запас раствора, так как со временем цинк-дитиол, даже при хранении в холодильнике, разлагается. При этом дитиол дает желтый раствор и становится непригодным. В виде порошка цинк-дитиол устойчив при хранении в сухом прохладном месте.

3. Винная кислота, 50%-ный водный раствор.

4. Аскорбиновая кислота.

5. Плавиковая кислота.

6. Серная кислота, уд. в. 1,84.

7. Соляная кислота, уд. в. 1,12 и 4 н.

8. Бензол или толуол, х. ч.

9. Пергидроль.

10. Альфа-бензоинноксим. 2 г реактива растворяют в 100 мл этилового спирта.

11. Хлороформ.

12. Аммиак, 5%-ный.

Все применяемые реактивы должны быть высокой квалификации. Для приготовления растворов реактивов применяют воду, очищенную через катионит или бидистиллят в боросиликатной аппаратуре. Экстракцию проводят в делительных воронках емкостью 125 мл или градуированных пробирках из боросиликатного стекла.

### Простой метод определения молибдена в породах без отделения мешающих элементов

Разложение силикатных пород рекомендуется проводить плавиковой и серной кислотами обычными приемами. После щелочного сплавления обязательное выделение кремнекислоты делает метод громоздким. В образцах, богатых  $\text{SiO}_2$ , находят пониженное содержание молибдена. Очевидно, при полном обезвоживании  $\text{SiO}_2$  часть молибдена удерживается коллоидной кремнекислотой. Молибден был обнаружен после обработки выделенной с  $\text{HCl}$   $\text{SiO}_2$  плавиковой кислотой и сплавления остатка с карбонатами щелочных металлов. Кроме того, после сплавления или спекания в растворе получается слишком много солей щелочных металлов. Слишком большое разбавление приводит к потере чувствительности метода. Спекание с содой и окисью цинка можно применять, когда анализируются пробы с относительно большим содержанием молибдена ( $10^{-2}$ — $10^{-3}\%$ ) из малых навесок и определение может быть выполнено из небольшой аликвотной части раствора. В породах молибден встречается в очень малых количествах (менее 1 мкг/г).

### ХОД АНАЛИЗА

Навеску породы 0,1—1,0 г (в зависимости от предполагаемого содержания  $\text{Mo}$ ) в платиновой чашке смачивают водой, прибавляют 1—2 мл серной кислоты, 6—8 мл плавиковой кислоты и проводят разложение обычными приемами.

Плавиковую кислоту тщательно удаляют, так как фториды тормозят реакцию молибдена с дитиолом. После разложения добавляют 15—20 мл воды, нагревают до 70—80° С, растворяют соли и раствор вместе с нерастворимым остатком количественно переводят в стакан емкостью 50—100 мл. Приливают 5—10 мл  $\text{HCl}$  уд. в. 1,12 и 5—6 капель перекиси водорода, кипятят до полного ее разложения<sup>1</sup>. Раствор пропускают через бумажный фильтр в мерную

<sup>1</sup> Никаких окислительных сплавлений в платине проводить не рекомендуется. После разложения образца не следует обрабатывать тигель или чашку соляной кислотой. Перешедшая в раствор платина мешает реакции  $\text{Mo}$  с дитиолом. Все окислители разрушают дитиол, поэтому их следует тщательно удалять.

колбу емкостью 50—100 мл, фильтр промывают 2%-ной HCl. Если нерастворимый остаток велик и окрашен в темный цвет, фильтр с осадком озолотят в платиновом тигле, сплавляют с небольшим количеством соды, растворяют в воде и присоединяют к фильтрату в колбе. Объем раствора в колбе доводят до метки водой.

Небольшие количества серной кислоты реакции молибдена с дитиолом не мешают.

**Определение молибдена.** Аликвотную часть раствора, соответствующую содержанию 0,5 — 5,0 мкг Мо, переносят в стакан емкостью 50 мл и выпаривают до 1—2 мл. Остаток переводят в делительную воронку 4 н. HCl (10 мл). Добавляют 1 мл 50%-ного раствора винной кислоты, 0,3—0,4 г аскорбиновой кислоты, перемешивают и оставляют на 10—15 мин до полного восстановления трехвалентного железа (обесцвечивание раствора).

Аскорбиновая кислота восстанавливает железо и другие ионы, а также продукты окисления дитиола и обеспечивает полное образование комплекса молибдена с дитиолом. Молибден при этом восстанавливается до валентности не ниже пяти (Лазарев, Лазарева, 1958). К восстановленному раствору добавляют 15—20 капель суспензии цинк-дитиола (до молочно-белой мути), оставляют на 15—20 мин, периодически энергично встряхивая. Через 15 мин экстрагируют зеленый комплекс молибдена 3 мл бензола или толуола в течение 2 мин. После разделения фаз водную фазу тщательно отделяют и отбрасывают. Кончик трубки делительной воронки протирают жгутиком из фильтровальной бумаги. Экстракт сливают в сухую кювету и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с красным светофильтром или на спектрофотометре при длине волны 660—680 мкм. Раствором сравнения служит чистый бензол или толуол.

В полевых условиях фотометрическое измерение может быть заменено визуальным сравнением со шкалой эталонов. В этом случае экстракты из делительных воронок сливают в 10 мл 4 н. соляной кислоты в градуированные пробирки. В простейшем случае реакция, экстракция и определение могут быть выполнены в одной пробирке.

Для сохранения чувствительности определения извлечение комплекса Мо-дитиола проводят сначала небольшим количеством бензола или толуола (1—2 мл). Если содержание молибдена превышает 5 мкг, экстракт разбавляют бензолом (толуолом).

**Построение калибровочного графика.** В делительные воронки вносят по 10 мл 4 н. HCl и стандартный раствор молибдена (0,5—5,0 мкг). В каждый раствор последовательно добавляют 1 мл 50%-ной винной кислоты, 0,3—0,4 г аскорбиновой кислоты, 15—20 капель суспензии цинк-дитиола, затем тщательно перемешивают. Через 15—20 мин добавляют 3 мл бензола (толуола) и встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз водный слой отбрасывают. Экстракт переносят в сухие кюветы и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с красным светофильтром или на спектрофотометре при длине волны 660—680 мкм. По

полученным данным строят калибровочную прямую. Для визуальной колориметрии экстракты вливают в градуированные пробирки, содержащие по 10 мл 4 н. HCl. Шкала устойчива в течение 8—10 дней, если она защищена от прямого дневного света. В этом большое преимущество дитиолового метода перед роданидным. Шкала в бензоле (толуоле) устойчива более длительное время, чем в других органических растворителях в контакте с водной фазой и после отделения от нее.

Можно построить шкалу для 0,1—0,5 мкг Мо и экстрагировать дитиоловый комплекс 1 мл бензола (толуола). Колориметрирование проводят в пробирках малого диаметра.

### Определение молибдена в породах сложного состава после отделения от мешающих элементов экстракцией хлороформом комплекса молибдена с альфа-бензоинноксимом

Определению молибдена с дитиолом мешают платина, мышьяк, сурьма, олово. Большие количества меди не удается отделить промыванием бензольного экстракта соляной кислотой. При работе с большими навесками железистых образцов возникают затруднения в восстановлении железа аскорбиновой кислотой.

На наличие мешающих примесей обычно указывает отличный от зеленого тон окраски комплекса молибдена с дитиолом.

При анализе образцов сложного состава мешающие элементы можно эффективно отделить из кислого раствора, экстрагируя хлороформом комплекс молибдена с альфа-бензоинноксимом; при этом происходит также его обогащение.

Экстракция может быть выполнена как из сернокислой (Шарло, 1965; Синякова, Глинкина, 1956; Степанова, Якунина, 1962), так и из солянокислой среды (Hoepes, Stone, 1960).

Опыт показал, что экстракцию комплекса молибдена с альфа-бензоинноксимом в хлороформ лучше проводить из сернокислого раствора: количественное извлечение достигается меньшим числом экстракций, уменьшается количество экстрагируемых примесей. Кроме того, в солянокислой среде легко протекает восстановление Мо (VI) до низших валентностей спиртовым раствором реактива, что приводит к снижению процента экстрагируемости молибдена. Вместе с молибденом экстрагируется только вольфрам. Хром и ванадий образуют нерастворимые осадки с альфа-бензоинноксимом, но они не экстрагируются из кислого раствора, и их присутствие не мешает также при экстракции дитиолового комплекса бензолом (или толуолом).

### ХОД АНАЛИЗА

Солянокислый раствор, полученный после разложения образца, выпаривают до паров серного ангидрида (серная кислота в небольшом количестве остается от разложения образца плавиковой

и серной кислотами). Соли растворяют в воде при нагревании и раствор фильтруют в делительную воронку через маленький фильтр, прибавляют серную кислоту до концентрации 2—3% (по объему)<sup>1</sup>. Общий объем в делительной воронке не должен превышать 20—30 мл. Затем вводят 2 мл 2%-ного спиртового раствора альфа-бензоинноксима, тщательно перемешивают и через 10—15 мин проводят экстракцию тремя порциями по 5 мл хлороформа, встряхивая в течение 2 мин. Водную фазу тщательно отделяют. Экстракты собирают в другую делительную воронку, в которой проводят реэкстракцию молибдена двукратно порциями по 5 мл 5%-ного раствора аммиака, энергично встряхивая воронку с раствором. Нижний хлороформенный слой сливают, аммиачный раствор Мо, оставшийся в воронке (10 мл), осторожно нейтрализуют соляной кислотой по лакмусовой бумажке. Устанавливают кислотность 4 н. по HCl, добавляя 1 мл 50%-ной винной кислоты, 0,3—0,4 г аскорбиновой кислоты, 15—20 капель цинк-дителиола и проводят экстракцию молибдена бензолом (толуолом).

Определение молибдена заканчивают фотометрически или визуальным методом, как описано выше (см. стр. 63).

## ВЫВОДЫ

Разработан экстракционно-фотометрический метод определения малых количеств молибдена с дителиолом в двух вариантах. Разложение навески образца проводится кислотами. В солянокислом растворе молибден восстанавливается аскорбиновой кислотой и обрабатывается цинк-дителиолом. Образующийся зеленый комплекс молибдена с дителиолом экстрагируется бензолом или толуолом. Для устранения влияния вольфрама в раствор добавляется винная кислота.

Для пород сложного состава, во втором варианте, проводится предварительное отделение молибдена от мешающих элементов экстракцией хлороформом комплекса молибдена с альфа-бензоинноксимом. Реэкстракция молибдена из хлороформенного слоя проводится аммиаком. Это позволяет избежать малоудобной операции окисления соединения молибдена с альфа-бензоинноксимом хлорной кислотой, рекомендуемой другими авторами, перед колориметрическим определением молибдена.

Высокая чувствительность реакции — 0,1 мкг в 1 мл бензола (толуола) дает возможность определять молибден без предваритель-

<sup>1</sup> Нейтрализовать солянокислый раствор аммиаком для установления кислотности раствора по  $H_2SO_4$  перед экстракцией комплекса Мо с альфа-бензоинноксимом хлороформом, как указывают Н. А. Степанова и Г. А. Якунина (1962), мы не рекомендуем. Как показали наши опыты, присутствие аммонийных солей в растворе снижает экстрагируемость комплекса хлороформом и приводит к заниженным результатам определения молибдена. Экстракции дителиолового комплекса бензолом (толуолом) аммонийные соли не мешают.

ного концентрирования. Тысячные доли процента можно определить из навески 0,05—0,2 г.

Определению молибдена не мешают вольфрам, хром, ванадий, уран, марганец, свинец, железо (II), алюминий, титан, кобальт, никель,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , присутствие винной и лимонной кислот. Определение может быть выполнено визуально по методу стандартных серий или фотометрически.

Метод с большой производительностью может применяться как поисковый геохимический.

### Литература

- Агринская Н. А.* Сравнительное изучение дитиола и тиооксина как реактивов на молибден.— Труды Совещания вузов и заводских лабораторий юго-востока СССР по физико-химическим методам контроля производства. Изд-во Ростовск. ун-та, 1959.
- Агринская Н. А., Петрашень В. И.* Изучение реакции молибдена с толуол-3,4-дитиолом. Сообщение 1.— Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, 1963, 143.
- Лазарев А. И., Лазарева В. И.* Применение аскорбиновой кислоты при определении молибдена роданидным методом.— Заводск. лабор., 1958, 24, 798.
- Сендел Е. Б.* Колориметрические методы определения следов металлов. Изд-во «Мир», 1964.
- Синякова С. И., Глинкина М. И.* Полярографический каталитический ток молибдена и его использование для определения микрограммовых количеств молибдена.— Ж. анал. хим., 1956, 11, вып. 5.
- Степанова Н. А., Якунина Г. А.* Определение микрограммовых количеств молибдена и вольфрама в минеральном сырье при помощи толуол-3,4-дитиола.— Ж. анал. хим., 1962, 17, вып. 7.
- Шарло Г.* Методы аналитической химии. Изд-во «Химия», 1965.
- Шеллер В. П., Поуэлл А. Р.* Анализ минералов и руд редких элементов. Госгеолтехиздат, 1962.
- Bagshawe B., Truman R. I.* A method for the Determination of Tungsten in Steel using Toluene-3,4-Dithiol. The Removal of Molybdenum Interference by Selective Extraktion.— Analyst, 1947, 72, № 854.
- Buss H., Kohlschütter H. W., Miedtank S.* Bestimmung kleiner Molybdängehalte in Wolfram und Wolframverbindungen.— Zeitschr. analyt. Chem., 1960, 178, H. 1, S. 1.
- Clark L. J., Axley J. H.* Molybdenum Determination in Soils and Rocks with Dithiol.— Analyst. Chem., 1955, 27, № 12, p. 2000.
- Clark R. E. D.* The Detection and Colorimetric Determination of Tin by means of Substituted 1: 2-Dimercaptobenzenes. A specific for Tin.— Analyst., 1936, 61, № 721, p. 242.
- Clark R. E. D.* The Colorimetric Determination of Tin by means of Toluene-3: 4-Dithiol («Dithiol»).— Analyst, 1937, 62, № 738, p. 661.
- Clark R. E. D.* O-Dithiols in Analysis. Part IV. Diacetyl toluene-3: 4-Dithiol, Dibenzoyltholuene-3: 4-Dithiol and the Zink Ccomplex of Toluene-3: 4-Dithiol.— Analyst, 1957, 82, № 972, p. 182.
- Clark R. E. D., Tamale-Ssali C. E.* O-Dithiols in Analysis. Part VIII. Use the Zink Complex of Toluene-3: 4-Dithiol in the Field Testing of Ores and Minerals.— Analyst, 1959, 84, № 994, p. 16.
- Gilbert T. W., Sandel E. B.* Reaktion of Dithiol with Molybdenum. — J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, № 5, p. 1087.
- Hamenec J. H.* A new Test for the Detection of Molybdenum and Tungsten.— Analyst, 1940, 65, № 768, p. 152.
- Hoenes H. J., Stone K. G.* Analytical Chemistry of  $\alpha$ -Bensoin oxime Complexes of Molybdenum, Tungsten and Vanadium.— Talanta, 1960, 4, № 4, p. 250.

- Jeffery P. G.* A field method for the Determination of Tungsten and Molybdenum in Rocks, Soils and Plant Ash.—Records Geol. Survey Uganda, 1953, 75—9 no C. A., 1955, 49, № 10121.
- Jeffery P. G.* The Simultaneous Photometric Determination of Molybdenum and Tungsten in Silicate Rocks.—Analyst, 1956, 81, № 959, p. 104.
- Jeffery P. G.* Photometric Determination of Molybdenum in Tungsten Ores.—Analyst, 1957, 82, № 977, p. 558.
- Marshall N. J.* Rapid Determination of Molybdenum in Geochemical Samples using Dithiol.—Econ. Geol., 1964, 59, № 1, p. 142.
- North A. A.* Geochemical Field Methods for the Determination of Tungsten and Molybdenum in Soils.—Analyst, 1956, 81, № 968, p. 660.
- Scholl W.* Landwirtsch. Forsch., 1962, 16, S. 138. Перевод с нем. «Вопросы прикладной геохимии». Вып. 1. Изд-во «Недра», 1966.
- Short H. G.* Determination of Tungsten and Molybdenum in Titanium. —Analyst, 1951, 76, № 909, p. 710.
- Wells J. E., Pemberton R.* The Microchemical Determination of Molybdenum in Steel.—Analyst, 1947, 72, № 854, p. 185.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ НИЗШИХ ВАЛЕНТНОСТЕЙ МОЛИБДЕНА В СВЯЗИ С ПРИМЕНЕНИЕМ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

### СООБЩЕНИЕ I. ПЯТИВАЛЕНТНЫЙ МОЛИБДЕН

А. А. РОЗБИАНСКАЯ

Молибден в своих соединениях проявляет различную валентность: +6, +5, +4, +3. Поэтому он сравнительно легко изменяется в окислительно-восстановительных условиях. Соединения низших валентностей молибдена представляют большой интерес в аналитической химии и в геохимии.

Объемные методы определения молибдена в большинстве случаев предусматривают восстановление до пятивалентного состояния с последующим титрованием окислителем. Нередко Мо (V) служит титратором (Тоугку et al., 1938<sub>1-3</sub>). Широко используются фотометрические методы определения пятивалентного молибдена (роданидный, дитиоловый и др.). В связи с этим изучение свойств пятивалентного молибдена поможет разобраться в комплексе тех сложных явлений, которые часто наблюдаются при проведении количественных определений молибдена тем или иным методом.

Молибден принадлежит к металлам сероводородной группы. При осаждении  $H_2S$  Мо (VI) частично восстанавливается. В литературе можно встретить утверждение, что молибден не осаждается сероводородом, потому что образуется пятивалентный молибден. Однако, как показали наши исследования, пятивалентный молибден прекрасно осаждается сероводородом. Прокаленный в вакууме пентасульфид превращается в дисульфид —  $MoS_2$ , который может служить весовой формой определения молибдена. При прокаливании на воздухе образуется  $MoO_3$ .

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЯТИВАЛЕНТНОГО МОЛИБДЕНА

Пятивалентный молибден может быть получен при восстановлении шестивалентного или при окислении низших степеней окисления молибдена. Восстановление шестивалентного молибдена до пятивалентного многократно изучалось в связи с его количественными титрометрическими методами определения.

В умереннокислой среде восстановление протекает строго до  $\text{Mo (V)}$  такими металлами, как ртуть (Анкундинова, Петрашень, 1956), серебро (Birnbauм, Walden, 1938; Hiskey et al., 1939; Weiner, Boris, 1958), висмут (Бусев, 1962; Сырокомский, Клименко, 1950), а также двухвалентным оловом (Höltje, Geyer, 1941<sub>1</sub>; Lang, Cottlieb, 1936), трехвалентным титаном (Николаева и др., 1968; Höltje, Geyer, 1941<sub>1</sub>), аскорбиновой кислотой (Лазарев, Лазарева, 1958), гидразином (Бусев, Чжан Фань, 1959; Höltje, Geyer, 1941<sub>1</sub>) и др. Степень восстановления определяется условиями опыта и зависит главным образом от кислотности раствора.

Чистые растворы  $\text{Mo (V)}$ , не содержащие посторонних ионов, можно приготовить в кислой среде по реакции:  $2 \text{Mo (VI)} + \text{Mo (III)} \rightleftharpoons 3 \text{Mo (V)}$  (Бусев, Ли Гын, 1960; Ruis, Coronas, 1949). При избытке  $\text{Mo (III)}$  возможно образование  $\text{Mo (IV)}$ :  $\text{Mo (V)} + \text{Mo (III)} \rightleftharpoons 2 \text{Mo (IV)}$  (Müller, 1927; Guibe, Souchay, 1957). Красная форма  $\text{Mo (III)}$  имеет потенциал, не превышающий  $+0,12 \text{ в}$ , а зеленая форма  $-0,18-0,2 \text{ в}$  (Foerster, Fricke, 1923; Латимер, 1954). Чрезвычайно легкая окисляемость  $\text{Mo (III)}$  кислородом воздуха требует специальных условий его получения в атмосфере очищенного азота.

Мы предложили получать чистые сернокислые или солянокислые растворы  $\text{Mo (V)}$  восстановлением  $\text{Mo (VI)}$  металлическим молибденом. Восстановление протекает медленно на холоду и быстрее при нагревании. Образование  $\text{Mo (V)}$  заметно по характерной виннокрасной окраске солянокислого раствора (оранжево-коричневой окраске сернокислого раствора) и контролируется определением общего содержания молибдена и восстановленной формы. Восстановление следует считать законченным, когда содержание  $\text{Mo}_{\text{общ}} = \text{Mo (V)}$ . Такие растворы можно сохранять длительное время, опустив для стабилизации в раствор кусочки металлического молибдена. Металл очень медленно растворяется, обогащая раствор молибденом; перед употреблением следует контролировать общее содержание молибдена и содержание  $\text{Mo (V)}$ . Восстановление надо проводить в 6—8 н. кислоте без особых предосторожностей. Если необходимо, перед употреблением кислотность можно снизить разбавлением раствора. В более концентрированных растворах серной кислоты восстановление протекает медленнее, что, вероятно, связано с более медленным образованием зеленой формы  $\text{Mo (V)}$  и сравнительно пассивным состоянием металлического молибдена в концентрированных растворах серной кислоты.

Сернокислые растворы  $\text{Mo (V)}$  мы получали также электролизом.

Из работ Ф. Форстера, Е. Фрике и Р. Хаусвальда (Foerster, Fricke, Hausswald, 1923, 1930), Р. Хельтье и Р. Гейера (Höltje, Geyer, 1941<sub>1</sub>) известно, что электролитическое восстановление кислых растворов молибдена протекает в две стадии: сначала образуется  $\text{Mo(V)}$ , а затем  $\text{Mo(III)}$ . Получение растворов пентавалентного молибдена путем электролитического восстановления требует специальной, но не сложной аппаратуры. Преимуществом метода следует считать получение растворов  $\text{Mo(V)}$ , не содержащих посторонних ионов.

Электролиз проводят в низком цилиндрическом сосуде емкостью 500 мл, закрытом крышкой из плексигласа с резиновой прокладкой. Анодное и катодное пространство изолируют. Через отверстие в крышке укрепляют: 1) сосуд со стеклянным пористым дном, который служит анодной камерой, с анодом в виде платиновой спирали; 2) платиновый катод, представляющий собой гладкую платиновую пластинку, впаянную в стеклянную трубку; 3) бюретку для периодического отбора и титрования проб жидкости в отсутствие воздуха; 4) трубки для ввода и выхода углекислого газа (или азота). Для восстановления применяют раствор  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в 4 н. серной кислоте. Концентрация молибдена составляет 2 г/л. Электролиз проводят при силе тока 0,5—0,7 а, напряжении 5—6 в и температуре 20—25° С. Чтобы температура не повышалась, ячейку помещают в баню, через которую непрерывно циркулирует вода. С помощью специального устройства электролиз можно проводить длительно и непрерывно, чередуя включение прибора от сети и аккумулятора. Последний автоматически подзаряжается во время электролиза от сети. Катодное и анодное пространство заполняют одним и тем же раствором молибдата натрия в серной кислоте. Перемешивание электролита осуществляют током углекислого газа.

Процесс восстановления  $\text{Mo(VI)}$  до  $\text{Mo(V)}$  на гладкой платине протекает со значительной поляризацией, сопровождающейся заметным падением тока. Ф. Форстер и Е. Фрике объясняют поляризацию образованием на поверхности катода диафрагмы, состоящей из осадка синего соединения, рассматриваемого обычно как соединение пяти- и шестивалентного молибдена, в котором отношение молибдена к кислороду больше 1 : 2,5, но меньше 1 : 3 (Killefer, Linz, 1952). Если катод вынуть, сполоснуть и начать электролиз снова, то на короткое время поляризация устраняется, электа синее соединение не образуется вновь. С увеличением концентрации  $\text{Mo(V)}$  в растворе поляризация почти исчезает.

Процесс восстановления в солянокислой среде протекает почти так же, как и в сернокислой. При равных плотностях тока и концентрации кислоты в сернокислой среде отмечена меньшая поляризация, чем в солянокислой. Кислотность раствора существенно влияет на процесс восстановления. Скорость восстановления в 3—6 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  больше, чем в более концентрированных растворах кислоты.

Во время электролиза следят за силой тока, окраской раствора и степенью восстановления. Образование яркого красно-коричнево-

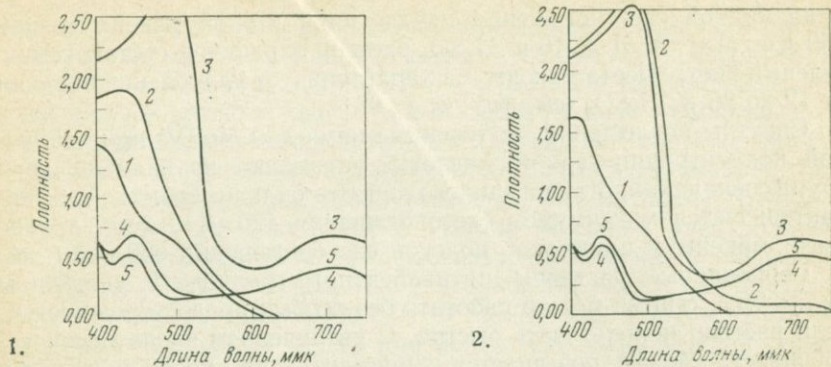
го раствора служит признаком полного восстановления до Мо (V). Количественную оценку реакции восстановления проводят в зависимости от природы начального и конечного растворов. Чтобы определить степень восстановления, необходимо прежде всего знать общее содержание молибдена. Для определения общего содержания молибдена в исходном растворе Мо (VI) осаждают в виде  $\text{MoS}_3$  и после прокаливания взвешивают, как обычно, в виде  $\text{MoO}_3$ , или Мо (VI) восстанавливают до Мо (V) в висмутовом редукторе (Сырокомский, Клименко, 1950), полученный Мо (V) титруют перманганатом.  $\text{KMnO}_4$  окисляет любую восстановительную форму молибдена до шестивалентного. Под конец титрования окисление происходит медленно, поэтому пробу раствора вливают в избыток железо-аммиачных квасцов, затем титруют раствором  $\text{KMnO}_4$ . Растворы Мо (V) можно титровать также ванадатом, сульфатом церия и бихроматом калия (Tourky et al., 1948<sub>3</sub>) с соответствующими индикаторами или потенциометрически.

### СВОЙСТВА Мо(V)

Растворы Мо (V) ярко окрашены. Цвет восстановленного раствора зависит от природы и концентрации кислоты и концентрации Мо (V) в растворе. Окраска Мо (V) в 2—4 н.  $\text{HCl}$  — красновато-коричневая, в 6 н. кислоте — буровато-зеленая, в еще более кислой среде — изумрудно-зеленая. Из изумрудно-зеленых растворов Ф. Форстер и Е. Фрике выделили с помощью хлоридов щелочных металлов зеленое кристаллическое соединение типа  $\text{Me}_2(\text{MoOCl}_5)$ , которое содержит Мо (V) в виде комплексного аниона —  $(\text{MoOCl}_5)^{2-}$ . Изменение окраски растворов от красновато-коричневой к зеленой объясняется изменением в составе ионов пятивалентного молибдена с изменением кислотности раствора.

Основные сведения о формах Мо (V) в растворе получены методами электронного парамагнитного резонанса (Гарифьянов и др., 1963; Рябчиков и др., 1966; Sacconi, Cini, 1954) и спектрофотометрии (Бабко, Гетьман, 1959; El-Shamy, El-Aggan, 1953; Tourky, El-Shamy, 1949). Существующие в растворе разные формы Мо (V) обладают разными оптическими и магнитными свойствами.

Спектры поглощения позволили установить области длин волн, при которых отдельные комплексы группы различаются наиболее сильно. В зависимости от концентрации  $\text{HCl}$  в растворе образуются три различные формы соединений. Одно из них характеризуется максимумом светопоглощения 395 *мк*. В 4 н.  $\text{HCl}$  максимум сдвигается к 430 *мк*, высота максимума характеризует углубление окраски (фиг. 1, 2). В 6 н.  $\text{HCl}$  на кривой светопоглощения появляется новое соединение с максимумом при 720 *мк*. При дальнейшем повышении концентрации  $\text{HCl}$  поглощение света в этих участках уменьшается. Третья форма комплексов изумрудно-зеленого цвета в 8—10 н.  $\text{HCl}$  характеризуется максимумом светопоглощения 450 и 720 *мк* (см. фиг. 1). Нагревание растворов несколько изменяет



Фиг. 1. Спектры поглощения Mo(V) при различной концентрации HCl;  $C_{\text{Mo(V)}} = 1,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л, СФ-10,  $l = 2$  см  
 1 — 2 н.; 2 — 4 н.; 3 — 6 н.; 4 — 8 н.; 5 — 10 н.

Фиг. 2. Спектры поглощения Mo(V) после нагревания до  $60^\circ\text{C}$  и последующего охлаждения до комнатной температуры при различной концентрации HCl  
 1 — 2 н.; 2 — 4 н.; 3 — 6 н.; 4 — 8 н.; 5 — 10 н.

соотношение этих форм, качественно природа растворов не меняется (фиг. 2).

Анализируя кривые абсорбции в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, изучая перенос и экстрагируемость ионов Mo(V) в растворах, А. К. Бабко и другие (Бабко, Гетьман, 1959; Бусев, Фролкина, 1965<sub>1,2</sub>) пришли к выводу, что красновато-коричневая форма Mo(V) в 2 н. соляной кислоте отвечает ионам  $\text{MoO}_2^+$ . При концентрации HCl выше 3 н. доминирующей формой является  $\text{MoO}_3^{3+}$ . При большом избытке ионов хлора образуется интенсивно окрашенная молекула  $\text{MoOCl}_3$ . При более высокой концентрации кислоты возникает комплексный анион —  $(\text{MoOCl}_5^{2-})$ , слабее окрашенный по сравнению с комплексной молекулой.

Методом электронного парамагнитного резонанса было установлено, что в HCl-среде выше 7 н. Mo(V) существует как мономер  $\text{MoO}_3^{3+}$ , при кислотности, близкой к 2 н., — как димер  $(\text{MoO}_3^{3+})_2$  (Saccopì, Cini, 1954). Обе формы — мономер и димер — находятся в равновесии, что подтверждается обратимым изменением окраски раствора из изумрудно-зеленой в красновато-коричневую при изменении кислотности раствора.

Вопрос о составе ионов пентавалентного молибдена и соответствующем изменении окраски не получил еще полного объяснения. Изучались только солянокислые растворы. Данные о составе ионов Mo(V) в сернистых растворах почти отсутствуют.

Окраска растворов Mo(V) в серной кислоте отличается от окраски в солянокислой среде. Оранжево-коричневая форма сохраняется до 10 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Зеленая форма появляется только в 12 н. кислоте,

и на кривой светопогашения наблюдается второй максимум при 660 мкм (фиг. 3, 5). В 16 н.  $H_2SO_4$  раствор окрашен в густой темно-зеленый цвет; высота максимума характеризует углубление окраски от 12 до 20 н.  $H_2SO_4$  (см. фиг. 3, 7, 8).

Спектры поглощения, полученные нами для Мо (V) при различной концентрации серной кислоты, указывают на наличие двух групп соединений, отличающихся наиболее сильно. Одно из них характеризуется максимумом светопогашения 420—440 мкм, другое имеет максимум с широкой полосой светопогашения 660—680 мкм.

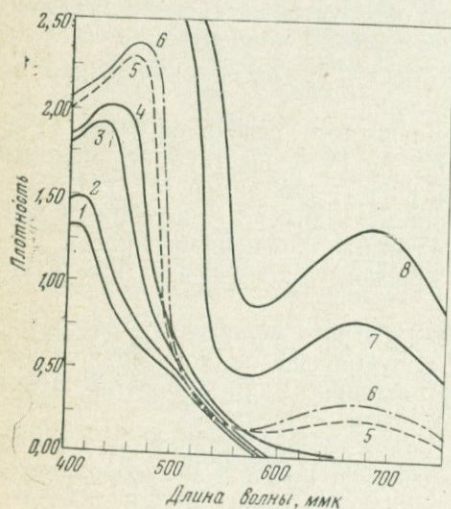
Сернистые растворы пентавалентного молибдена устойчивы на воздухе, с ними можно работать без особых предосторожностей, если раствор использовать быстро. С увеличением кислотности устойчивость Мо (V) повышается. Действительно, после хранения растворов Мо (V) в открытых колбах на воздухе в течение 2 час произошло окисление: в 1 н.  $H_2SO_4$  — на 16,5%, в 2н.  $H_2SO_4$  — на 9,8%, в 4 н.  $H_2SO_4$  — на 5,9%, в 10 н. серной кислоте раствор Мо (V) не окислился.

По литературным данным, пентавалентный молибден в солянокислой среде более устойчив, чем в сернокислой, что, вероятно, объясняется образованием более прочных хлоридных комплексов. Устойчивость растворов Мо (V) значительно повышается в присутствии шестивалентного молибдена. Мо (V) в присутствии Мо (VI) даже в 2 н.  $H_2SO_4$  не окисляется на воздухе в течение длительного времени.

Такие явления, как повышение устойчивости Мо (V) в присутствии Мо (VI), неполное осаждение сероводородом Мо (VI) из растворов, содержащих Мо (V), изменение магнитных свойств ионов Мо (V) при добавлении к ним Мо (VI) (Sacconi, Cini, 1954), свидетельствуют об образовании химического соединения Мо (V) с Мо (VI) в довольно широком интервале кислотности.

На способность Мо (VI) вступать в химические реакции с его низшими валентностями неоднократно указывалось в литературе (Killefer, Linz, 1952; Müller, 1927). Примеры такого взаимодействия известны.

При низких значениях кислотности раствора и различных соотношениях концентраций Мо (VI) и Мо (V)



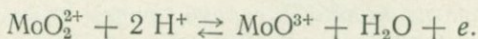
Фиг. 3. Спектры поглощения Мо (V) при различной концентрации  $H_2SO_4$ ;

$$C_{Mo(V)} = 1,62 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

1 — 2 н.; 2 — 4 н.; 3 — 6 н.; 4 — 8 н.;  
5 — 10 н.; 6 — 12 н.; 7 — 16 н.; 8 —  
20 н.; 7, 8 —  $C_{Mo(V)} = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

может образоваться мало диссоциированное соединение пяти- и шестивалентного молибдена (Мо-синь), где Мо (V), вероятно, играет роль основания, а Мо (VI) — кислоты. Индивидуальные свойства каждой степени окисления в какой-то мере теряются.

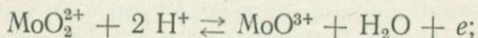
Окислительно-восстановительный потенциал системы Мо (VI) — Мо (V) многократно определялся (Сырокомский, Авилов, 1950; Нейман, Михайловская, 1953; Латимер, 1954; El-Shamy, El-Aggan, 1953; Tourky, El-Shamy, 1949). Изучая механизм электролитического восстановления кислых растворов молибдена, Ф. Форстер и Е. Фрике (Foerster et al., 1930), установили окислительно-восстановительный потенциал Мо (VI) — Мо (V) в 2, 4 и 8 н. HCl. Они предложили простую форму для ионов молибдена каждой степени окисления и электродную реакцию независимо от кислотности раствора:



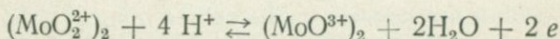
Полученные ими потенциалы значительно отличались от расчетных, особенно в 2 и 4 н. HCl, что позже было объяснено сильным влиянием кислотности на ионное состояние молибдена в растворе.

А. Р. Торки, Г. К. Эль-Шеми (Tourky, El-Shamy, 1949) приводят две потенциалоопределяющие реакции:

в 6—8 н. HCl



в 2—4 н. HCl



и величину нормального окислительно-восстановительного потенциала  $E_0 = 0,4828$  в, полученного графической экстраполяцией.

В. С. Сырокомским указана величина реального потенциала системы Мо (VI) — Мо (V), равная 0,53 в.

Введением комплексообразователей в 1 н. раствор серной кислоты можно изменить потенциал системы Мо (VI) — Мо (V) от 0,633 до 0,406 в (Сырокомский, Авилов, 1950; Нейман, Михайловская, 1953). Например, можно восстановить Мо (VI) до Мо (V) растворами двухвалентного железа в присутствии пиррофосфорной кислоты. За счет введения фосфорной кислоты потенциал системы  $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$  изменяется от 0,714 до 0,416 в.

Потенциал системы Мо (VI) — Мо (V) уменьшается при добавлении фосфорной кислоты на 0,035 в, щавелевой — на 0,055 в, винной — на 0,124 в, силиката натрия — на 0,07 в. Роданид, как известно, образует окрашенные комплексные соединения с Мо (V). В присутствии роданида потенциал системы Мо (VI) — Мо (V) настолько сдвигается в положительную сторону, что Мо (V) не окисляется даже перманганатом (Нейман, Михайловская, 1953).

При добавлении к раствору Мо (V) щелочи при pH 2—6,5 осаждается светло-коричневый хлопьевидный осадок гидроксиды пяти-

валентного молибдена, нерастворимый в щелочах, но хорошо растворимый в кислотах. Гидроокись Mo (V) хорошо растворяется в карбонатах щелочных металлов. Сероводород из таких растворов не осаждает молибден, образуется красновато-коричневый раствор, вероятно тиомолибдатов Mo (V). Осадок гидроокиси не образуется в присутствии лимонной и винной кислот. По данным П. Соушей (Souchay et al., 1960), гидроксид Mo (V) имеет состав  $\text{MoO}(\text{OH})_3$ .

### СУЛЬФИД ПЯТИВАЛЕНТНОГО МОЛИБДЕНА

**Получение и свойства.** Молибден принадлежит к металлам сероводородной группы. При осаждении  $\text{H}_2\text{S}$  Mo (VI) частично восстанавливается, образуются синие коллоидные растворы, из которых выделить молибден сероводородом удастся только после его окисления или при повышенных температуре и давлении, когда, возможно, весь молибден переходит в пятивалентный и осаждается в виде пентасульфида. О сульфиде пятивалентного молибдена известно очень мало. В литературе можно встретить также утверждение, что молибден не осаждается сероводородом потому, что образуется пятивалентный молибден. Необходимо внести в этот вопрос более ясные представления.

Сульфид пятивалентного молибдена мы получали осаждением сероводородом из сернокислых растворов Mo (V), полученных после восстановления Mo (VI) металлическим молибденом или электролитически, как описано на стр. 68—69.

Для осаждения применяют оранжево-коричневую форму Mo (V), из концентрированных растворов кислоты зеленая форма Mo (V) сероводородом практически не осаждается. Как правило, в один прием осаждается не более 70—100 мг. По характеру осадка пентасульфид отличается от сульфидов других металлов и от трисульфида молибдена —  $\text{MoS}_3$ . Он не слизистый, небольшие осадки хорошо фильтруются, их легче получить чистыми.

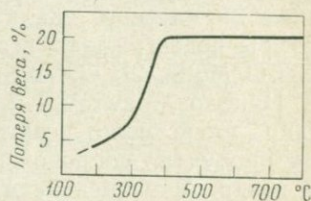
В раствор, содержащий 2 н. серную кислоту и не более 70—100 мг Mo (V), пропускают сероводород в течение 1 час, после чего раствор разбавляют равным объемом воды и снова пропускают сероводород в течение 20—30 мин. Раствор с осадком оставляют под стеклянным колпаком на несколько часов до полной коагуляции. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 3 при слабом вакууме, промывают теплой водой и спиртом до исчезновения реакции на серную кислоту. Затем встряхивают несколько раз с сероуглеродом для растворения элементарной серы, загрязняющей осадок, и, наконец, на фильтре промывают последовательно спиртом и эфиром. После эфира отсасывание продолжают 10—15 мин, тогда осадок хорошо отделяется от фильтра в виде кусочков. Промытый осадок высушивают в вакууме при 60—70° С в течение 1 час и сохраняют в бюксе в вакуум-эксикаторе. Влажный осадок почти черный, высушенный — темно-коричневый. При нагревании на воздухе сульфид

окисляется и при высокой температуре воспламеняется, горит голубоватым пламенем, образуется  $\text{MoO}_3$ . Нагревание следует проводить очень осторожно. Реакция окисления идет настолько бурно, что осадок может выбросить из тигля.

Высушенный при  $70^\circ\text{C}$  осадок содержал 47,6% Mo, 39,6% серы и 13,1%  $\text{H}_2\text{O}$ , что соответствует формуле —  $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Пентасульфид молибдена нерастворим в воде, свежеосажденный при нагревании со щелочами образует желтовато-коричневый раствор, с сульфидами щелочных металлов — красно-коричневый.

Фиг. 4. Потеря веса  $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от температуры



Нагревание  $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  проводят в вакууме. Навеску сульфида помещают в кварцевую пробирку — вкладыш, который вводят в другую кварцевую пробирку, но значительно большего размера. Пробирку помещают в трубчатую печь и через систему поглотителей и манометр соединяют с вакуумным насосом. Воздух откачивают до разряжения 3—5 мм ртутного столба. Опыты проводят при температуре 200—700° C с интервалами в 100° C. Температуру измеряют с помощью термпары. Температура повышается очень медленно, в течение 1,5—2 час, и при заданной температуре каждую отдельную навеску выдерживают 1 час.

После охлаждения в вакууме вкладыш из пробирки осторожно извлекают, взвешивают и рассчитывают потерю в весе.

Часть осадка используют для определения молибдена и серы, в другой части рентгеноструктурным анализом и электронографией устанавливают характер осадка после прокаливания.

#### Результаты химического анализа продуктов нагревания пентасульфида молибдена

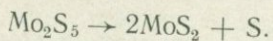
№ опыта	Температура, °C	Потеря веса, %	Содержание, %		Соотношение Mo:S	№ опыта	Температура, °C	Потеря веса, %	Содержание, %		Соотношение Mo:S
			Mo	S					Mo	S	
1	200	4,61	49,6	41,2	1:2,48	4	500	20,78	59,6	39,8	1:2
2	300	8,35	51,7	42,9	1:2,49	5	700	21,0	59,8	39,8	1:2
3	400	20,28	56,2	41,1	1:2,2						

Результаты химического анализа продуктов нагревания приведены в таблице. Зависимость потери веса от температуры графически изображена на фиг. 4.

Как видно из результатов химического анализа, вода достаточно прочно удерживается в сульфиде, что характерно для веществ с высокоразвитой поверхностью (лиофильные коллоиды). При нагревании в вакууме в интервале температур 100—350° С наблюдается постепенная дегидратация продукта.

При нагревании  $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  до 200° С в среднем теряется одна молекула воды (4,6%) и образуется соединение  $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Анализом установлено 49,48% Мо и 41,20% S (рассчитано для  $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : Мо = 49,49%, S = 41,23%). От 200 до 300° С теряется вторая молекула воды, но отношение Мо : S сохраняется для  $\text{Mo}_2\text{S}_5$ .

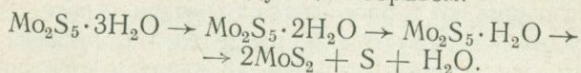
Данные химического анализа и потери веса в зависимости от температуры подтверждают возможность существования гидратов:  $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , на что указывали еще Ф. Мавров и М. Николов (Mawrov, Nikolow, 1916). В интервале температур 400—500° С имеет место реакция необратимого термического разложения продукта, сопровождающаяся окислительно-восстановительной реакцией с изменением степени окисления молибдена:



На холодной части кварцевой пробирки сублимируется элементарная сера. Происходит резкое изменение потери веса, но, как показывает анализ, продукт еще содержит избыток серы (при 400° С).

Скорость реакции настолько велика, что она может сопровождаться выбросом вещества из вкладыша. Чтобы этого не случилось, температуру следует повышать медленно, с длительными выдержками при 200 и 300° С. Термическая диссоциация почти обезвоженного продукта проходит спокойно.

Постепенное превращение пентасульфида молибдена при нагревании можно представить следующим образом:



Горизонтальный участок на графике зависимости потери веса от температуры (см. фиг. 4) указывает на достижение постоянного веса при температуре 500—700° С.

Химическим анализом установлен состав продукта прокаливания: Мо 59,8%, S 39,8%, что соответствует дисульфиду молибдена.

Исследование рентгеноструктурным методом показало, что образцы пентасульфида молибдена, прокаленные в течение нескольких часов при 200—300° С, рентгеноаморфны. При 400° С появляются первые линии молибденита, которые качественно и количественно усиливаются с повышением температуры до 500—700° С.

Как показали электронографические исследования, полученный дисульфид является поликристаллическим веществом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Рентгеноструктурные и электронографические исследования выполнены в ИГЕМ АН СССР.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы получения чистых растворов пентавалентного молибдена в двух вариантах: восстановлением растворов шестивалентного молибдена металлическим молибденом; электролизом сернокислых растворов  $\text{Mo(VI)}$ .

2. Изучены свойства  $\text{Mo(V)}$ : ионное состояние  $\text{Mo(V)}$  в зависимости от кислотности раствора и природы кислоты; окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Mo(VI)} - \text{Mo(V)}$  и устойчивость растворов  $\text{Mo(V)}$ , осаждение гидроокиси, образование комплексных соединений в винно- и лимоннокислых средах, а также углекислых и тиомолибдатных комплексов  $\text{Mo(V)}$ .

3. Синтезирован пентасульфид молибдена. Установлен его состав, соответствующий формуле  $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , получена кривая нагревания, изучены условия его перехода в дисульфид молибдена. Показано, что при нагревании в вакууме в интервале температур 100—350° С наблюдается постепенная дегидратация  $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . В интервале температур 350—400° С имеет место реакция необратимого термического разложения продукта с изменением степени окисления молибдена и образованием  $\text{MoS}_2$ .

4. Результаты исследований подтверждены химическими анализами, рентгеноструктурным методом и электронографией.

## Литература

- Анкундинова Е. В., Петрашень В. И. О некоторых методах объемного определения молибдена.— Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, 1956, 41.
- Бабко А. К., Гетьман Т. Е. Хлоридные комплексы пентавалентного молибдена.— Ж. неорг. хим., 1959, 4, вып. 3.
- Бусев А. И. Аналитическая химия элементов. Молибден. Изд-во АН СССР, 1962.
- Бусев А. И., Ли Гын. Молибденометрия. Сообщение 2. Титрование шестивалентного молибдена при помощи раствора соли трехвалентного молибдена.— Ж. анал. хим., 1960, 15, вып. 2.
- Бусев А. И., Фролкина В. А. Зависимость коэффициента распределения от концентрации металла в водной фазе в системе пентавалентный молибден — соляная кислота — кислородсодержащий растворитель.— Вестн. МГУ, 1965, № 2.
- Бусев А. И., Фролкина В. А. Экстракция пяти- и шестивалентного молибдена из солянокислых растворов кислородсодержащими растворителями.— Вестн. МГУ, 1965, № 4.
- Бусев А. И., Чжан Фань. К вопросу о комплексометрическом определении молибдена после его восстановления до пентавалентного состояния.— Ж. анал. хим., 1959, 14, вып. 4.
- Гарифьянов Н. С., Кучерявенко Н. С., Федотов В. Н. Исследование некоторых растворов пентавалентного молибдена методом ЭПР.— Докл. СССР, 1963, 150, № 4.
- Лазарев А. И., Лазарева В. И. Применение аскорбиновой кислоты при определении молибдена роданидным методом.— Заводск. лабор., 1958, 24, № 7.
- Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, 1954.
- Нейман Р. Э., Михайловская М. И. Влияние реакции комплексообразования на окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$ .— Труды Воронежск. гос. ун-та, 1953, 28.
- Николаева Е. Р., Азасян П. К., Таренова К. Х., Бойкова С. И. Некоторые электрохимические методы определения  $\text{Mo(VI)}$  ионами титана (III).— Вестн. МГУ, серия хим., 1968, № 4.

- Рябчиков Д. И., Маров И. Н., Дуброва Ю. Н. и др.* Исследование реакции ступенчатого комплексообразования методом электронного парамагнитного резонанса.— Докл. АН СССР, 1966, **166**, № 3.
- Спиридонов В. П., Романов Г. В.* Электронографическое исследование молекулы пентахлорида молибдена.— Вестн. МГУ, серия хим., 1967, № 1.
- Сырокомский В. С., Авилов В. Б.* Влияние комплексообразования на величину потенциала систем, имеющих аналитическое значение.— Заводск. лабор., 1950, **16**, № 1.
- Сырокомский В. С., Клименко Ю. В.* Ванاداتометрия. Металлургиздат, 1950.
- Birnbaum N., Walden G. H.* The Determination of Molybdenum with the Silver Reductor.— J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, № 1, p. 64.
- El-Shamy H. K., El-Aggan A. M.* The Oxidation-Reduction Potential of Hexa- and Quinquevalent Molybdenum System.— J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 5, p. 1187.
- Farah M. Y., Mikhail S. Z.* Trivalent Molybdenum as Volumetric Reducing Agent.— Zeitschr. anal. Chem., 1959, **166**, H. 1, S. 24.
- Foerster F., Fricke E.* Elektrolytische Reduktion von Molybdänsäurelösungen.— Zeitschr. angew. Chem., 1923, **36**, S. 458.
- Foerster F., Fricke E., Hasswald R.* Über die Elektrolytische Reduktion saurer Molybdänlösungen.— Zeitschr. physik. Chem., 1930, **146**, S. 81—100, 177—231.
- Guibe L., Souchay P.* Reduction electrochimique et comportement polarographique des solutions Molybdiques.— J. Chim. Phys., 1957, **54**, № 9.
- Hiskey C. F., Springer N. F., Meloche V. W.* The Effect of Hydrochloric acid concentration on the Reduction of Molybdate in the Silver Reductor.— J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, p. 3125.
- Höltje R., Geyer R.* Das Verhalten von Molybdänlösungen gegen Reduktionmittel.— Zeitschr. anorg. allgem. Chem., 1941, **246**, H. 3, S. 243.
- Höltje R., Geyer R.* Die elektrolytische und polarographische Reduktion von Molybdänlösungen.— Zeitschr. anorg. allgem. Chem., 1941, **246**, H. 3, S. 258.
- Killefer D. H., Linz A.* Molybdenum Compounds. Their Chemistry and Technology. New York — London, 1952.
- Lang R., Gottlieb S.* Neue Wege zur oxydimetrischen Bestimmung von Molybdän.— Zeitschr. analyt. Chem., 1936, **104**, H. 1—2, S. 1.
- Mawrow F., Nikolow M.* Über neue Sulfide des Molybdäns.— Zeitschr. anorg. allgem. Chem., 1916, **95**, S. 188.
- Müller E.* Die Potenziometrische Bestimmung des Molybdäns.— Zeitschr. Elektrochemie, 1927, **33**, S. 182.
- Ruis A., Coronas J. M.* The Reaction between Molybdenum (VI) and Molybdenum (III) in hydrochloric acid Solution. Potentiometric Method.— Anal. fis. guim. (Madrid), 1944, **40**, 42, no C. A., 1949, **43**, 5686i.
- Sacconi L., Cini R.* Magnetic Evidence of Monomer-Dimer Equilibrium of Molybdenum (V) Ions in Hydrochloric Solution.— J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 16, p. 4239.
- Souchay P., Cadiot M., Duhomeaux M.* Determination par spectrophotometrie, des domaines, d'existence des composés Mo (V) Thiocyanates.— Compt. rend., 1960, **260**, p. 186.
- Tourky A. R., El-Shamy H. K.* The Oxidation-Reduction Potential of Hexa- and Quinquevalent Molybdenum Ions.— J. Chem. Soc., 1949, **45**, p. 140.
- Tourky A. R., Farah M. Y., El-Shamy H. K.* Quinquevalent Molybdenum as a volumetric Reagent. Part I. Stability of Solution and Determination of Ferric Iron.— Analyst, 1948, **73**, № 866, p. 258.
- Tourky A. R., Farah M. Y., El-Shamy H. K.* Quinquevalent Molybdenum as a volumetric Reagent. Part II. The Titration of Jodate, Bromate, Dichromate and Vanadate.— Analyst, 1948, **73**, № 866, p. 262.
- Tourky A. R., Farah M. Y., El-Shamy H. K.* Quinquevalent Molybdenum as a Volumetric Reagent. Part III. The Determination of Ceric, Ferric, Dichromate and Vanadate Solutions in Mixture of two or three together.— Analyst, 1948, **73**, № 866, p. 266.
- Weiner R., Boris P.* Die Massanalytische Bestimmung des Molybdäns.— Zeitschr. anal. Chem., 1958, **160**, H. 5, S. 343.

# ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ ПОЛУМИКРОМЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ

Д. А. ПЧЕЛИНЦЕВ

Потенциометрический метод определения ванадия совместно с марганцем и хромом из одной навески 0,5—1 г, разработанный автором еще в 1953 г. и опубликованный после многократной проверки в практической работе (Пчелинцев, 1967), был предназначен для простых силикатных пород и титаномагнетитов. Многолетняя практика применения метода в ЦХЛ ИГЕМ показала, что ванадий приходится определять этим методом также в более сложных по составу материалах и, как правило, из меньших навесок ввиду ограниченного количества испытуемого образца.

Основное преимущество потенциометрического метода перед другими состоит в том, что определение ванадия может быть значительно быстрее и легче выполнено в присутствии урана, церия, хрома, молибдена и других элементов с переменной валентностью без предварительного отделения. Кроме того, данный вариант потенциометрического метода позволяет повторить несколько раз окисление ванадия перманганатом и проверочное титрование солью Мора в одном и том же растворе, что имеет практическое значение для точности определения.

Метод был дополнительно проверен применительно к более сложным объектам и усовершенствован следующим образом:

а) сокращена величина навески до 100—50 мг при определении 0,01—0,05%  $V_2O_5$  и до 10 мг при определении десятых долей процента;

б) уменьшены объем титруемого раствора до 15—20 мл и концентрация титрованного раствора соли Мора до 0,001 н.;

в) увеличена чувствительность потенциометрической установки путем замены гальванометра М91/А с ценой деления  $1,5 \cdot 10^{-8}$  а гальванометром М21 или 195/3 с ценой деления порядка  $2 \cdot 10^{-9}$  а;

г) обработка навески серной и плавиковой кислотами заменена сплавлением с содой, что упрощает и ускоряет анализ, а также обеспечивает более четкий скачок потенциала при титровании, очевидно, ввиду меньшей концентрации солей в титруемом растворе;

д) вольфрамовый электрод сравнения, применяющийся при титровании суммы марганца, хрома и ванадия, заменен каломельным полуэлементом, что имеет значение при определении очень малых количеств ванадия.

Кроме того, рекомендуется пользоваться бескрановой микробюреткой на 0,5 мл и 200 делений, изготовленной по принципу микробюретки Воробьева, но с тонким капилляром, погружаемым в титруемый раствор и с пневматическим регулятором Шилова с одной мембраной (Коренман, 1949). Это позволяет проводить определение

тысячных долей процента  $V_2O_5$  из навески 50—100 мг, пользуясь графическим методом для нахождения конечной точки (кривая конца титрования).

### ХОД АНАЛИЗА

Навеску 10—100 мг в зависимости от предполагаемого содержания ванадия сплавляют с 10-кратным количеством соды в платиновом тигле № 4-6, иногда с добавлением 20—50 мг буры и (при большом содержании закисного железа) около 20 мг нитрата калия. Плав распределяют в тигле тонким слоем.

Выщелачивают водой при нагревании, добиваясь возможно полного разложения отдельных твердых частиц. Содержимое тигля переводят в стакан на 50 мл и, энергично помешивая стеклянной палочкой, добавляют 4—5 мл серной кислоты 1 : 1, стараясь не задерживаться на нейтрализации. Общий объем содержимого стакана должен быть 15—20 мл в зависимости от величины навески и количества плавня. В соответствии с этим берут то или иное количество серной кислоты. Нагревают до полного растворения плавя, не обращая внимания на небольшой осадок двуокиси кремния, выпадающий в тех случаях, когда разложение плавя водой было недостаточным. Добавляют около 0,5 мл фосфорной кислоты.

После охлаждения содержимого определяют ванадий упомянутым выше усовершенствованным потенциометрическим методом, начиная с окисления ванадия перманганатом. Первое титрование солью Мора не принимают во внимание, так как наряду с ванадием могут титроваться церий и хром, частично или полностью окислившись до высших валентностей при сплавлении. Поэтому окисление перманганатом и титрование повторяют. Второе титрование соответствует содержанию одного ванадия.

Если отсутствует церий и требуется определить, кроме ванадия, также и хром, то испытуемый серноокислый раствор помещают в коническую колбу на 100 мл и окисляют марганец, хром и ванадий персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра. Восстанавливают марганцевую кислоту хлористым натрием и затем раствор переводят в стакан на 50 мл, после чего определяют, как обычно, сумму хрома и ванадия, а затем — один ванадий, вычисляя содержание хрома по разности.

### Литература

- Коренман И. М. Количественный микрохимический анализ. Госхимиздат, 1949, стр. 107—115.
- Пчелинцев Д. А. Потенциометрический некомпенсационный метод определения марганца, хрома и ванадия в силикатах и титаномагнетитах. — В кн. «Методы химического анализа и химический состав минералов». Изд-во «Наука», 1967.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

В. Г. СИЛЬНИЧЕНКО, О. Г. ПЕРЬКОВА

Предлагается гравиметрический метод определения общей серы в горных породах, не требующий предварительного разложения или растворения испытуемой пробы.

И. И. Волков и Э. А. Остроумов (1958) успешно использовали восстановитель — кислый фосфат олова для выделения серы из испытуемого образца в виде сероводорода. Последний определяется иодометрическим методом. Но двухвалентное олово не выделяет серу в присутствии меди, ртути и золота, которые остаются нерастворенными в виде черного осадка типа  $\text{CuS}$ , так как металлы этой группы стоят в ряду напряжений ниже двухвалентного олова.

Мы проводим восстановление серы до сероводорода с помощью металлического олова в фосфорной кислоте с гравиметрическим окончанием анализа. Металлическое олово восстанавливает серу и в присутствии меди, ртути и золота. Кроме того, олово при растворении в фосфорной кислоте выделяет достаточное количество свободного водорода, чтобы перемешивать реакционную смесь, поэтому можно проводить анализ в конусных колбах без перемешивания углекислотой. Выделяющийся сероводород поглощается окислительной смесью, состоящей из аммиака и пергидроля. Далее образующийся сульфат определяется гравиметрически в виде бариевой соли.

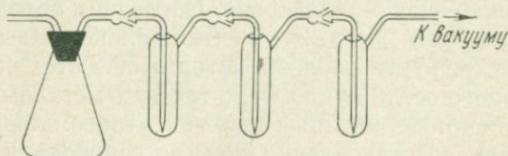
Нами было установлено, что металлическое олово в пиррофосфорной кислоте выделяет количественно серу из мелантерита, галенита, пирротина, пирита, барита, халькопирита, ярозита, а также из сульфидов и сульфатов всех металлов. Результаты определения серы в природных минералах (в %) следующие:

Образец	Получено предлагаемым методом	Методом спекания с содой и цинком, аналитик В. А. Волченкова
Барит	13,23	13,70
Пирит ц-24/64	51,80	51,53
Халькопирит Букука	35,42	35,51
Пирротин 90/58	38,06	37,51
Галенит А-150/63	13,67	13,30

П р и б о р (см. фигуру) состоит из конусной колбы, сделанной из термостойкого стекла (стандартные колбы, выпускаемые нашей промышленностью), объемом 250—300 мл. Колба закрыта каучуковой пробкой с двумя отверстиями, в которые вставлены стеклянные Г-образные трубки. Нижние концы трубок доходят только до нижнего края пробки. К одной из этих трубок присоединены три

поглотительных сосуда, соединенных между собой шлифами. Выходной конец последнего поглотительного сосуда присоединен к вакууму. Скорость воздушного потока приблизительно равна пяти пузырькам в секунду. Поступающий воздух очищается 2 н. NaOH.

Фосфорная кислота частично обезвоживается, для этого продажную ортофосфорную кислоту помещают в стакан, прибавляют 1 г металлического олова, ставят на сильную плитку и нагревают до 180—200°, после чего хранят накрытой часовым стеклом. Для хранения обезвоженной фосфорной кислоты нельзя



Общий вид прибора

пользоваться склянками из темного стекла, так как последнее содержит много серы, а при обезвоживании ортофосфорной кислоты образуется пиррофосфорная, значительно более сильная кислота (Реми, 1963). Пиррофосфорная кислота разрушает поверхность стекла и выщелачивает из него серу.

Олово берется одним куском, чтобы реакции шла медленнее.

Необходимо проводить холостой опыт. Нельзя для мытья посуды пользоваться хромовой смесью.

### ХОД АНАЛИЗА

Навеску испытуемой пробы помещают в конусную колбу, прибавляют 20 г металлического олова и 70 мл фосфорной кислоты. Колбу закрывают каучуковой пробкой. Одну из трубок соединяют с поглотительными сосудами, наполненными каждый по 5 мл пергидроля и 10 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Поглотительные сосуды охлаждают водой со льдом. Выходную трубку последнего сосуда соединяют с вакуумом. Конусную колбу нагревают на сильной плитке в течение 40 мин. При подогревании выделяется вода, которая конденсируется в поглотительных сосудах. Выделение сероводорода начинается при 120°. Обычно к концу нагревания жидкость в конусной колбе становится вязкой и не кипит. Отсутствие запаха сероводорода говорит о конце реакции.

После нагревания отключают вакуум и демонтируют прибор. Содержимое поглотительных сосудов переносят в стакан и ставят на слабую плитку выпаривать до объема 20—50 мл.

Приливают 50 мл воды, нейтрализуют и добавляют избыток 0,5 мл  $\text{HCl}$  (1 : 1), нагревают до кипения и осаждают сульфат-ион горячим 2%-ным раствором хлористого бария. Раствору дают по-

стоять на остывающей плитке 3—4 час, после чего пропускают через плотный фильтр. Отмывают водой до тех пор, пока 25 мл промывных вод покажут лишь едва заметную опалесценцию с нитратом серебра (Гиллебранд и др., 1960). Помещают влажный фильтр во взвешенный тигель, осторожно нагревают без воспламенения, прокаливают при  $900^\circ$  до постоянного веса. Фактор пересчета на  $S = 0,1373$ , на  $SO_3 = 0,343$ .

Математическая обработка анализа чистой соли  $K_2SO_4$ . Навеска 0,1 г. Число опытов 6. Среднее арифметическое результата  $\bar{X} = 18,66\%$ . Средняя квадратическая ошибка измерения  $\sigma = 0,07$ . При надежности  $P = 0,95$  доверительная оценка точности  $\varepsilon = 0,07$ . Отсюда  $X = 18,66 \mp 0,07\%$ .

Таким образом, в метод И. И. Волкова и Э. А. Остроумова внесены следующие изменения:

- 1) титриметрический метод заменен гравиметрическим;
- 2) в качестве восстанавливающей смеси предложены фосфорная кислота и металлическое олово, имеющее более высокий потенциал восстановления, чем двухвалентное, что дает возможность анализировать породы, содержащие металлы группы меди;
- 3) сложный кварцевый аппарат заменен стандартной колбой, выпускаемой нашей промышленностью в массовом количестве;
- 4) заменено проталкивание сероводорода углекислотой вакуумом, так как просасывание воздуха через всю систему аппарата исключает потери газов во внешнее пространство;
- 5) заменена поглотительная смесь, вместо уксуснокислого кадмия предлагается окислительная смесь из аммиака и пергидроля;
- 6) в противоположность титриметрическому методу при гравиметрическом методе нитраты не мешают определению серы.

#### Литература

- Волков И. И., Остроумов Э. А. Определение сульфатов восстановлением их до сероводорода.— Ж. анал. хим., 1958, № 6.
- Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимтехиздат, 1960.
- Реми Г. Курс неорганической химии. Т. I. ИЛ, 1963.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

В. И. Кузнецов, Г. А. Арапова. Фотометрическое определение кобальта в присутствии платины, палладия, родия, иридия с новым реагентом «Сульф-Р-азо» . . . . .	5
В. И. Кузнецов, Г. А. Арапова. Синтез реагента «Сульф-Р-азо», применяемого для фотометрического определения кобальта . . . . .	8
Н. Н. Басаргин, Ю. Г. Розовский, В. А. Сычкова, Н. Н. Никольская, З. А. Ежкова. Спектрофотометрическое определение палладия с помощью роданин-(5-азо-2)-4-хлор-6-сульфофенола . . . . .	10
Н. Н. Басаргин, Р. Л. Телешова. Спектрофотометрический микрометод определения алюминия в силикатных минералах и горных породах . . . . .	15
Д. Н. Князева. Химический анализ браннерита . . . . .	20
Т. А. Бурова. Химический анализ циркелита . . . . .	23
Р. Л. Телешова. Дифференциальный спектрофотометрический микрометод определения кремнекислоты в силикатных минералах и горных породах . . . . .	26
В. Г. Сильниченко, Ю. В. Долинина. Спектрофотометрический метод определения рутения в горных породах . . . . .	30
А. Д. Генкин, Г. М. Варшал, С. И. Гинзбург, И. В. Прокофьева, Н. В. Федоренко, В. А. Сычкова, Н. Н. Никольская, Л. С. Шулик, З. А. Ежкова. Определение платиновых металлов в рудах и минералах . . . . .	34
В. С. Быкова. Фотометрическое определение ниобия и тантала в горных породах и минералах . . . . .	44
А. А. Розбианская. Экстракционно-фотометрический метод определения молибдена с дитиолом в породах . . . . .	60
А. А. Розбианская. Исследование соединений низших валентностей молибдена в связи с применением в аналитической химии. Сообщение I. Пятивалентный молибден . . . . .	67
Д. А. Пчелинцев. Потенциометрический полумикрометод определения ванадия . . . . .	79
В. Г. Сильниченко, О. Г. Перькова. Определение серы в горных породах . . . . .	81

**Фотометрическое определение кобальта в присутствии платины, палладия, родия, иридия с новым реагентом «Сульф-Р-азо».** Кузнецов В. И., Арапова Г. А. — В кн. «Методы химического анализа горных пород и минералов». Изд-во «Наука», 1973 г.

Предложен фотометрический метод определения кобальта в присутствии палладия, родия, иридия, платины, позволяющий определять кобальт без отделения этих благородных металлов. В качестве реагентов используют азосоединения, содержащие группировку А, например реагент «Сульф-Р-азо» (бензол-4-сульфокислота-(1-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота, Na-соль), и работают с применением пиридина. Табл. 1. Библ. 6 назв.

УДК 542.35 .6

**Синтез реагента «Сульф-Р-азо», применяемого для фотометрического определения кобальта.** Кузнецов В. И., Арапова Г. А. — В кн. «Методы химического анализа горных пород и минералов». Изд-во «Наука», 1973 г.

Подробно описан синтез «Сульф-Р-азо» (бензол-4-сульфокислота-(1-азо-1)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота; тринатриевая соль). Препарат синтезируется обычным азосочетанием диазотированной сульфаниловой кислоты с Р-солью (2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота; динатриевая соль). Реагент применяется для фотометрического определения кобальта. Библ. 3 назв.

УДК 543.70

**Спектрофотометрическое определение палладия с помощью роданин-(5-азо-2)-4-хлор-6-сульфофенола.** Басаргин Н. Н., Розовский Ю. Г., Сычкова В. А., Никольская Н. Н., Ежкова З. А. — В кн. «Методы химического анализа горных пород и минералов». Изд-во «Наука», 1973 г.

Для фотометрического определения Pd в качестве реагентов предложены азозамещенные роданина и тиороданина. Роданин-(5-азо-2)-4-хлор-6-сульфофенол — реагент I (родазол-ХС) образует с Pd в смеси кислот 9 М по  $H_2PO_4$  и 0,5 М по HCl при комнатной температуре комплексное соединение оранжевого цвета с максимумом ОП при 530 нм; молярный коэффициент поглощения составляет  $120 \cdot 10^3$ . К  $\leq 1$  мл анализируемого раствора (1—25 мкг Pd) прибавляют 15,8 мл 16 М  $H_2PO_4$ , 1 мл концентрированной HCl, 2,5 мл 0,1%-ного раствора реагента I, разбавляют водой до 25 мл. ОП раствора измеряют в 1 см кювете через 60 мин против раствора реагента при 530 нм. Определению Pd не мешают (в скобках приведены предельно допускаемые отношения ион: Pd);  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , Ni (1000); Co, Pb, Nb (100); Mo (VI) (400); Zn, Sn,  $VO^{2+}$  (1000);  $Cr^{3+}$  (200); Cu(10); Th, Zr(10);  $SO_4^{2-}$  (1000);  $NO_3^-$  (10); F<sup>-</sup> (100); EDTA, аскорбиновая кислота, лимонная кислота (1000); щавелевая и сульфосалициловая кислоты (100). Определению Pd мешают Au, Ru, Pt (II). Табл. 2. Библ. 11 назв. Илл. 3.

УДК 543.1.063+543.42.062

**Спектрофотометрический микрометод определения алюминия в силикатных минералах и горных породах.** Басаргин Н. Н., Телешова Р. Л. — В кн. «Методы химического анализа горных пород и минералов». Изд-во «Наука», 1973 г.

Изучена возможность применения нового реагента антразохрома для определения алюминия в минералах. Окраска комплекса антразохрома с алюминием развивается за 3 мин и не требует нагревания. Этими качествами новый реагент выгодно отличается от всех ранее известных реагентов на алюминий. Антразохром образует с алюминием комплекс красно-фиолетового цвета. Максимум поглощения реагента лежит при 530 нм, а комплекса — при 590 нм. Реакция проводится в слабокислой среде (рН 4,8—4,9). Молярный коэффициент погашения  $2,9 \cdot 10^4$ . Реакция обладает относительно высокой избирательностью, превосходящей многие другие реагенты. Это позволяет использовать антразохром в анализе минерального сырья. Разработана методика определения алюминия, с применением нового реагента в минералах силикатного типа (гранаты, пироксены, оливины, нефелины, амфиболы, мусковиты, бититы, роговые обманки, омфацинты, эпидоты, хлориты, пиропы и др.). Метод позволяет определять алюминий в интервале 0,1—25% с относительной ошибкой  $\pm 5\%$ . Табл. 3. Библ. 10 назв. Илл. 3.

**Химический анализ браннерита.** Князева Д. Н. — В кн. «Методы химического анализа горных пород и минералов». Изд-во «Наука», 1973 г.

Предложен метод анализа браннерита с применением коричной кислоты для отделения титана, ниобия и тантала от редкоземельных элементов, тория, элементов третьей аналитической группы, марганца и щелочноземельных металлов. В кислой среде коричная кислота осаждает титан, ниобий и тантал. После их отделения раствор значительно проще анализировать на другие компоненты. Сумму редких земель и тория отделяют фторидным и оксалатным методами. Торий от р.з.э. отделяют таннином. Определение урана, железа и алюминия проводят после разделения купферомом известными методами. Четырехвалентный уран осаждают в виде фосфата или фторида из отдельной навески. Табл. 1. Библ. 10 назв.

УДК 543 : 553

**Химический анализ циркелита.** Бурова Т. А. — В кн. «Методы химического анализа горных пород и минералов». Изд-во «Наука», 1973 г.

Предложена схема анализа минерала в двух вариантах. В первом — сплавление материала с бифторидом калия, переводение фторидов в серноокислые соли и растворение последних в соляной кислоте, затем отделение щелочноземельной группы элементов (Ca, Sr, Ba) гидроокисью аммония от полуторной группы элементов. По второму варианту после сплавления материала с бифторидом калия глав растворяют в HF и отделяют фторидную группу элементов (Ca, Sr, Ba, р. з., Th и U\*) от Ti, Zr, Nb, Ta, U<sup>6+</sup>, Mn, Fe, Al. Дается подробное описание определения элементов, разделенных по двум вариантам. Табл. 1. Библ. 5 назв.

УДК 543.1.063 + 543.42.062

**Дифференциальный спектрофотометрический микрометод определения кремнекислоты в силикатных минералах и горных породах.** Телешова Р. Л. — В кн. «Методы химического анализа горных пород и минералов». Изд-во «Наука», 1973 г.

Предложен дифференциальный спектрофотометрический микрометод определения кремнекислоты в силикатных минералах и горных породах. Метод основан на образовании желтого комплекса гетерополикислоты и дальнейшем восстановлении его до молибденовой сини. Найдены оптимальные условия спектрофотометрического определения кремнекислоты из микронавесок. Табл. 2. Библ. 6 назв. Илл. 1.

УДК 543.42.062

**Спектрофотометрический метод определения рутения в горных породах.** Сильниченко В. Г., Долинина Ю. В. — В кн. «Методы химического анализа горных пород и минералов». Изд-во «Наука», 1973 г.

Предложен быстрый метод определения рутения в горных породах в виде диоксотетрафлорорутениевой кислоты. Длительность определения 2 час. Метод пригоден при наличии в испытуемой навеске  $2 \cdot 10^{-6}$  —  $2 \cdot 10^{-4}$  г Ru. Табл. 2. Библ. 5 назв. Илл. 3.

УДК 553.491.8; 543. 544

**Определение платиновых металлов в рудах и минералах.** Генкин А. Д., Варшал Г. М., Гинзбург С. И., Прокофьева И. В., Федоренко Н. В., Сычкова В. А., Никольская Н. Н., Шулик Л. С., Ежкова З. А. — В кн. «Методы химического анализа горных пород и минералов». Изд-во «Наука», 1973 г.

Решается проблема определения микрограммовых и субмикрограммовых количеств элементов группы платины. Предложен метод выделения чистой суммы элементов группы платины и разделения ее методом распределительной хроматографии на бумаге с последующим количественным определением элементов в зонах. Оптимальное условие разделения смесей благородных металлов достигается при введении высаливателя хлорида лития в состав стационарной фазы. Подвижный растворитель — 10%-ный раствор соляной кислоты в метилэтилкетоне. Экспозиция 1 час 20 мин. Для проявления хроматограмм применяется спиртовый раствор п-нитрозодиметиланилина. Количественное определение Pt, Pd, Rh от 1—2 мкг проводится визуально, от 2—50 мкг — спектрофотометрически. Pt, Rh определяют с п-нитрозодиметиланилином, Pd — с сульфонитрофенолом М. Иг определяют кинетическим методом. Табл. 2. Бил. 13 назв.

УДК 543.70

**Фотометрическое определение ниобия и тантала в горных породах и минералах.** Бывкова В. С. — В кн. «Методы химического анализа горных пород и минералов». Изд-во «Наука», 1973 г.

Разработан метод определения малых содержаний ниобия и тантала в горных породах и минералах. Ниобий определяют по реакции с сульфохлорофенолом С, тантал — по реакции с кристаллическим фиолетовым. Для отделения мешающих элементов ниобий и тантал выделяют осаждением едким натром, затем таннином в солянокислом растворе. Метод позволяет определять содержания ниобия и тантала от 0,001 до 1—2%. Относительная ошибка 5—10%. Метод пригоден для массового определения ниобия и тантала в породах. Табл. 1. Библ. 3 назв.

УДК 535.24:546.77

**Экстракционно-фотометрический метод определения молибдена с дитиолом в породах.** Розбианская А. А. — В кн. «Методы химического анализа горных пород и минералов». Изд-во «Наука», 1973 г.

Разработан экстракционно-фотометрический метод определения малых количеств молибдена с дитиолом в двух вариантах. Разложение навески проводится кислотами. В солянокислом растворе молибден восстанавливают аскорбиновой кислотой и обрабатывают цинк-дитиолом. Образующийся зеленый комплекс молибдена с дитиолом экстрагируют бензолом или толуолом. Для устранения влияния вольфрама в раствор добавляют винную кислоту. Для пород сложного состава (во втором варианте) проводится предварительное отделение молибдена от мешающих элементов экстракцией хлороформом комплекса молибдена с альфа-бензионокси-мом. Резэкстракция молибдена из хлороформенного слоя проводится аммиаком. Высокая чувствительность реакции молибдена с дитиолом (0,1 мкг Мо в 1 мл бензола или толуола) дает возможность определить молибден без предварительного концентрирования. Тысячные доли процента можно определить из навески 0,05—0,2 г. Определение может быть выполнено визуально по методу стандартных серий или фотометрически. Библ. 26 назв.

УДК 543 : 546.77

**Исследование соединений низших валентностей молибдена в связи с применением в аналитической химии. Сообщение I. Пятивалентный молибден.** Розбианская А. А. — В кн. «Методы химического анализа горных пород и минералов». Изд-во «Наука», 1973 г.

Разработаны методы получения чистых растворов пятивалентного молибдена в двух вариантах: восстановлением растворов шестивалентного молибдена металлическим молибденом; электролизом сернокислых растворов Мо(VI). Изучены свойства Мо(V); ионное состояние в зависимости от кислотности раствора и природы кислоты, устойчивость растворов Мо(V), осаждение гидроокиси, образование комплексных соединений в винно- и лимоннокислых средах, а также тиомолибдатных комплексов Мо(V). Синтезирован пентасульфид молибдена состава  $Mo_5S_{10} \cdot 3H_2O$ . Получена кривая нагревания пентасульфида молибдена и изучены условия его перехода в дисульфид. Табл. 1. Библ. 36 назв. Илл. 4.

УДК 543.70

**Потенциометрический полумикрометод определения ванадия.** Пуелинцев Д. А. — В кн. «Методы химического анализа горных пород и минералов». Изд-во «Наука», 1973 г.

Предложен потенциометрический метод определения ванадия в материалах сложного состава в присутствии урана и ряда других элементов с переменной валентностью из навески 10—100 мг (при содержании  $V_2O_5$  0,01% и больше). Ванадий определяют путем сплавления навески с содой, бурой и небольшим количеством селитры (в присутствии закисного железа), переведения плавня в раствор объемом 20 мл и титрования 0,001 н. раствором соли Мора из микробюретки на 0,5 мл с ценой деления 0,0025 мл на высокочувствительной потенциометрической установке. Библ. 2 назв.

УДК 543—1.062

**Определение серы в горных породах.** Сильниченко В. Г., Перькова О. Г. — В кн. «Методы химического анализа горных пород и минералов». Изд-во «Наука», 1973 г.

Предложен гравиметрический метод определения общей серы в горных породах, не требующий предварительного разложения или растворения испытуемой пробы. Метод основан на восстановлении серы любой валентности до сероводорода, который поглощается окислительной смесью. Далее образующийся сульфат взвешивают в виде бариевой соли. Табл. 1. Библ. 3 назв.

**Методы химического анализа  
горных пород и минералов**

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

Редактор издательства **Т. А. Николаева**  
Художественный редактор **С. А. Литвак**  
Художник **Э. Л. Эрман**  
Технический редактор **В. Д. Прилепская**

Сдано в набор 25/XII-1972 г.  
Подписано к печати 7/III-1973 г.  
Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Усл. печ. л. 5,5. У.-изд. л. 6,0  
Тираж 1450 экз. Т-02766 Бумага № 2 Тип. зак. 1557  
**Цена 60 к.**

Издательство «Наука», 103717 ГСП  
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука», 121099  
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

60 коп.

775

7