

АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ И РУД ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ниже рассматриваются методы анализа минералов и руд железа, марганца, хрома, никеля и кобальта. В каждый раздел включено описание методов определения малых содержаний этих металлов.

Изложению методического материала предпослана таблица (стр. 288—295), включающая сведения о составе, растворимости и других важных с аналитической точки зрения свойствах соединений рассматриваемых металлов.

ЖЕЛЕЗО И ЕГО РУДЫ

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Железо является одним из наиболее распространенных элементов земной коры; в том или ином количестве оно входит в состав громадного большинства природных образований. Широко распространены также крупные природные концентрации железа в виде его окислов, солей кислородных кислот и сульфидов. Железной рудой называется, однако, только такая горная порода, которая по содержанию железа и форме его нахождения может быть использована для промышленного извлечения металла.

Наиболее ценны в промышленном отношении руды, в которых преобладающими минералами являются безводные окислы железа — магнетит и гематит.

Магнетит, или магнитный железняк $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (72,36% Fe), иногда содержит изоморфную примесь марганца, реже хрома и ванадия. Для магнетита известны скопления его вместе с гематитом в кварцитах, образующие залежи так называемых железистых кварцитов. При выветривании магнетит с трудом поддается изменению, переходя в бурый железняк. Характерен также переход магнетита в гематит (мартит).

Разновидностями магнетита являются: *титаномагнетит* с содержанием TiO_2 , доходящим иногда до 25%; *магномагнетит*, или магниевый магнетит $(\text{Mg} \cdot \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, где часть закиси железа изоморфно замещена магнием.

Гематит, или железный блеск Fe_2O_3 (69,96% Fe), из примесей чаще всего содержит FeO , SiO_2 (до 15%) и TiO_2 .

Магнетит и гематит растворимы в соляной кислоте, но растворение их протекает медленно (в особенности для гематита).

Основные свойства соединений черных металлов

Формула	Цвет и характер соединения	Растворимость в воде	Отношение к растворителям и другим свойства	Примечания
<i>Сульфиды</i>				
FeS	Черный, коллоидный	Нерастворим	Легко растворим в разбавленных HCl, H ₂ SO ₄ , CH ₃ COOH с выделением H ₂ S	Осаждается (NH ₄) ₂ S в присутствии винной кислоты
CoS (α)	То же	То же	Свежеосажденный легко растворим в разбавленных минеральных кислотах. После стояния трудно растворяется в HCl, легко в царской водке	То же
NiS (α)	»	»	То же	»
MnS	Темносерого цвета, коллоидный	»	Растворим в разбавленных HCl, H ₂ SO ₄ , CH ₃ COOH	При кипячении с (NH ₄) ₂ S образуется зеленая модифицированная структура состава 3MnS · H ₂ O
<i>Гидроксиды</i>				
Fe(OH) ₂	Грязно-зелено-ватый-серый, коллоидный	Практически нерастворим	Легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах и в CH ₃ COOH. Не растворим в избытке щелочи. NH ₄ OH осаждает неполно. Осаждение щелочью начинается при pH = 5,5	Легко окисляется на воздухе до бурого Fe(OH) ₃
Fe(OH) ₃	Красно-бурый коллоидный	Нерастворим	Начало осаждения при pH = 2,2. Осаждается полно NH ₄ OH и растворами щелочей. Не осаждается из растворов, содержащих винную, лимонную и другие оксикислоты, глицерин, сахар. Не-	

Co(OH)_2	Розовый, коллоидный	То же	Щелочи осаждают синий осадок основной соли, при избытке щелочи переходящей в розовую Co(OH)_2 . Осадок легко растворяется в минеральных кислотах. При стоянии на воздухе окисляется до Co(OH)_3 и буреет. NH_4OH незначительно дает осевшую соль, растворимую в избытке с образованием малостойкого гексааммина $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ грязно-желтого цвета. На воздухе раствор краснеет вследствие образования пентамина $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$
Ni(OH)_2	Светлозеленый, коллоидный	Очень мало растворим	Легко растворим в минеральных кислотах. На воздухе не окисляется. Начало осаждения при pH = 6,7. NH_4OH осаждает зеленую основную соль, растворимую в избытке с образованием синего соединения $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$, где X — одновалентный анион
Mn(OH)_2	Белый, коллоидный	Очень мало растворим	Легко растворим в кислотах и в разбавленных растворах солей аммония. Осаждается щелочами. Начало осаждения при pH = 8,5—8,8. На воздухе окисляется, буреет

1-2-Модификации NiS и CoS постепенно переходят в 5-модификации, значительно менее растворимые.

Продолжение

Формула	Цвет и характер соединения	Растворимость в воде	Отношение к растворителям и другим свойствам	Примечания
$MnO(C_2O_4)_2$	Темнокоричневый, коллоидный	Практически нерастворим	Образуется при окислении $Mn(OH)_2$ кислородом воздуха, H_2O_2 , Br_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$ в аммиачном растворе, а также при окислении в азотнокислом растворе $KClO_3$ или $(NH_4)_2S_2O_8$. Не растворим в конц. HNO_3 . Легко растворяется в присутствии восстановителей (в том числе H_2O_2) в кислой среде	—
$Cr(OH)_3$	Серо-зеленый, коллоидный	Практически нерастворим	Растворим в кислотах и избытке щелочей. Осаждается $(NH_4)_2S$, NH_4OH и щелочами (растворим в избытке). Не осаждается в присутствии солей органических кислот (винной, лимонной)	Частично растворим в растворах аммонийных солей
<i>Прочие соединения</i>				
$FeCO_3$	Белый, бурый, бурых оттенков в воздухе	Практически нерастворим	Осаждается Na_2CO_3 , $(NH_4)_2CO_3$ из растворов солей Fe^{2+} . Растворим в кислотах, а также в воде, насыщенной CO_2	—
$FePO_4$	Светложелтый	Практически нерастворим	Осаждается из растворов Fe^{3+} в присутствии $Na_2C_2O_4$. Не растворим в CH_3COOH , растворим в минеральных кислотах	В кислых растворах образуется бесцветный комплекс $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	Синий аморфный (берлинская лазурь)	Нерастворим. При малых концентрациях — синий	Образуется при взаимодействии Fe^{2+} с $K_4[Fe(CN)_6]$ (желтой кровяной солью). Не растворим в разбавленной HCl . Разлагается $NaOH$.	—

$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{N}_2)_6]_2$	Синий (турбулентная суспензия)	Нерастворим	Концентрированные кислоты разлагают с образованием Fe^{2+} и HCN	—
$\text{K}_3\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Белый	То же	Отношение к кислотам и щелочам аналогичное. Образуется при действии Fe^{2+} на раствор $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (красной кровяной соли)	—
$\text{Fe}(\text{SCN})_3$	Темнокрасный	Растворим	Образуется при взаимодействии ионов Fe^{3+} и $\text{K}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{N}_2)]$. На воздухе синее	Соединение является комплексом и другими растворителями. В зависимости от соотношения концентрации помимо $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ образуются окрашенные комплексы $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^{-}$
$[\text{C}_5\text{H}_4(\text{COO})_2\text{Fe}]^+$	Фиолетовый	Растворим	Образуется при взаимодействии Fe^{2+} с салициловой кислотой в кислом растворе	—
$[(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_3\text{Fe}]^{3-}$	Желтый	То же	Образуется при взаимодействии тех же реагентов в щелочном растворе	—
FeC_2O_4	Белый	Нерастворим	В слабых кислотах не растворим. В присутствии окислителей, в том числе солей Fe^{3+} , легко растворяется	—

Продолжение

Формула	Цвет и характер соединения	Растворимость в воде	Отношение к растворителям и другим свойствам	Примечания
$\left[\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Fe} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COO} \\ \\ \text{HSO}_3 \end{array} \right]^+$	Красный	Растворим	Образуется при взаимодействии сульфосалициловой кислоты с ионом Fe^{2+} при $\text{pH}=2-2,5$. С повышением pH буреет	Основа для колориметрии
$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Fe} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COO} \\ \\ \text{HSO}_3 \end{array} \right]^{2-}$	Желтый	То же	Образуется при взаимодействии тех же соединений при $\text{pH}=8-11,5$	
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NONO})_3\text{Fe}$ (купферонат)	Красный	Нерастворим	Не растворим в кислотах. Растворим в эфире. Разрушается NH_4OH с выделением $\text{Fe}(\text{OH})_3$	—
$\text{Co}(\text{CN})_2$	Розовый	То же	Осаждается цианидами. Растворим в избытке осадителя с образованием бурого комплекса $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$; при действии окислителей — желтый раствор $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	—
$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Зеленоватый	Нерастворим	В разбавленных кислотах не растворим	—
$\text{K}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$	Синий	Растворим	Образуется при взаимодействии концентрированных растворов солей Co^{2+} и роданидов щелочной. Комплекс малоустойчив, при	—

$\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	Темносиние кристаллы	Малорастворим	Осадок образуется при действии на раствор соли Co^{2+} роданомеркуриата калия $[\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]$; кристаллы выделяются при стоянии. Добавление Zn^{2+} вызывает немедленно образование смешанного осадка	—
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	Желтый кристаллический	То же	Образуется при действии KNO_2 на раствор соли кобальта, подкисленный до $\text{pH} = 4$	В присутствии Ca^{2+} и Pb^{2+} в осадок попадает и никель
$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ONO})_3$	Пурпурно-красный	Практически нерастворим	Образуется при действии уксуснокислого раствора 2-нитрозо-3-нафтола на подкисленный раствор соли кобальта. В очень разбавленных растворах — красное окрашивание	—
$\text{Ni}(\text{CN})_2$	Желто-зеленый	Нерастворим	Растворяется в избытке KCN с образованием желтого комплекса $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	—
$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	То же	То же	Не растворим в HCl , растворим в избытке NH_4OH	—
$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	Зеленовато-желтый	» »	—	—
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	Зеленый	Практически нерастворим	Растворим в разбавленных растворах минеральных кислот и CH_3COOH . Осаждается фосфатами из растворов соли никеля. Осаждение неполное	—

Свойства соединений черных металлов

Продолжение

Формула	Цвет и характер соединения	Растворимость в воде	Отношение к растворителям и другим свойствам	Примечания
$\begin{array}{c} \text{Ni}_9\text{As}_2\text{O}_8 \\ \text{Ni}_9\text{As}_2\text{O}_4 \end{array}$	Зеленый	Практически нерастворим	Осаждаются арсенидами и арсенатами натрия, аммония	—
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{ON} \quad \text{N}-\text{OH} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{Ni} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{HO}-\text{N} \quad \text{NO} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	Красный	Нерастворим	Осаждается раствором диметилглиоксима из нейтральных или щелочных растворов. Не растворим в избытке NH_4OH , растворим в минеральных кислотах. Со щелочью не реагирует, но при высоком содержании придает раствору бурую окраску	—
$\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Белый	То же	Осаждается $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Трудно растворим в HCl	—
Mn_2O_4	Розовый кристаллический	Мало растворим	Растворим в минеральных кислотах, не растворим в CH_3COOH	—
$\begin{array}{c} \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \\ \text{MnNH}_4\text{PO}_4 \end{array}$	Белый	Нерастворим	Осаждается фосфатами. Растворим в минеральных кислотах и CH_3COOH . В присутствии NH_4Cl и NH_4OH осаждается полностью в виде $\text{Mn}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$	—

CrPO_4	Зеленый аморфный	Нерастворим	Осаждается фосфатами из нейтральных или уксуснокислых растворов. Растворим в минеральных кислотах и растворах щелочей. Винная, лимонная кислоты и другие комплексобразователи препятствуют осаждению
H_3CrO_8	Синий	Растворим	Налетомая кислота образуется при действии H_2O_2 на раствор бихромата в кислой среде. В водном растворе разлагается. Более устойчива в эфирном растворе
BaCrO_4	Желтый	Очень мало растворим	Осаждается из растворов, заключающих буферную ацетатную смесь. Растворим в HCl , HNO_3
PbCrO_4	Желтый	Нерастворим	Практически не растворим в разбавленных растворах HNO_3 (до 2 н.) и в CH_3COOH . Растворим в щелочах
Ag_2CrO_4	Красно-бурый	Мало растворим	Растворим в минеральных кислотах

Вторую большую группу железных руд представляют *бурые железняки* — руды, содержащие железо в форме гидратированных оксидов. Химический состав природных гидратированных оксидов железа может быть изображен общей формулой $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. В зависимости от содержания воды различают отдельные минералы — *гидрозематит, гетит, лимонит*.

Минералы этой группы представляют собой гели, коагулировавшие из коллоидных растворов. Они обладают большой адсорбционной способностью вследствие большой дисперсности слагающих их частиц. Этим объясняется загрязненность бурых железняков посторонними примесями. Основными примесями являются: кремневая кислота, оксиды алюминия, марганца, никеля и кобальта, а также соединения фосфора, меди, хрома и ванадия. Иногда в них присутствуют также и органические вещества.

Бурые железняки легко растворяются в разбавленных кислотах.

Третью группу железных руд представляют карбонатные руды, заключающие железо в виде минерала *сидерита* $FeCO_3$ (48,30% Fe). Сидерит часто содержит изоморфную примесь марганца, магния и кальция.

К разновидностям сидерита относится сферосидерит — плотные землистые шаровидные образования со значительным содержанием глинистых веществ.

Сидерит легко окисляется, превращаясь в различные разновидности бурого железняка. В месторождениях железных руд сидерит сопровождается пиритом, сфалеритом, галенитом.

Второстепенное значение имеют силикатные руды железа.

Среди богатых железом минералов-силикатов отметим: *фаялит* $2FeO \cdot SiO_2$, *шамуазит* $3(Fe, Mg)O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$, *тиорингит* — сложный алюмосиликат, содержащий 19—39% FeO и 7—32% Fe_2O_3 .

Сульфиды железа образуют большие скопления, однако богатые ими породы не относят к железным рудам.

Наиболее распространенным минералом этой группы является *пирит* (серный колчедан, железный колчедан) FeS_2 .

Пиритовые руды являются основным сырьем для получения серной кислоты. Иногда пирит содержит кобальт.

На земной поверхности пирит окисляясь переходит в сульфаты и гидраты оксидов железа; последние в верхних частях месторождения образуют мощные залежи — так называемые железные шляпы, иногда обогащенные в нижних частях медью, золотом и серебром.

Марказит FeS_2 в отличие от пирита, никогда не встречается большими скоплениями.

Пирротин (магнитный колчедан) Fe_9S_{10} содержит примеси никеля, кобальта и платиновых металлов, чем определяется его промышленная ценность. В пирротине эти элементы изоморфно

замещают железо и частью примешаны в виде микроскопических вrostков других минералов, главным образом пентландита (Ni, Fe, Cu) S_2 .

Пирротин растворим в соляной кислоте. Пирит и марказит в отсутствие окислителей практически не растворимы в соляной и серной кислотах. Все сульфидные минералы железа разлагаются азотной кислотой.

Состав железных руд

Содержание железа в рудах колеблется в широких пределах — от 25 до 70 %.

Железные руды содержат большое количество различных примесей. Некоторые из этих примесей в процессе доменной плавки переходят в чугун, ухудшая качество выплавляемого металла. К вредным примесям относятся сера, фосфор, мышьяк, цинк и свинец.

Сера чаще всего представлена пиритом, реже другими сульфидами и сульфатами. Даже при небольшом содержании сера делает чугун и сталь хрупкими.

Фосфор обычно находится в железных рудах в виде апатита, реже — в виде виванита или сложных фосфатов. Содержание фосфора определяет способ выплавки стали, — поэтому при его определении требуется высокая точность. Содержание фосфора в гематитовых и магнетитовых рудах обычно не превышает сотых долей процента,¹ повышенное содержание фосфора отмечается нередко в бурых железняках (болотные руды) и карбонатах.

Мышьяк может содержаться в железных рудах в форме арсенипирита $FeAsS$ и деллинита $FeAs_2$, иногда в виде солей мышьяковой кислоты. Мышьяк нередко встречается в рудах осадочного происхождения (бурых железняках). Он является вредной примесью даже при малом содержании (сотые доли процента), так как придает чугуну хрупкость.

Цинк встречается в виде сфалерита (цинковой обманки ZnS). Вредное влияние цинка сказывается уже при содержании его 0,1%.

К спутникам железа, улучшающим качество выплавляемого чугуна или попутно извлекаемым в процессе обогащения в качестве самостоятельного продукта, относятся марганец, ванадий, хром, титан, кобальт, никель и медь.

Ванадий в небольших количествах нередко встречается в железных рудах. Значительные его количества содержатся в титано-магнетитах. Иногда ванадий содержится в рудах осадочного происхождения.

Марганец представляет собой частую примесь к железным рудам разных типов. Его содержание колеблется в широких пределах — от тысячных долей до целых процентов. Особенно высоко содержание марганца в сидеритах и гидратированных минералах железа.

Никель иногда встречается в железных рудах, связанных генетически с выветривание основных никельсодержащих силикатов. В пирротине нередко встречаются никельсодержащие сульфиды.

Кобальт, являющийся ценной примесью, встречается в минералах кобальт-пирит и линнит.

Хром нередко встречается в железных рудах в виде хромшпинелидов и изоморфной примеси.

Титан является постоянной примесью железных руд, частью входя в состав силикатов, частью в виде титанистого железняка и рутила. Повышенное содержание титана отмечается во многих магнетитовых рудах, а также в рудах осадочного происхождения.

¹ Иногда встречаются магнетитовые руды, содержащие до нескольких процентов фосфора.

II. РАЗЛОЖЕНИЕ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

Для разложения навески руды применяются разнообразные методы — кислотная обработка, спекание или сплавление с щелочами, обработка плавиковой кислотой, комбинированное разложение. Выбор того и иного метода разложения определяется как целью анализа, так или характером анализируемого материала. Применяемые методы будут описаны в соответствующих разделах, — поэтому здесь мы ограничимся лишь некоторыми общими соображениями, относящимися к разложению навески.

1. Лучшим растворителем для наиболее ценных железорудных минералов — гидратированных и безводных окислов железа, а также карбонатных руд — является соляная кислота, в надлежащих условиях полностью переводящая их в раствор. Скорость растворения возрастает с повышением концентрации кислоты и температуры, при которой ведется разложение. Значительно труднее поддаются минералы-окислы железа действию серной, а особенно азотной кислот.

2. Сопутствующие железорудным минералам силикаты, в том или ином количестве содержащие железо, в весьма различной степени поддаются действию соляной кислоты. Некоторые из них полностью разлагаются, а некоторые целиком остаются в нерастворимом остатке. Разложение силикатов иногда протекает более полно, если обработка ведется смесью соляной и серной кислот и заканчивается нагреванием до появления паров серной кислоты.

3. Минералы-сульфиды железа в собственно железных рудах или отсутствуют или содержатся в виде незначительной примеси. Для определения серы навеска должна быть подвергнута окислительной кислотной обработке или окислительному щелочному спеканию с дальнейшим выщелачиванием спека водой и определенном сульфат-иона в водной вытяжке.

Если минералы-сульфиды железа преобладают в составе руды, последняя уже не представляет промышленного интереса как железная руда, но приобретает интерес как руда серная.

Как указывалось выше, пирит практически не поддается действию соляной кислоты в отсутствие окислителей. При длительной обработке руды соляной кислотой небольшие количества серы переходят в раствор в виде сульфата за счет кислорода воздуха. Если в руде наряду с пиритом присутствуют минералы-окислы железа, то за счет образующейся соли окиси железа происходит окисление части серы пирита. В итоге в солянокислой вытяжке, помимо железа минералов-окислов, оказывается значительное количество серы в форме сульфата, а также часть железа пирита.

4. Если в задачи анализа входит определение содержания кремнезема (а также при полном анализе, включающем определение кремнезема), навеску руды обрабатывают соляной кислотой или смесью соляной и серной кислот, раствор выпаривают, отделяют

обычными методами нерастворимый остаток и подвергают его сплавлению с содой. После отделения кремневой кислоты раствор соединяют с основным раствором — кислотной вытяжкой. Непосредственное сплавление навески с содой (или с содой и окислителями) при высоком содержании железа производить нежелательно, так как оно ведет к порче платинового тигля.

Для большинства железных руд полное разложение может быть достигнуто спеканием навески с небольшим количеством соды (меньшим, чем навеска) и последующим разложением спекса соляной кислотой.

5. Если кремнезем не входит в перечень требующихся определений, пригодны оба варианта разложения навески, причем нерастворимый остаток вместо сплавления может быть переведен в раствор обработкой плавиковой и серной кислотами. Иногда нерастворимый остаток достаточно сплавить с пиросульфатом калия и раствор этого сплава присоединить к основному раствору.

6. Если задачей анализа является определение ванадия и хрома, наилучшим методом разложения навески следует считать щелочную окислительную плавку (со смесью едкого натра и перекиси натрия или соды и селитры), ведущуюся в этом случае в железных или никелевых тиглях; при экспрессном анализе иногда оказывается возможным сплавлять навеску в стеклянных пробирках.

7. Если руда содержит сульфиды или органические вещества, навеску для общего ее анализа или для определения отдельных компонентов (кроме серы и закисного железа) следует подвергать перед растворением обжигу при невысокой температуре.

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА

Определение включает два этапа: 1) разложение навески, ставящее задачей полный перевод в раствор железа, в какой бы форме оно ни находилось в руде и 2) непосредственное определение железа в полученном растворе.

1. РАЗЛОЖЕНИЕ НАВЕСКИ КИСЛОТОЙ

После предварительного обжига навеска разлагается соляной кислотой, переводящей в раствор основную массу заключенного в ней железа. Нерастворимый остаток подвергается той или иной обработке с целью извлечения оставшегося в нем железа. В тех случаях когда после обработки кислотой остается небольшой бесцветный остаток и не требуется особо высокой точности анализа, от обработки нерастворимого остатка можно отказаться.

Обработка навески соляной кислотой

Навеску руды 0,4—1,0 г (в зависимости от ожидаемого содержания железа), помещают в фарфоровый тигель и прокалывают

в муфеле при невысокой температуре.¹ Прокаленную навеску переносят в коническую колбу емкостью 250—300 мл и разлагают 15—25 мл конц. HCl. Растворение ведут при умеренном нагревании (раствор не должен кипеть). Колбу во время нагревания покрывают часовым стеклом или воронкой с отрезанным концом. Если разложение идет медленно и заметна убыль жидкости в колбе, ее пополняют добавлением соляной кислоты.

Если руда относится к легко разлагаемым кислотами, то уже через 15—20 мин. на дне колбы остается белый или серовато-белый остаток кварца и силикатов. Если руда трудно разлагается и остаток окрашен в темный цвет, могут быть рекомендованы следующие приемы для повышения полноты извлечения железа:

а) к раствору можно прибавить 5—10 капель HF и довести его до слабого кипения (в вытяжном шкафу); по окончании разложения навески к раствору добавляют 1—2 мл насыщенного раствора H_3BO_3 для связывания фтор-иона;

б) к раствору можно прибавить 1—2 мл 10% раствора $SnCl_2$, восстанавливающего трехвалентное железо до двухвалентного и облегчающего перевод в раствор гематита и магнетита.

В большинстве случаев указанными методами удастся практически полностью разложить навеску руды.

Разложение нерастворимого остатка

В тех случаях когда не удается достаточно полно разложить навеску или требуется повышенная точность анализа, нерастворимый остаток должен быть разложен одним из нижеописываемых методов. Выбор метода обуславливается характером анализируемой руды.

Сплавление нерастворимого остатка с содой. Навеску руды разлагают соляной кислотой. По окончании видимого разложения раствор разбавляют 50 мл воды и по отставании осадка фильтруют через фильтр средней плотности; промывание осадка ведется горячей водой, подкисленной соляной кислотой, а под конец 2—3 раза чистой водой. Влажный осадок с фильтром помещают в платиновый тигель, высушивают и озолжают. Затем прибавляют 2,5—3 г Na_2CO_3 , перемешивают с нерастворимым остатком и сплавляют. Сплавление считается законченным, когда масса в тигле становится однородной и легко подвижной. После этого сплав охлаждают, помещают в стакан, приливают 20—30 мл воды, и, покрыв часовым стеклом, добавляют соляной кислоты до прекращения выделения пузырьков углекислого газа.

В зависимости от задания либо присоединяют этот раствор к солянокислой вытяжке, либо определяют железо отдельно в обоих растворах.

¹ При анализе окисленных руд, заведомо не содержащих сульфидов и органических веществ, эта операция пропускается.

Сплавление нерастворимого остатка с пиросульфатом калия. Иногда¹ для перевода железа нерастворимого остатка в растворимую форму оказывается достаточным сплавление с пиросульфатом калия. Такой путь разложения следует предпочесть если в дальнейшем имеется в виду восстанавливать железо хлористым оловом, так как при сплавлении нерастворимого остатка с содой возможно загрязнение раствора платиной, затрудняющей восстановление железа.

Слабопрокаленный нерастворимый остаток сплавляют в фарфоровом тигле с 6—8-кратным количеством пиросульфата калия. Сплав выщелачивают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. Раствор присоединяют к солянокислой вытяжке или анализируют отдельно.

Если в дальнейшем предполагают восстановление железа веститом в сернокислом растворе, сплав растворяют в разбавленной серной кислоте.

Разложение нерастворимого остатка плавиковой и серной кислотами. К остатку в платиновом тигле прибавляют 1 мл H_2SO_4 (1:1) и 5—8 мл HF. Выпаривают до появления густых паров серной кислоты, охлаждают, разбавляют водой, нагревают до растворения солей и присоединяют к основному раствору.

Этот способ более длителен, чем способ сплавления, но более точен. Его следует предпочесть при анализе кремнеземистых руд, так как удалением всего кремнезема исключается возможность адсорбции железа осадком кремневой кислоты.

Разложение навески плавиковой и серной кислотами без предварительной обработки соляной кислотой применяется преимущественно при анализе силикатных пород и минералов. Ход анализа описан в разделе «Силикаты».

2. РАЗЛОЖЕНИЕ НАВЕСКИ СПЕКАНИЕМ С СОДОЙ²

Разложение руды достигается спеканием навески с небольшим (меньшим, чем навеска) количеством соды и последующим разложением спека соляной кислотой [15]. Такой путь разложения обеспечивает полное извлечение железа в раствор для многих типов железной руды. В случае если после разложения спека все же остается окрашенный остаток, не растворимый в соляной кислоте, он может быть разложен одним из описанных выше методов.

Навеску руды 0,5 г помещают в платиновый тигель и смешивают с помощью стеклянной палочки с 0,3 г чистой Na_2CO_3 . Тигель, покрытый крышкой, нагревают в муфеле при температуре порядка 1000—1100° в течение 1 мин. (при температуре 900° в течение 2—3 мин.). По охлаждении тигля извлекают спек, окрашенный в темный

¹ Например, при малом содержании кремнезема в нерастворимом остатке.

² Метод включен в ГОСТ 5424—50.

цвет, в стакан прибавляют 10—15 мл воды и 20—25 мл конц. HCl. Раствор нагревают до разложения спека. Частицы спека, оставшиеся в тигле, также растворяют при нагревании в соляной кислоте (1 : 1), присоединяя полученный раствор к основному.

Практика показала, что для большинства железных руд этот метод дает хорошие результаты, удовлетворяя вместе с тем требованиям быстроты разложения.

IV. ОБЪЕМНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

В практике рудного анализа для конечного определения железа в растворе применяются почти исключительно объемные методы, основанные на окислительно-восстановительных реакциях.

Большая часть существующих методов объемного определения железа предусматривает предварительное восстановление его до двухвалентного и последующее титрование раствором окислителя. Различные варианты этих методов отличаются друг от друга выбором восстановителя и окислителя, условий восстановления и способа удаления избытка восстановителя.

В последнее время получили распространение методы, основанные на титровании трехвалентного железа растворами восстановителей; эти методы удобны потому, что после разложения навески железо обычно находится в растворе в трехвалентной форме. В настоящем разделе мы приводим комплексометрический и меркурометрический методы определения содержания железа. Методы восстановления железа трехвалентным титаном и двухвалентным хромом не нашли широкого применения в практике анализа минерального сырья из-за сложности аппаратуры. Мало распространены также методы, основанные на восстановлении железа под-ионом или титрованным раствором аскорбиновой кислоты.

При оценке методов определения железа следует учитывать возможность присутствия в подготовленном растворе, помимо ионов трехвалентного железа, и других ионов, способных к восстановлению и последующему окислению при титровании (титан, ванадий, иногда мышьяк, молибден и др.). Обычно их содержание невелико; однако если при очень небольшом содержании (менее 0.1%) этими сопутствующими ионами можно пренебречь, то при более высоких содержаниях их необходимо учитывать. Существенны также вопросы о методе удаления избытка восстановителя, о выборе индикатора, о кислотности раствора и выборе кислоты.

Лучшими восстановителями для окисного железа являются хлорид олова и металлический висмут, не восстанавливающие титан и восстанавливающие ванадий до четырехвалентного. Следует подчеркнуть, что восстановление ванадия неизбежно при применении любого восстановителя, обеспечивающего восстановление железа. Сероводород и сернистый газ не восстанавливают титан, однако работа с этими восстановителями очень трудоемка и не выдержи-

вает масштабов массовых анализов. Восстановление железа металлическими кадмием и цинком или их амальгамами целесообразно при отсутствии в анализируемом растворе других ионов, способных восстанавливаться. Если подобные ионы содержатся в растворе, от восстановления амальгамами и металлами (кроме висмута) следует отказаться. Будучи очень сильными восстановителями, они восстанавливают титан до трехвалентного, ванадий — до двух- или трехвалентного и т. д., и расчет содержания железа делается неосуществимым даже при известном содержании сопутствующих элементов.

Из окислителей применяют бихромат или перманганат калия. Первому следует отдать предпочтение. Более низкий окислительный потенциал бихромата калия по сравнению с перманганатом позволяет вести титрование в солянокислых растворах без опасения окисления хлор-иона. Кроме того, бихромат калия не окисляет четырехвалентного ванадия, а его титрованные растворы отличаются большей стойкостью, чем растворы перманганата. При титровании раствором бихромата калия индикаторами являются: дифениламин, дифенилaminсульфоновая или фенилантраниловая кислота.

При восстановлении металлами и жидкими амальгамами вопрос об удалении избытка восстановителя отпадает, а при восстановлении сероводородом или сернистым газом это легко достигается кипячением раствора. Если восстановление велось хлоридом олова, удаление избытка восстановителя осуществляется либо окислением его солями двувалентной ртути, либо окислением бихроматом калия с использованием метиленовой сини или кремнемолибденовой кислоты в качестве индикатора, позволяющего фиксировать момент окончания окисления избытка хлорида олова.

1 ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ХЛОРИДОМ ОЛОВА, УДАЛЕНИЕ ЕГО ИЗБЫТКА СОЛЯМИ РТУТИ И ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРОМ БИХРОМАТА КАЛИЯ

В основе метода лежат следующие реакции:



Ход анализа. Навеска разлагается одним из описанных выше методов. Раствор, имеющий объем порядка 25—30 мл и заключающий не менее 15 мл HCl, нагревают и по каплям прибавляют 10% раствор SnCl₂ в 20% соляной кислоте до обесцвечивания, свидетельствующего об окончании восстановления железа. Раствор во время восстановления следует энергично перемешивать. Избыток раствора хлорида олова не должен превышать одной капли.

Восстановленный раствор быстро охлаждают, разбавляют до 100--150 мл холодной водой и прибавляют 5 мл насыщенного раствора HgCl_2 или 5 мл подкисленного 7% раствора HgSO_4 .

После нескольких минут стояния раствор разбавляют водой до 200—250 мл, прибавляют 10 мл смеси серной и фосфорной кислот, 2—3 капли раствора дифениламина (дифениламинсульфоната натрия или бария) и титруют 0,1 н раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до исчезающей фиолетовой окраски.

Содержание железа вычисляют по формуле

$$\% \text{Fe} = \frac{VT(100)}{a}$$

где V — объем раствора бихромата калия, мл;

T — титр раствора бихромата калия по железу;

a — навеска, г.

1 мл 0,1 н раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ отвечает 0,005585 г Fe.

Примечания. 1. Если при прибавлении раствора соли ртути осадка не образуется, это свидетельствует о недостаточном количестве выденного хлорида олова и исполном восстановлении им трехвалентного железа; если образуется обильный осадок каломели, это указывает на большой избыток хлорида олова. В обоих случаях анализ следует считать испорченным.

2. При избытке хлорида олова (которого нельзя допускать) осадок каломели иногда чернеет вследствие восстановления ртути до металлической. Анализ в таком случае также следует считать испорченным.

3. Если при разложении нерастворимого остатка производилось сплавление его в платиновом тигле, возможно наличие платины в растворе; хлорид олова восстанавливает ее с образованием устойчивых коллоидных растворов, сильно окрашенных (желтые, коричневые) даже при очень малом содержании платины. В связи с этим следует избегать сплавления навески в платиновых тиглях.

4. Добавление фосфорной кислоты необходимо для связывания образующегося в процессе титрования трехвалентного железа в бесцветный комплексный ион. Кроме того, добавление фосфорной кислоты понижает окислительный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и предотвращает окисление ионами Fe^{3+} дифениламина раньше чем все железо будет окислено бихроматом калия.

Реактивы

1. Хлорид олова — 10% раствор в 20% соляной кислоте.

2. Раствор сулемы — насыщенный (около 6 г на 100 мл) или раствор сульфата окисной ртути — 7%. 7 г HgSO_4 растворяют в 100 мл воды, подкисленной серной кислотой до растворения образующейся мути. При отсутствии HgSO_4 растворяют при нагревании 50 г металлической ртути в концентрированной серной кислоте (100—120 мл); по окончании растворения охлаждают раствор и разбавляют его водой до 1 л.

3. Раствор дифениламина (1%) в концентрированной серной кислоте. Более резкий переход дает дифениламинсульфонат натрия или бария. Приготовление реактива см. стр. 61.

4. Кислотная смесь — равные объемы разбавленных (1:1) кислот: фосфорной и серной.

5. Раствор бихромата калия, титр которого можно установить по стандартному образцу железной руды № 1-а или № 3. Для этого 2—3 навески руды растворяют в соляной кислоте; далее восстанавливают железо и окисляют его раствором бихромата калия так, как это было описано выше. Если a — навеска руды, c — процентное содержание в ней железа, V — объем раствора бихромата калия, то титр последнего по железу будет равен

$$T = \frac{ac}{100V}$$

2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ХЛОРИДОМ ОЛОВА, УДАЛЕНИЕ ЕГО ИЗБЫТКА РАСТВОРОМ БИХРОМАТА КАЛИЯ И ТИТРОВАНИЕ ЭТИМ ЖЕ РАСТВОРОМ

Метод позволяет избежать употребления ядовитых соединений ртути, а иногда и дефицитной фосфорной кислоты.

После восстановления трехвалентного железа хлоридом олова в растворе находятся два восстановителя: двувалентное железо и избыток хлорида олова с нормальными окислительными потенциалами соответственно $+0,76$ и $+0,20$ в. Очевидно, что при введении бихромата калия в первую очередь будет окисляться избыток хлорида олова и лишь после того, как он будет полностью окислен, начнется окисление железа. Поэтому при наличии соответствующего индикатора (метиленовая синь, кремнемолибденовая кислота) можно провести дифференциальное титрование раствором бихромата калия обоих восстановителей.

Ход анализа с применением метиленовой сини. К раствору хлорного железа прибавляют по каплям раствор хлорида олова до перехода окраски в слабожелтую. Затем прибавляют 5 капель метиленовой сини и продолжают восстановление до полного обесцвечивания, после чего разбавляют до 250—300 мл водой, насыщенной воздухом.¹

После разбавления раствор должен окраситься в бледносиний цвет, что указывает на полную окисления избытка хлорида олова и лейкооснования метиленовой сини. Если синяя окраска не появилась, прибавляют из бюретки несколько капель раствора бихромата калия до ясного посинения.

К подготовленному таким образом раствору добавляют 5 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 1), 3—4 капли раствора фенилантрапилоевой кислоты и титруют трехвалентное железо 0,1 н. раствором $K_2Cr_2O_7$ до появления не исчезающего вишнево-красного окрашивания. Учитывают объем титрованного раствора, начиная с момента полного окисления олова (с посинения раствора).

При отсутствии фенилантрапилоевой кислоты ее можно заменить дифениламинном или барневой (натриевой) солью дифениламиносульфокислоты. Окисление избытка хлорида олова ведется в этом случае так же, как описано выше. По охлаждении раствора в него вводят 10 мл смеси серной и фосфорной кислот, разбавляют до 200—250 мл, прибавляют 2—3 капли раствора индикатора и титруют раствором бихромата калия до появления фиолетово-буровой окраски.

Ход анализа с применением кремнемолибденовой кислоты. Кремнемолибденовая кислота восстанавливается хлоридом олова, образуя продукт восстановления, окрашенный в синий цвет. При окислении избытка олова бихроматом калия синий цвет переходит в

¹ В склянку с несколькими литрами дистиллированной воды пропускается струя воздуха при помощи аспиратора или водоструйного насоса.

бледнозеленоватый, что указывает на конец реакции, после чего можно вести титрование железа.

Титрование производят с фенилантрапиловой кислотой без добавления фосфорной кислоты или с дифениламиноом в присутствии фосфорной кислоты.

Восстановление железа хлоридом олова производят так же, как это было описано выше. Затем прибавляют 1—2 капли кремнемолибденовой кислоты и горячий раствор титруют раствором бихромата калия до перехода синей окраски в зеленоватую.¹ Дальнейшее титрование ведется аналогично титрованию с метиленовой синью.

Реактивы

1. Метиленовая синь — 0,02% водный раствор.

2. Раствор кремнемолибденовой кислоты. 0,17 г Na_2SiO_3 растворяют в 5 мл воды, прибавляя несколько капель 5% раствора NaOH для обеспечения полного растворения. Прозрачный раствор вливают в раствор молибдата аммония, приготовленный путем растворения 0,44 г соли в 15 мл воды. Далее разбавляют раствор до 25 мл водой и прибавляют 1 мл разбавленной H_2SO_4 (1:1). Раствор окрашивается в желтый цвет.

Можно приготовить раствор силиката натрия сплавлением 0,1 г измельченного чистого кварца или кварцевого песка с 0,2 г соды и растворением сплава в 5 мл воды (с добавлением в случае необходимости нескольких капель раствора щелочи). Полученный раствор обрабатывают молибдатом аммония, как описано выше.

Раствор кремнемолибденовой кислоты до употребления должен постоять 1—2 дня.

3. Раствор фенилантрапиловой кислоты. 0,4 г Na_2CO_3 растворяют в 30 мл теплой воды, прибавляют 0,4 г фенилантрапиловой кислоты и по растворении ее разбавляют раствор водой до 100 мл.

3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ХЛОРИДОМ ОЛОВА, УДАЛЕНИЕ ЕГО ИЗБЫТКА СОЛЯМИ РТУТИ И ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРОМ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

Восстановление трехвалентного железа ведется так же, как описано выше (стр. 303). Титрование образовавшегося двухвалентного железа осуществляется перманганатом калия в солянокислом растворе. Для предотвращения окисления ионов хлора перманганатом калия в титруемый раствор вводят фосфорную кислоту и сульфат марганца.

Ход анализа. После восстановления железа хлоридом олова к раствору добавляют 5 мл насыщенного раствора HgCl_2 (или HgSO_4), 40—50 мл смеси Рейнгарда и разбавляют водой до 450—500 мл. В полученном растворе должно содержаться не более 10 мл конц. HCl .

Далее титруют двухвалентное железо 0,1 н. раствором KMnO_4 до появления розового окрашивания.

¹ Недостатком рассматриваемого варианта является нечеткий конец реакции при титровании избытка хлорида олова.

Р е а к т и в

Смесь Рейнгарда. 70 г $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ растворяют в 500 мл воды, прибавляют 130 мл конц. H_2SO_4 и 130 мл H_3PO_4 уд. веса 1,70. По охлаждении разбавляют водой до 1 л.

4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ВИСМУТОМ И ТИТРОВАНИЕ БИХРОМАТОМ КАЛИЯ

Металлический висмут является очень удобным восстановителем для железа, так как, благодаря относительно высокому окислительно-восстановительному потенциалу (+0,21в), он не восстанавливает титана. По данным В. С. Сырокомского [9] ванадий количественно восстанавливается висмутом до трехвалентного и при стоянии раствора в открытой колбе в течение 30—40 мин. полностью окисляется до четырехвалентного, если раствор не содержит фосфорной кислоты. Имеются указания, что медь при содержании свыше 0,5% мешает определению железа.

Восстановление можно проводить в соляно- или серноокислых растворах при концентрации кислоты не ниже 2 н. Удобно проводить его в редукторе; описание устройства редуктора и работы с ним — см. стр. 751.

Ход анализа. Перед началом работы висмут активируют, пропуская через редуктор около 200 мл 2 н. H_2SO_4 или HCl , нагретой до 30—40°.

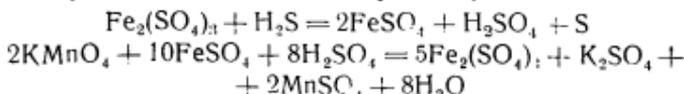
Подлежащий восстановлению теплый раствор соли трехвалентного железа, содержащий в 100 мл около 5 мл свободной HCl (или H_2SO_4), пропускают через редуктор с такой скоростью, чтобы в секунду вытекало 2—3 капли жидкости.¹ Затем через редуктор пропускают 5% HCl или H_2SO_4 , следя за тем, чтобы уровень жидкости не опускался ниже поверхности металла.

В восстановленном растворе железо оттитровывают раствором бихромата калия в присутствии фенилантрапиновой кислоты. Если в качестве индикатора применяют дифениламин, то к раствору необходимо добавить фосфорную кислоту (стр. 304).

Металлический висмут дробят молотком до крупности зерна 1—2 мм, отсеивают от мелочи и помещают в редуктор так, чтобы высота слоя металла составляла около 120 мм. Порошкообразный висмут можно сплавить в фарфоровом тигле под слоем флюса из буры. На то время, когда редуктор не работает, висмут лучше высыпать в стакан и хранить под слоем воды или 0,1 н. HCl . На холоду соляная кислота указанной концентрации на висмут не действует.

5. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА СЕРОВОДОРОДОМ И ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРОМ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

В основу метода положены следующие реакции:



¹ При очень высоком содержании железа раствор следует вторично пропустить через редуктор.

Ход анализа. Навеску руды (0,3—1,0 г) разлагают в платиновой чашке 10—15 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 1) и 10—15 мл HF . Разложение ведется при умеренном нагревании на теплой плитке и обычно заканчивается через 20—30 мин. По окончании разложения усиливают нагревание и дают идти густым парам серной кислоты до тех пор, пока в чашке не останется лишь несколько миллилитров раствора. После охлаждения вливают в чашку холодную воду (70—80 мл) и нагревают раствор до полного растворения сульфатов.

Полученный таким образом сернокислый раствор переводят в колбу для восстановления, снабженную газоприводной и газоотводной трубками. Желательно пользоваться колбой типа промывалки с пришлифованной пробкой, в которую впаяны стеклянные трубки, — одна из них должна быть длинной, почти достигающей дна колбы (приводящая газ), другая короткой. При отсутствии такой колбы можно пользоваться обычной промывалкой с резиновой пробкой, в которую вставляются трубки. Емкость колбы 300—500 мл.

Раствор разбавляют примерно до 200 мл и прибавляют для окисления примесей несколько капель раствора перманганата калия до появления слабой окраски. Далее пропускают через раствор медленный ток сероводорода в течение 30 мин., а затем, не прекращая тока сероводорода, нагревают раствор еще в течение 15 мин., доводя его почти до кипения. После этого прекращают ток сероводорода и в течение 20 мин. пропускают через кипящий раствор углекислый газ. Полноту удаления сероводорода контролируют с помощью бумажки, пропитанной уксусом свинца; при внесении такой бумажки в струю выходящего пара не должно появляться темное пятно сульфида свинца. При кипячении сера сбивается в комки и раствор делается прозрачным.

Раствор охлаждают, не прерывая тока углекислого газа. По охлаждении вынимают пробку с трубками, омывают их водой и титруют двухвалентное железо 0,1 н. раствором $KMnO_4$.

Метод дает достаточно хорошие результаты, однако неудобен при массовой работе. Применение его целесообразно для руд с высоким содержанием силикатов.

6. ОСЛОЖНЕНИЯ, ВНОСИМЫЕ В ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ПРИСУТВИЕМ ДРУГИХ ИОНОВ

Титан мешает определению только в случае применений очень сильных восстановителей — металлов типа цинка, кадмия или их амальгам. Хлорид олова не восстанавливает титана, так же как висмут и сероводород.

Ванадий восстанавливается хлоридом олова, сероводородом и сернистой кислотой до четырехвалентного соединения. Треххлористый титан восстанавливает ванадий до трехвалентного, а металлы и их амальгамы — до двухвалентного.

Обычно считают, что бихромат калия не окисляет четырехвалентного ванадия; таким образом, если железо определяется восстановлением хлоридом олова и дальнейшим окислением бихроматом калия, ванадий не мешает определению. По нашим наблюдениям ванадий, при его содержании свыше 10 мг в анализируемом растворе, обуславливает повышенные результаты для железа. Поэтому мы рекомендуем в таких случаях вводить в раствор немного фторида натрия (5 мл 5% раствора), связывающего ванадий в комплексный анион.

Если восстановление ведется сероводородом, ванадий мешает не только тем, что восстанавливается до VO^{2+} и при последующем титровании перманганатом калия окисляется, но и тем, что в его присутствии идет частичное окисление сероводорода до соединений серы, титруемых перманганатом.

Мышьяк восстанавливается хлоридом олова и мешает определению железа. Его необходимо предварительно удалить осаждением сероводородом или нагреванием солянокислого раствора (без кипячения) с 0,5—1,0 мл раствора $SnCl_2$ в течение 30 мин. Мышьяк при этом улетучивается.

7. КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Трилон Б¹ образует с трехвалентным железом устойчивое при $pH = 1-3$ внутрикомплексное соединение, что дает возможность титровать железо без его предварительного восстановления. О конце реакции судят по исчезновению окраски роданидного или сульфосалицилатного комплекса железа [14, 24].

В слабокислой среде определению железа не мешают ионы кальция, магния, марганца, алюминия, а также кремневая кислота. Ионы двухвалентного железа не титруются трилоном, поэтому железо в анализируемом растворе должно быть предварительно окислено.

Ход анализа. Навеску руды 0,1—0,3 г разлагают соляной кислотой или спеканием с содой. Если руда содержит закисное железо, то при разложении кислотами оно должно быть полностью окислено.

Полученный солянокислый раствор трехвалентного железа нейтрализуют аммиаком до начала выпадения осадка гидроокисей; при этом изменяется окраска раствора. Для растворения осадка к раствору добавляют 1—2 капли конц. HCl , разбавляют водой до 100 мл, прибавляют 3 капли 20% раствора сульфосалициловой кислоты и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода краснофиолетовой окраски в лимонно-желтую.

Вместо сульфосалициловой кислоты можно применять в качестве индикатора роданид аммония. В этом случае к испытуемому

¹ Сведения о трилоне Б и приготовлении его раствора — см. стр. 950.

раствору прибавляют 5 мл 40% раствора NH_4SCN и титруют 0,05% раствором трилона Б до перехода кроваво-красного окрашивания в желтое.

Титр 0,1 н. раствора трилона Б следует проверить по стандартному образцу железной руды.

8. МЕРКУРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Трехвалентное железо переводится в комплексное родановое соединение, которое затем восстанавливается нитратом закисной ртути. Концом титрования является исчезновение красной окраски раствора [16, 22].

Титрование можно проводить в сернокислых растворах при концентрации кислоты от 0,01 до 2,2 н. Допустимо присутствие азотной кислоты, не содержащей окислов азота; в этом случае необходимо титровать быстро во избежание окисления закисного железа. Концентрация соляной кислоты не должна превышать 0,1 н.; при более высоком ее содержании получаются преувеличенные результаты из-за образования осадка каломели. Небольшие количества хлорной и плавиковой кислот не мешают определению железа.

Количество меди в анализируемом растворе не должно превышать 1 мг, количество ванадия — 0,5 мг. Если кислотность раствора не превышает 0,2 н., определение железа возможно при содержании ванадия до 2 мг. Для успешного выполнения определения железа необходим большой избыток роданида аммония (отношение количества роданида к железу не ниже 14 : 1).

Метод этот можно применять при содержании в анализируемом растворе от 5 до 200 мг Fe.

Ход анализа. Навеску руды 0,2—0,3 г разлагают соляной кислотой; если руда содержит закисное железо, под конец добавляют немного азотной кислоты. Раствор переводят в сернокислый добавлением 10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпариванием до появления ее паров. Можно разложить навеску руды сплавлением или спеканием и растворить сплав в разбавленной серной кислоте.

Полученный раствор разбавляют водой до 150—200 мл; прибавляют 5—25 мл 25% раствора NH_4SCN (из расчета 5 мл на 0,1 г Fe_2O_3), охлаждают до комнатной температуры и сейчас же титруют 0,1 н. раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ до исчезновения красного окрашивания.

Если руда содержит более 0,4—0,5% Си, железо предварительно выделяют осаждением аммиаком.

Приготовление 0,1 н. раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

Растворяют при слабом нагревании 28,0 г $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 500 мл воды, подкисленной 10 мл конц. HNO_3 , не содержащей окислов азота. Если раствор мутный, его фильтруют, после чего вводят 2—3 капли металлической ртути и разбавляют до 1 л водой. Раствор сохраняют в склянке из темного стекла. В этих условиях раствор устойчив в течение 2—3 месяцев.

Титр раствора нитрата закиси ртути устанавливают титрованием 0,1 н. раствором железо-аммонийных квасцов; еще лучше устанавливать титр по стандартному образцу железной руды.

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА, «РАСТВОРИМОГО В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ»

Для промышленной оценки руды существенно установить процентное содержание железа, представленное рудными минералами-окислами железа, гидратированными или безводными, а также карбонатом железа. Поскольку эти железорудные минералы растворимы в соляной кислоте, принято для оценки содержания их определять железо, переходящее в раствор при обработке навески соляной кислотой. Этой части железа, заключенного в руде, присвоено название «растворимого железа».

Минералы-окислы железа обычно сопровождаются силикатами, содержащими железо, а иногда и другими железосодержащими нерудными минералами. При обработке кислотой это нерудное железо в той или иной мере также переходит в раствор; мера растворения железа при этом зависит и от природы нерудных минералов и от условий обработки (от концентрации кислоты, температуры и продолжительности обработки). В соответствии с этим условия обработки должны быть выбраны таким образом, чтобы они обеспечивали полный переход в раствор железа рудных минералов; в то же время условия обработки должны быть достаточно мягкими, чтобы по возможности полностью сохранить в нерастворимом остатке железо нерудных минералов.

К сожалению, стандартизировать эти условия нельзя. Различные железорудные минералы растворяются неодинаково: легче растворяются сидерит (FeCO_3) и гидратированные окислы железа, труднее — магнетит, еще труднее — гематит. Продолжительность обработки, достаточная для руд одного месторождения, нередко не обеспечивает полного растворения железа руд других месторождений. Вместе с тем переход в раствор железа нерудных минералов может начаться раньше полного растворения безводных окислов железа.

Таким образом, определение растворимого железа должно считаться условным; далеко не всегда найденные величины содержания растворимого железа отвечают истинному содержанию железа рудных минералов. Чаще результаты для растворимого железа оказываются преувеличенными (вследствие растворения части нерудного железа), но иногда и преуменьшенными (если приняты слишком мягкие условия обработки, не обеспечивающие полного растворения железа рудных минералов).

Ход анализа. Навеску 0,5 г тонкорастертой руды помещают в коническую колбу, прибавляют 30 мл HCl (1 : 1), покрывают колбу часовым стеклом или воронкой с отрезанным концом и нагревают

на плитке так, чтобы раствор был близок к кипению, но не кипел. Нагревание ведут в течение 40—90 мин. в зависимости от легкости разложения руды. Раствор в процессе нагревания время от времени перемешивают. По окончании разложения восстанавливают железо хлоридом олова (не отфильтровывая нерастворимого остатка) и после окисления избытка двувалентного олова солями ртути (или бихроматом) титруют железо раствором бихромата калия.

VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА

Определение производится из отдельной навески руды (породы). Навеску разлагают кислотой, принимая меры к исключению возможности окисления железа кислородом воздуха. В полученном растворе титруют двувалентное железо раствором окислителя.

Учитывая возможность частичного окисления железа в процессе измельчения пробы и при ее хранении, рекомендуется отказаться от тонкого истирания пробы и производить определение из навески свежесмельченной руды.

Определение невозможно, если в анализируемом материале имеются сильные окислители (например, минералы-окислы трех- и четырехвалентного марганца) или восстановители (большие содержания сульфидов, органические вещества).

Если руда относится к сравнительно легкоразлагаемым, разложение навески производят нагреванием ее с соляной кислотой; при этом различные варианты методики отличаются лишь способом предохранения железа от окисления кислородом воздуха. Титрование ведут раствором бихромата калия.

Если руда трудно разлагается кислотами, рекомендуется введение в солянокислый раствор фторидов. Для определения закиси железа в силикатах навеску разлагают плавиковой и серной кислотами.

Если руда включает особенно трудно разлагаемые минералы, например хромит, разложение приходится вести серной кислотой в запаянной трубке под давлением.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА В ЛЕГКОРАЗЛАГАЕМЫХ РУДАХ

Вариант 1. Навеску руды 0,5—1,0 г помещают в коническую колбу емкостью 300—500 мл, смачивают водой и вводят в колбу кусочки чистого мрамора, не содержащего железа (3—5 г). Далее прибавляют 20 мл конц. HCl, покрывают колбу часовым стеклом или воронкой с отрезанным концом и нагревают на плитке, не давая раствору кипеть, до полного разложения навески.

По окончании разложения прибавляют еще 20 мл HCl и разбавляют раствор, вводя в него 150—200 мл холодной воды. Быстро охлаждают колбу с раствором водой под краном, прибавляют 5 мл

раствора H_3PO_4 (1 : 2), 2—3 капли раствора дифениламина и титруют 0,1 н. раствором $K_2Cr_2O_7$ до появления синей или лиловато-бурой окраски.

Для облегчения фиксации эквивалентной точки в раствор рекомендуется вводить несколько капель раствора хлорида бария: образующийся сульфат бария создает белый фон, что делает отчетливым изменение окраски раствора.

Вариант 2. Колба для разложения навески должна иметь две сменяемые пробки с вставленными в них трубками. В первую пробку вставляется короткая стеклянная трубка, на которую надевается толстостенная резиновая трубка длиной 6—7 см, диаметром 4—5 мм; второй конец резиновой трубки наглухо закрывается коротким отрезком стеклянной палочки. В средней части резиновой трубки бритвой делается продольный разрез длиной 1,5—2 см. Такой клапан (так называемый клапан Бунзона) пропускает воздух из колбы и не позволяет внешнему воздуху войти в колбу при уменьшении давления в ней. В другую пробку вставляется длинная трубка, дважды согнутая под прямым углом.

Навеску помещают в колбу и смачивают водой; затем прибавляют 2—3 г Na_2CO_3 и 30 мл HCl . Колбу закрывают пробкой с клапаном и нагревают до окончания разложения, как описано выше. По окончании разложения вынимают пробку с клапаном и вставляют вторую пробку с согнутой трубкой, открытый конец которой погружают в стакан с раствором соды. По мере охлаждения раствора в колбе раствор соды поднимается по трубке и попадает в колбу; выделяющийся углекислый газ вытесняет раствор соды обратно в стакан. По охлаждении раствор в колбе разбавляют, прибавляют соляную кислоту, фосфорную кислоту, дифениламин и производят титрование.

Вариант 3. Разложение ведется в колбе, закрытой пробкой, в которую вставляются две трубки — газопроводящая, соединяемая с аппаратом Киппа, заряженным мрамором и соляной кислотой, и короткая газоотводная (по типу промывалки). Разложение и охлаждение раствора проводится в токе углекислого газа. Последующее титрование двувалентного железа выполняется так же, как описано выше (стр. 312).

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА В ТРУДНОРАЗЛАГАЕМЫХ РУДАХ

Если руда включает значительный процент железосодержащих силикатов и неполностью разлагается соляной кислотой, оставляя темноокрашенные нерастворимые остатки, полезно вводить в солянокислый раствор перед началом его нагревания 1—2 г NH_4F или 1—2 мл HF . Разложение навески ведется с соблюдением мер предосторожности против окисления закиси железа, предусмотренных вторым или третьим вариантом (введение мрамора в данном случае нецелесообразно вследствие малой растворимости фторида

кальция). По охлаждении раствора в него следует ввести 1—3 мл насыщенного раствора H_3BO_3 , связывающего фтор в комплексный ион BF_4^- . Дальнейшее титрование ведется так же, как описано выше.

1 мл 0,1 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ соответствует 0,007185 г FeO.

Для вычисления содержания окиси железа (при полных анализах) процентное содержание FeO пересчитывают на Fe_2O_3 умножением на 1,11 и полученную величину вычитают из общего содержания железа, рассчитанного на Fe_2O_3 .

Пример. Получено 10,1% FeO, что соответствует $10,1 \cdot 1,11 = 11,21\%$ Fe_2O_3 . Общее содержание железа равно 57,92. Тогда $57,92 - 11,21 = 46,71\%$ Fe_2O_3 .

Расчет упрощается, если результаты титрования закисного железа рассчитывать сразу на Fe_2O_3 ; тогда для получения FeO надо вычесть десятую долю найденного значения Fe_2O_3 .

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА В СИЛИКАТАХ И РУДАХ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СИЛИКАТОВ

Для определения закиси железа в силикатах и рудах с высоким содержанием силикатов навеску разлагают плавиковой и серной кислотами в токе углекислого газа. Титрование двувалентного железа производят раствором перманганата калия. Удобнее всего вести разложение в специальной платиновой колбочке, снабженной пробкой с длинной газоприводящей трубкой и короткой газоотводной (рис. 1).

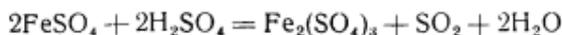


Рис. 1. Платиновая колбочка для определения закисного железа

Ход анализа. Навеску 0,5—1,0 г помещают в колбочку, приливают 45—50 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 2) и 5—7 мл HF. К вводимым порциям указанных кислот заранее прибавляют каплю раствора перманганата калия до едва заметной розовой окраски для окисления возможных примесей. После вливания кислот колбочку закрывают пробкой, соединяют трубку, приводящую газ, с аппаратом Киппа и пропускают слабую струю углекислого газа, одновременно нагревая раствор в колбочке до слабого кипения. Обычно достаточно 30—40 мин. для полного разложения навески. Нагревание прекращают и охлаждают колбочку, поместив ее в кристаллизатор с водой и не прекращая тока углекислого газа. По охлаждении выливают раствор в чашку с холодной водой, добавляют 3—5 мл насыщенного раствора H_3BO_3 , омывают водой стенки колбочки и трубки и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 .

Если порода заключает много кальция, раствор может оказаться мутным (сульфат кальция), но это не мешает титрованию. Наличие темноокрашенных частиц свидетельствует о неполном разложении. В этих случаях опыт лучше повторить.

Длительного кипячения следует избегать, так как если серная кислота слишком сконцентрируется, она может частично окислить железо



Сильное разогревание при вливании сернокислого раствора в чашку с водой может служить признаком чрезмерной концентрации серной кислоты и, таким образом, ненадежности определения.

Не следует долго держать на воздухе раствор перед титрованием, если не добавлялась борная кислота. Сернокислые растворы двувалентного железа окисляются кислородом воздуха весьма медленно, но наличие плавиковой кислоты значительно ускоряет окисление.

Если в породе присутствуют органические вещества, следует титровать железо бихроматом калия. Для четкого перехода окраски дифениламина добавляют соляную кислоту ($1/10$ часть общего объема).

При отсутствии специальной платиновой колбочки, разложение навески можно проводить в поместительном платиновом тигле, прикрытом крышкой; в тигель вставляют стеклянную трубочку, соединенную с аппаратом Киппа, генерирующим углекислый газ.

При осторожной работе можно вести разложение навески в стеклянной узкогорлой колбочке; такая колбочка выдерживает 4—5 определений. Разъедание стекла происходит наиболее интенсивно у поверхности жидкости.

Еще более упрощенным приемом является разложение навески в маленькой платиновой чашке с опрокинутой над ней большой воронкой, укрепленной на штативе. Воронка должна быть покрыта асфальтовым лаком, парафином или другим веществом, предохраняющим стекло от разъедания плавиковой кислотой. К концу воронки присоединяется аппарат Киппа, генерирующий углекислый газ.

Разложение навески можно вести также в платиновых тиглях или чашках в специальной свинцовой камере, через которую проходит ток углекислого газа [9].

Нужно учитывать, что при этом методе легко происходит концентрирование кислоты; если при вливании сернокислого раствора в воду наблюдается разогревание, определение следует повторить.

При малом содержании закиси железа навеску руды следует увеличить. В таких случаях целесообразно применять для титрования более разбавленный раствор перманганата или бихромата калия (0,05 или 0,02 н.).

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ НЕБОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ СУЛЬФИДОВ

Метод, предложенный М. М. Стукаловой [8], основан на связывании сероводорода, выделяющегося при разложении сульфидов солями меди. Образующийся сульфид меди весьма устойчив в сернокислых растворах.

Ход анализа. Навеску разлагают плавиковой и серной кислотами: одновременно с кислотой добавляют 3—4 мл 3% раствора CuSO_4 . Разложение проводится в платиновой колбочке (тигле или чашке), как описано выше (стр. 314). По окончании разложения раствор охлаждают, добавляют 1—3 мл насыщенного раствора H_3BO_3 , быстро отфильтровывают в платиновую чашку или парафинированный стакан, так как тонкодисперсный сульфид может окислиться при титровании, и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 до розовой окраски.

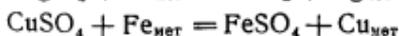
Метод этот дает возможность определять закисное железо в породах, содержащих до 3—5% сульфидов. Следует, однако, заметить, что в присутствии очень легкоразлагаемых сульфидов (сфалерит) метод не дает положительных результатов; в присутствии пирротина, а также трудноразалагаемых сульфидов результаты удовлетворительны. Не исключена возможность некоторого окисления сульфида меди также в присутствии больших количеств трехвалентного железа; однако в сильноокислых растворах окисление сульфидов идет медленно и ошибка бывает невелика.

VII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА

Мелкие частицы металлического железа могут попасть в руду, так же как и в любую породу, в результате механического износа металлического оборудования, применяемого при бурении или измельчении руды.

Если порода не заключает сильномагнитных минералов, частицы металлического железа могут быть отделены магнитом. Для железных руд этот метод освобождения руды от металлического железа в большинстве случаев непригоден.

Метод аналитического определения металлического железа основан на взаимодействии его с ионами металла, имеющего более высокий электродный потенциал. Обычно пользуются солями ртути или меди



Обработка навески руды, заключающей металлическое железо, нейтральным раствором одной из указанных солей приводит к переходу железа в раствор в форме соли закиси и к выделению из раствора эквивалентного количества металла. Установление количе-

ства металлического железа возможно как путем определения двухвалентного железа, перешедшего в раствор, так и путем определения металла, выделившегося в осадок.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА ОБРАБОТКОЙ НАВЕСКИ РАСТВОРОМ СУЛЕМЫ

Определение осуществляется титрованием двухвалентного железа, перешедшего в раствор при обработке сулемой. Поскольку раствор не заключает свободной кислоты, скорость окисления двухвалентного железа кислородом воздуха велика; поэтому особенно необходимы меры защиты раствора от соприкосновения с воздухом.

Ход анализа. Навеску руды 0,5—1 г помещают в колбу типа промывалки, газопроводящая трубка которой соединена с аппаратом Киппа, заряженным мрамором и соляной кислотой. В колбу с навеской пропускают в течение нескольких минут углекислый газ для вытеснения воздуха, вливают 50 мл насыщенного раствора сулемы, нагревают раствор до кипения, кипятят в течение 10—15 мин. и далее охлаждают, не прерывая во время всех этих операций тока углекислого газа.

Тем временем в другую поместительную колбу вливают 20 мл 5% раствора $MnSO_4$, 15 мл раствора H_2SO_4 (1 : 2) и около 160 мл воды. Быстро отфильтровывают охлажденный раствор, собирая фильтрат во вторую колбу, из которой предварительно вытесняют воздух углекислым газом. Осадок промывают 2—3 раза дистиллированной водой. После перемешивания раствора титруют двухвалентное железо 0,1 н. раствором $KMnO_4$ (1 мл его отвечает 5,885 мг Fe).

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА ОБРАБОТКОЙ НАВЕСКИ РАСТВОРОМ СУЛЬФАТА МЕДИ

Анализ осуществляется путем определения меди, выделившейся в осадок. Необходимо тщательное отмывание отфильтрованного осадка от раствора, содержащего избыток меди. Необходимо также параллельным опытом убедиться в отсутствии меди в самой руде, а при наличии меди определить ее содержание.

Ход анализа. Навеску руды 1—2 г помещают в коническую колбу емкостью 250 мл и приливают 50—100 мл 1% раствора $CuSO_4$. Раствор оставляют стоять на сутки, время от времени взбалтывая его. Отфильтровывают породу вместе с медью и промывают осадок горячей водой до полного исчезновения ионов меди в промывных водах.

Фильтр с осадком переносят в стакан и обрабатывают при нагревании 25 мл HNO_3 . Раствор разбавляют, отфильтровывают неразложившуюся породу и промывают осадок горячей водой. К фильтрату прибавляют 8—10 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 1) и

выпаривают раствор до начала выделения паров серной кислоты. По охлаждении растворяют сульфаты в воде. Медь в полученном растворе определяют либо электролитическим или объемным методом (при значительном ее содержании), либо колориметрическим методом (при малом содержании).

Для колориметрического определения раствор подщелачивают аммиаком. Если при этом выпадают гидроксиды железа и алюминия, осадок отфильтровывают. Синий раствор вливают в мерную колбу и доливают до метки разбавленным раствором аммиака (1 : 10). Емкость колбы подбирают так, чтобы интенсивность синей окраски комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ была по возможности близкой к интенсивности окраски стандартного раствора. Определение производят с помощью колориметра.

Содержание железа вычисляют по формуле

$$\%_0 \text{ Fe} = \frac{Th_c V \cdot 0,8773 \cdot 100}{h_x a}$$

где T — содержание меди в 1 мл стандартного раствора, г;

h_c — высота столба стандартного раствора, мм;

h_x — высота столба исследуемого раствора, мм;

V — объем исследуемого раствора, мл;

a — навеска руды, г.

Приготовление стандартного раствора сульфата меди

1,9650 г свежеперекристаллизованной соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 20 мл воды, помещают раствор в мерную колбу на 1 л, добавляют 100 мл NH_4OH и разбавляют до метки водой. 1 мл этого раствора содержит 0,0005 г Cu. Содержание меди следует проверить одним из методов, описанных в разделе «Медь».

VIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ, СОПУТСТВУЮЩИХ ЖЕЛЕЗУ

Для технической оценки железной руды, кроме определения содержания железа (общего и закисного), требуется также определение нерастворимого остатка, кремнезема, серы, фосфора, гигроскопической воды, потери при прокаливании, марганца, иногда также алюминия, хрома, ванадия, никеля, кобальта, мышьяка.

Для экономии времени и реактивов целесообразно делать несколько определений из аликвотных частей одной навески или же использовать фильтраты и осадки, выделяемые по ходу анализа. Так, сернистый раствор после выделения нерастворимого остатка используется для определения марганца. Определение серы и фосфора также можно объединить: выделяемый при определении серы осадок полуторных окислов растворяют в кислоте и осаждают фосфор. Определение железа, никеля и кобальта из одной навески описано на стр. 432.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕРАСТВОРИМОГО ОСТАТКА

Разложение соляной кислотой. Навеску руды 0,5—1 г, предварительно прокаленную (если руда содержит сульфиды и органические вещества), помещают в чашку или стакан, прибавляют 20—25 мл конц. HCl, покрывают часовым стеклом и нагревают не очень сильно до полного разложения руды. После разложения руды снимают стекло, обмывают его и выпаривают раствор досуха. По охлаждении к остатку приливают 15—20 мл HCl (1:1), покрывают стеклом и дают постоять до растворения солей. Прибавляют 70—80 мл горячей воды, перемешивают, фильтруют и промывают осадок горячей водой до отсутствия реакции на хлор-ион. Влажный фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, осторожно озоляют и прокаливают до постоянного веса. Если определение кремнезема не требуется, можно производить прокаливание нерастворимого остатка в фарфоровом тигле.

Разложение смесью соляной и серной кислот. Более полное разложение руды и выделение кремневой кислоты достигается разложением навески смесью соляной и серной кислот.

Навеску руды 0,5—1 г помещают в стакан, добавляют 20 мл конц. HCl и, покрыв стеклом, нагревают до разложения. Далее прибавляют 20 мл разбавленной H_2SO_4 (1:1) и нагревают раствор до появления паров серной кислоты, которым дают выделяться в течение 5—10 мин. По охлаждении приливают 50—70 мл холодной воды и кипятят до полного растворения сульфатов. Затем фильтруют раствор через беззольный фильтр и промывают осадок 5—6 раз горячей водой. Фильтр с осадком помещают в платиновый или фарфоровый тигель, осторожно озоляют и прокаливают в течение 0,5—1 часа при температуре около 1000° до постоянного веса.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА

Определение кремнезема из нерастворимого остатка после обработки кислотами

Если нерастворимый остаток незначителен (до 5%), в платиновый тигель с прокаленным и взвешенным осадком прибавляют несколько капель серной (1:1) и 3—5 мл чистой плавиковой кислоты, удаляют кислоты выпариванием, прокаливают и взвешивают. Убыль в весе принимается равной весу кремнезема.

Определение этим методом тем более точно, чем меньше вес остатка после обработки кислотами.

Если остаток после отгонки фторида кремния велик, определение кремнезема ненадежно; в таких случаях следует определять кремнезем сплавлением нерастворимого остатка с содой. Сплавление с содой применяется и в тех случаях, когда нерастворимый остаток велик или заметно окрашен.

Ход анализа. Полученный нерастворимый остаток сплавляют с 3—5-кратным количеством соды в платиновом тигле. Сплав растворяют в фарфоровой чашке соляной кислотой (1 : 1). Тигель обмывают кислотой и промывную жидкость присоединяют к раствору. Раствор выпаривают на водяной бане почти досуха. Затем в чашку прибавляют 5 мл свежеприготовленного 1% раствора желатины и оставляют стоять 3—4 мин., после чего прибавляют 25 мл горячей воды и по растворении солей фильтруют. Осадок кремневой кислоты промывают горячей водой, подкисленной азотной или соляной кислотой. Фильтр озоляют, остаток прокаливают и взвешивают.

Обработку осадка плавиковой и серной кислотами при рядовых анализах руд можно не производить. При очень больших нерастворимых остатках или при анализах, требующих повышенной точности, прокаленный и взвешенный осадок кремнезема обрабатывают плавиковой и серной кислотами.

Ускоренный метод определения кремнезема

При определении кремнезема в железных рудах, трудно разлагаемых соляной кислотой, разложение можно производить спеканием навески (стр. 301).

Навеску руды в 0,5 г спекают в муфеле в платиновом тигле с 0,3—0,4 г Na_2CO_3 . Спек переносят в фарфоровую чашку, разлагают 20 мл HCl (1 : 1), обмывают ею тигель и нагревают раствор. Затем выпаривают раствор почти досуха и выделяют кремнезем с желатиной так, как описано выше.

Для руд, содержащих хромит, метод разложения спеканием не пригоден.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ

Методам определения серы посвящен специальный раздел. Здесь мы ограничимся краткими указаниями об определении ее в железных рудах.

Содержание серы в железных рудах колеблется в широких пределах — от тысячных долей до нескольких процентов, а в пиритовых рудах даже до десятков процентов.

При анализе железных руд обычно определяют общее содержание серы, растворимой в кислотах; иногда определяют отдельно серу растворимых сульфатов.

Для определения сульфатной серы навеску разлагают соляной кислотой и осаждают в растворе сульфат-ион хлоридом бария. При этом следует учитывать возможность окисления серы сульфидов трехвалентным железом, присутствующим в растворе, и добавлять восстановитель (стр. 185).

При определении общего содержания серы методом разложения кислотами (при сколько-нибудь значительном ее количестве)

следует предварительно выделять полуторные окислы 2-кратным осаждением аммиаком; в противном случае осадок сульфата бария будет загрязнен сульфатом железа, теряющим серу при прокаливании, и результаты для серы будут понижены. Осадок гидроокисей может быть использован для определения фосфора.

Разложение навески сплавлением или спеканием применяется в том случае, когда руда содержит барит, а также при высоком содержании сульфидов; в последнем случае при разложении кислотами трудно избежать выделения элементарной серы. По опыту лаборатории ВСЕГЕИ хорошие результаты при определении серы в пирите или пирротине дает метод спекания навески со смесью соды и перманганата калия (стр. 179).

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА

Большая часть методов определения фосфора в железных рудах предусматривает предварительное выделение его в форме желтого осадка фосфомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Конечное определение производится различными вариантами весового метода или объемно-аналитическим путем.

При колориметрических методах определение фосфора выполняется без выделения его из раствора. Ниже мы приводим два метода: 1) метод, основанный на образовании фосфорно-молибденово-ванадиевого соединения, окрашенного в желтый цвет; 2) фотоколориметрический метод, основанный на измерении окраски так называемой молибденовой сини — соединения неуставленного состава, получаемого восстановлением фосфомолибдата. Оба метода отличаются высокой чувствительностью.

Методы, основанные на выделении фосфомолибдата аммония

Компоненты, мешающие осаждению фосфомолибдата аммония, могут быть разделены на две группы: к первой относятся компоненты, осаждающиеся совместно с фосфором, ко второй — компоненты, препятствующие осаждению фосфора или же замедляющие его.

К числу компонентов, осаждающихся совместно с фосфором, принадлежат пентавалентные мышьяк и ванадий. Мышьяк должен быть удален из раствора, что достигается кипячением солянокислого раствора с бромидом или, при большом его содержании, осаждением сероводородом. Ванадий полностью осаждается с фосфором лишь при значительном преобладании содержания фосфора по отношению к ванадию; в противном случае он лишь частично попадает в осадок фосфомолибдата аммония, сообщая ему оранжевый оттенок. Вместе с тем ванадий, при значительном его содержании, замедляет выпадение фосфора в осадок, относясь, таким образом,

и ко второй группе компонентов. При высоком содержании ванадия рекомендуется восстановление его до четырехвалентного.

В осадок фосфоромолибдата аммония полагает, при высокой концентрации солей аммония, и кремневая кислота, которая должна быть предварительно удалена из раствора.

К числу компонентов, препятствующих осаждению фосфора (или замедляющих его), относятся свободная соляная и, особенно, серная кислоты или высокие концентрации их солей. Осаждение фосфоромолибдата аммония предпочтительно поэтому вести из азотнокислых растворов. Для того чтобы освободить раствор от хлоридов или сульфатов, рекомендуется осаждение аммиаком гидроокисей алюминия и железа вместе с фосфором, полностью попадающим в осадок при условии избытка осаждаемых гидроокисей. Осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в азотной кислоте.

В присутствии вольфрама часть фосфора при осаждении молибдатом аммония остается в растворе в виде комплексного фосфоровольфрамового соединения.

Осаждению мешает наличие в растворе фторидов; мешающее действие их может быть устранено связыванием фтор-иона в комплексный ион BF_4^- путем введения в раствор борной кислоты.

Органические вещества также препятствуют осаждению. Поэтому навеску руды перед ее разложением следует подвергать прокаливанию при невысокой температуре.

Осаждение замедляется, если в растворе присутствуют в больших концентрациях соли железа и титана. В случае малой кислотности раствора, богатого железом, при осаждении фосфора молибдатом аммония может выпасть красновато-бурый осадок фосфоромолибдата железа.

Замедляющее действие многих из указанных компонентов может быть ослаблено, а иногда и вовсе устранено введением избытка осадителя. Так, работой лаборатории ВСЕГЕИ¹ было показано, что осаждение фосфоромолибдата аммония можно вести и из солянокислых растворов при достаточном избытке осадителя и нитрата аммония. Допустимы также высокие содержания железа в растворе.

Осаждение фосфоромолибдата аммония вообще требует избытка осадителя, по меньшей мере 10-кратного, при отсутствии замедляющих осадение компонентов. В присутствии последних избыток осадителя должен быть увеличен до 50—100-кратного по отношению к теоретически необходимому. Необходима также достаточно высокая концентрация нитрата аммония, лежащая в пределах 5—15%.

Осадок быстрее образуется и состоит из более крупных кристаллов, если осаждение ведется в нагретых растворах. Однако

¹ Э. В. Книпович. Труды I Совещания химиков ГГРУ, Госгеолиздат, 1931, стр. 152.

температура раствора не должна превышать 50—60°, так как при более высокой температуре может выпасть белый осадок молибденовой кислоты.

Определение фосфора складывается из трех операций: 1) перевода навески в раствор, 2) осаждения и отделения фосфоромолибдата аммония, 3) конечного определения фосфора тем или иным методом.

Переведение навески в раствор. Основная масса фосфора, заключенного в железной руде, обычно переходит в раствор при обработке навески кислотами. Однако при наличии в растворе титана, а особенно циркония, образующих труднорастворимые фосфаты, часть фосфора может остаться в нерастворимом остатке. В. С. Сырокомский [9] считает, что уже наличие 0,2% TiO_2 достаточно для того, чтобы фосфор оказался неполно переведенным в раствор при обработке навески кислотами. Таким образом, следует говорить о «растворимом» и «нерастворимом» в кислотах фосфоре.

Поскольку целью анализа является определение общего содержания фосфора, следует считать обязательным определение не только «растворимого» фосфора, но и содержания его в нерастворимом остатке. Только в тех случаях, когда анализ ряда типовых проб руды данного месторождения установит отсутствие «нерастворимого» фосфора, можно при массовых анализах отказаться от определения его в нерастворимом остатке. Наоборот, если анализ типовых проб обнаружит наличие «нерастворимого» фосфора, следует перейти на метод разложения навески сплавлением или сплавления остаток после кислотного разложения. Может оказаться полезным и метод спекания навески с небольшим количеством соды, если спек полностью разлагается кислотами.

Несомненно, что ошибки в определении содержания фосфора в железных рудах нередко обусловлены именно недоучетом той его части, которая остается в нерастворимом остатке при кислотном разложении навески.

Кислотное разложение. В связи с тем, что рудные минералы железа трудно поддаются действию азотной кислоты и относительно легко растворяются в соляной, разложение производится обработкой навески соляной кислотой.

Навеску тонкоизмельченной руды 1—3 г (в зависимости от ожидаемого содержания фосфора) обжигают в фарфоровом тигле при невысокой температуре, переносят в стакан емкостью 150 мл и разлагают 20—30 мл конц. HCl и 3—5 мл конц. HNO_3 . Разложение ведется при нагревании стакана, покрытого стеклом. По окончании разложения снимают стекло и выпаривают раствор досуха. После охлаждения к сухому остатку добавляют 5—8 мл HCl и повторяют выпаривание. Остаток смачивают соляной кислотой, растворяют в горячей воде, отфильтровывают нерастворившийся остаток и промывают его сперва водой, подкисленной соляной кислотой, а потом чистой водой.

Разложение нерастворимого остатка. Фильтр с нерастворимым в кислоте остатком высушивают, озоляют в платиновом тигле, прокаливают и взвешивают. Смешивают остаток с 6-кратным по весу количеством соды и сплавляют. Сплав выщелачивают горячей водой, отфильтровывают и промывают нерастворившийся остаток. Раствор подкисляют азотной кислотой и выпаривают досуха для перевода кремневой кислоты в труднорастворимую форму. По охлаждении сухой остаток смачивают азотной кислотой и выщелачивают горячей водой. Отфильтровывают кремневую кислоту и в полученном растворе осаждают фосфоромолибдат аммония.

Разложение навески сплавлением или спеканием с содой. Описанные выше методы разложения дают возможность раздельного определения «растворимого» и «нерастворимого» фосфора. Этими методами можно также осадить весь фосфор, соединив кислотную вытяжку с раствором сплава после отделения кремневой кислоты.

Если есть уверенность в наличии «нерастворимого» фосфора и нет необходимости в отдельном его определении, можно подвергнуть сплавлению или спеканию с содой непосредственно навеску руды.

Для сплавления навеску руды смешивают с 4-кратным количеством соды. В платиновом тигле предварительно сплавляют 2 г Na_2CO_3 и путем равномерного поворачивания тигля распределяют сплав по стенкам, создавая таким образом «рубашку», предохраняющую тигель от разъедания. В тигель всыпают навеску, смешанную с содой, и покрывают ее слоем соды. Постепенно нагревая тигель, сплавляют смесь в течение 15—20 мин. [9], затем снимают тигель с горелки, всыпают в него еще около 1 г Na_2CO_3 с несколькими кристалликами слитры и продолжают сплавление в течение 40 мин.

По охлаждению сплав выщелачивают горячей водой и отфильтровывают нерастворимый остаток. Фильтрат подкисляют соляной кислотой и нагревают для удаления большей части углекислого газа. Далее вводят в раствор 5 мл 10% раствора FeCl_3 , не содержащего фосфор, и осаждают аммиаком гидроокись железа вместе с фосфором. Этим достигается отделение значительного количества имеющихся в растворе солей щелочных металлов. Отфильтрованный и промытый осадок растворяют в азотной кислоте и выпаривают раствор досуха для перевода кремневой кислоты в малорастворимую форму. Сухой остаток смачивают азотной кислотой и разбавляют водой. Осадок кремневой кислоты отфильтровывают, промывают и отбрасывают. В фильтрате производят осаждение фосфоромолибдата аммония.

Если спекание руды с небольшим количеством соды, описанное на стр. 301, обеспечивает полное растворение навески, этот метод разложения может быть применен для определения содержания

фосфора. Кислый раствор спека необходимо освободить от кремневой кислоты.

Удаление мышьяка. Для удаления небольших количеств мышьяка, иногда входящего в состав руды, солянокислый раствор выпаривают с 0,5 г NH_4Br . При этом мышьяк улетучивается в виде бромида мышьяка. В выпариваемом растворе не должно быть азотной кислоты. Операцию удаления мышьяка можно включить в цикл выпариваний, осуществляемых с целью отделения кремневой кислоты.

В тех редких случаях, когда содержание мышьяка высоко, лучше отделять его из достаточно кислого раствора сероводородом.

Выделение фосфомолибдата аммония. Фосфомолибдат аммония выделяется различными способами.

Осаждение фосфомолибдата аммония из солянокислого раствора (применяется при высоком содержании железа). Солянокислый раствор после разложения навески выпаривают, пока на поверхности не начнет образовываться пленка, свидетельствующая об удалении основной массы соляной кислоты. Прибавляют 15—20 мл воды, 20 мл 35% раствора NH_4NO_3 , подогревают раствор до 50—60° и при помешивании вносят 50—100 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (в зависимости от содержания фосфора). Раствор оставляют на 2—3 часа; при этом выделяется желтый осадок фосфомолибдата аммония. Если осадка не слишком много и он окрашен в желтый цвет, его можно не пересаживать. Если же осадок велик или если есть сомнения в его чистоте (белесоватый оттенок), осадок нужно пересадить.

Раствор с осадком фильтруют, промывают декантацией 3—4 раза 2% раствором NH_4NO_3 , слегка подкисленным азотной кислотой, и растворяют на фильтре 10—12% раствором аммиака; раствор собирают в стакан, где производилось осаждение. Фильтр промывают раз пять раствором аммиака; полученный аммиачный раствор осторожно нейтрализуют азотной кислотой до появления вновь желтого осадка или желтого окрашивания. Затем прибавляют 10 мл 35% раствора NH_4NO_3 (или 3 г сухой соли) и 2—5 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$.

Раствор тщательно перемешивают и оставляют на 1—2 часа, после чего осадок отфильтровывают. При очень малом содержании фосфора (тысячные доли процента) осадок лучше оставить на ночь.

Осаждение фосфомолибдата аммония из азотнокислого раствора. Азотнокислый раствор выпаривают до объема 40—50 мл, прибавляют 30 мл 35% раствора NH_4NO_3 , нейтрализуют аммиаком и добавляют 1—2 мл конц. HNO_3 . Раствор нагревают до 50—60° и обрабатывают 40—80 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, также подогретого до 50—60°. Дальше поступают так же, как при осаждении из солянокислого раствора.

Осаждение фосфомолибдата аммония при высоком содержании в руде ванадия. Для устранения

влияния пентавалентного ванадия его восстанавливают до четырехвалентного; в качестве восстановителя можно применить соль закисного железа. В присутствии ванадия осаждают фосфомолибдат аммония при температуре, не превышающей 20°. Выпадение осадка замедлено, поэтому требуется более продолжительное отстаивание. Примесь ванадия можно обнаружить по оранжевому оттенку фосфомолибдатного осадка.

К слабокислому раствору прибавляют для восстановления ванадия 3 мл 10% раствора сульфата дивалентного железа и несколько капель насыщенного раствора сульфита натрия. Закрыв стакан часовым стеклом, оставляют его на 5—10 мин., затем добавляют 3 г NH_4NO_3 , 30—80 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, перемешивают и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают, растворяют в теплом аммиаке и пересаждают.

Удобнее определять фосфор в присутствии ванадия колориметрическим путем в виде фосфорно-ванадиево-молибденового соединения (стр. 329).

Конечное определение фосфора. Конечное определение фосфора может быть произведено: 1) непосредственным взвешиванием осадка фосфомолибдата аммония; 2) взвешиванием частично разложенного осадка, освобожденного слабым нагреванием от солей аммония (синий осадок); 3) растворением осадка фосфомолибдата аммония в аммиаке, осаждением фосфора в форме фосфата магния-аммония, прокаливанием этого осадка и взвешиванием полученного пирофосфата магния; 4) объемным методом — растворением осадка фосфомолибдата в определенном объеме титрованного раствора щелочи и титрованием ее избытка раствором кислоты.

Наиболее простыми являются методы взвешивания осадка фосфомолибдата аммония или продукта его частичного разрушения. Из них следует, безусловно, предпочесть второй — взвешивание синего осадка $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$. Этот осадок, в отличие от желтого осадка фосфомолибдата аммония, не гигроскопичен; нет необходимости в фильтрующих тиглях и сушильных шкафах. Недостатком обоих методов является не вполне постоянный состав осадка фосфомолибдата аммония. При малом содержании фосфора неполное соответствие осадка теоретическому составу практически не отражается на результатах анализа, так как переводный множитель на вес фосфора очень мал. При высоком содержании фосфора методы взвешивания осадка фосфомолибдата непригодны, как не обеспечивающие достаточной точности анализа.

Широко распространено объемное определение фосфора, очень удобное для массовой работы. Недостатком этого метода является невозможность применения его для определения малых количеств фосфора (меньше 1 мг) из-за большой ошибки титрования. В случае высокого содержания фосфора при объемном методе также приходится считаться с непостоянством состава образующегося осадка. Для компенсации возможной ошибки титр раствора едкой щелочи

устанавливают по железной руде с известным содержанием фосфора в условиях анализа пробы.

В качестве контрольного метода, обеспечивающего точные результаты для руд с высоким содержанием фосфора, следует рекомендовать весовой магнезиальный метод. Для малых количеств фосфора (сотые доли процента) метод менее надежен; в этих условиях наилучшие результаты дают взвешивание осадка фосфоромолибдата или колориметрическое определение.

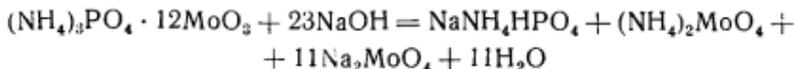
Весовое определение фосфора. Осадок фосфоромолибдата аммония фильтруют через взвешенный стеклянный тигель с пористым дном № 4. Фильтрование ведут под небольшим разрежением в коническую колбу. Осадок промывают холодным 2% раствором NH_4NO_3 , подкисленным азотной кислотой, до отрицательной реакции на ион окисного железа, после чего сушат в сушильном шкафу при температуре 165° в течение 1—1,5 час. Далее охлаждают в эксикаторе, взвешивают, снова сушат в течение получаса до постоянного веса. Следует иметь в виду, что осадок очень гигроскопичен. Состав желтого осадка — $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$.

Переводный множитель на P — 0,0164, на P_2O_5 — 0,0375.

Для определения фосфора путем взвешивания синего осадка $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ желтый осадок фосфоромолибдата аммония фильтруют, промывают раствором нитрата аммония, подкисленным азотной кислотой, до удаления ионов железа (проба с роданидом аммония) и растворяют в аммиаке. Затем аммиачный раствор переводят во взвешенную фарфоровую чашку небольшого размера, выпаривают досуха и прокаливают. При этом осадок вначале становится яржежелтым, затем темносиним. Прокаливать следует весьма осторожно (не выше 400°), так как при перегревании часть молибдена может улетучиться; при больших осадках менее опасно оставить часть осадка желтым, чем перегретым. Разница в весах желтого и синего осадков невелика.

Переводный множитель на P — 0,01723, на P_2O_5 — 0,03947.

Объемное определение фосфора. Объемный метод определения фосфора основан на растворении осадка в титрованном растворе едкой щелочи и оттитровывании избытка ее раствором кислоты



Метод дает хорошие результаты при сравнительно большом содержании фосфора (десятые доли процента и выше).

Осадок фосфоромолибдата аммония отфильтровывают через пробку из ваты, вдавливаемую в вершину конуса воронки и залитую кашицей из бумажной массы. Промывают осадок 2% раствором NH_4NO_3 , подкисленным азотной кислотой, до удаления ионов железа, затем 0,2% раствором KNO_3 до нейтральной реакции по

метиловому оранжевому. Промытый осадок вместе с фильтром переносят в стакан или коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют 2—3 капли раствора фенолфталеина и приливают из бюретки титрованный 0,1—0,2 н. раствор щелочи до розового окрашивания и еще 3—5 мл избытка.

Раствор с фильтром перемешивают палочкой или встряхивают, закрыв колбу пробкой, пока не образуется однородная бумажная масса и не исчезнут желтые частицы осадка. Если розовая окраска индикатора исчезнет, добавляют еще раствор щелочи. Пробку и стенки колбы обмывают холодной свежeproкипяченной водой и сейчас же оттитровывают избыток введенной щелочи 0,1 н. раствором HNO_3 до исчезновения розовой окраски.

Для проверки соотношения растворов кислоты и щелочи отмеривают 10—20 мл щелочи, прибавляют 2 капли раствора фенолфталеина, 20 мл воды и титруют 0,1 н. раствором HNO_3 .

Содержание фосфора вычисляют по формуле

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

- где V_1 — объем раствора щелочи, взятой для растворения осадка фосфоромолибдата аммония, мл;
 V_2 — объем раствора азотной кислоты, затраченной на титрование избытка щелочи, мл;
 K — соотношение между объемом кислоты и эквивалентным ему объемом щелочи;
 T — титр раствора щелочи по фосфору;
 a — навеска, г.

Установка титра едкого натра

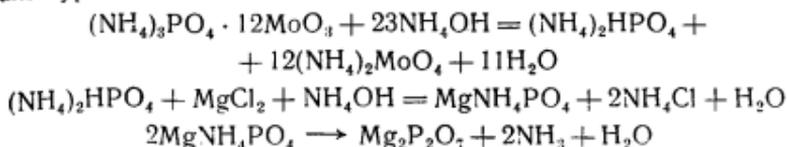
Приготовление 0,1 или 0,2 н. раствора NaOH — см. стр. 49. Установку титра производят по стандартному образцу железной руды с известным содержанием фосфора. Для этого навеску стандартного образца разлагают, осаждают фосфор, растворяют и титруют методом, описанным выше. Титр рассчитывают по формуле

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

- где c — содержание фосфора в стандартном образце, %;
 V_1 — объем раствора щелочи, взятой для растворения осадка фосфоромолибдата аммония, мл;
 V_2 — объем раствора азотной кислоты, затраченной на титрование избытка щелочи, мл;
 K — соотношение между объемом кислоты и эквивалентным ему объемом щелочи;
 a — навеска стандартного образца руды, г.

Определение фосфора в форме пирофосфата магния. Фосфор выделяется в виде фосфоромолибдата аммония. Осадок фосфоромолибдата растворяют в аммиаке и осаждают фосфор магниезальной смесью в виде фосфо-аммонийно-магниевого соли, которая при прокаливании переходит в пирофосфат магния.

Реакции, происходящие при этом, могут быть выражены следующими уравнениями:



Осадок фосфоромолибдата аммония отфильтровывают, промывают, растворяют на фильтре в теплом аммиаке, к которому прибавляют 0,2—0,3 г лимонной кислоты для растворения примесей железа, титана и т. д., адсорбированных осадком. Под конец промывают фильтр разбавленной соляной кислотой, затем горячей водой. В аммиачный раствор (объемом не больше 100 мл) приливают соляную кислоту до появления желтого осадка, который растворяют в 1—2 мл NH_4OH . Затем добавляют 10—20 мл кислой магниальной смеси и медленно (при постоянном помешивании) прибавляют аммиак до образования осадка. Раствор сильно перемешивают и добавляют еще 5—10 мл NH_4OH . После отстаивания в течение 1—2 час. отфильтровывают осадок и промывают разбавленным аммиаком (1:20). Осадок следует пересадить, так как при однократном осаждении он всегда содержит различные загрязнения (в том числе молибден); кроме того, состав осадка не вполне постоянен (стр. 94).

Осадок растворяют на фильтре в 20 мл разбавленной HCl (1:2), прибавляют до 50—60 мл водой, прибавляют 0,1—0,2 г лимонной кислоты, 2—5 мл магниальной смеси, по каплям при помешивании добавляют аммиак до слабого запаха, затем 5—10 мл избытка. Раствор с осадком сильно перемешивают и оставляют на 1—2 часа, затем отфильтровывают и промывают разбавленным аммиаком. Осадок осторожно озоляют при низкой температуре, пока не выгорит весь уголь. После этого прокаливают при 1000—1100° до постоянного веса. Если в прокаленном осадке остаются черные включения, в тигель после охлаждения приливают несколько капель концентрированной азотной кислоты, осторожно выпаривают ее досуха и снова прокаливают осадок.

Переводный множитель $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на фосфор — 0,2783, на P_2O_5 — 0,6379.

Приготовление магниальной смеси — см. стр. 66.

Колориметрическое определение фосфора в виде фосфорно-ванадиево-молибденового комплекса

Метод основан на образовании растворимого комплексного соединения состава $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, окрашенного в интенсивно желтый цвет. Устойчивость окраски зависит прежде всего от концентрации азотной кислоты. При содержании 5—8 мл конц.

HNO_3 в 100 мл раствора интенсивность окраски достигает максимума через 3—4 мин.; окраска сохраняется без изменения в течение нескольких дней. Большая кислотность вызывает ослабление окраски.

В 50 мл азотнокислого раствора, содержащего 2,5—3 мл конц. HNO_3 , при содержании 9 мг V можно определить от 0,05 до 5,0 мг P. При повышении количества ванадия до 10 мг может быть определено до 8,0 мг P. При более высоком содержании ванадия мешают окраска образующегося поливанадата.

Мышьяк в количестве 30 мг в 50 мл конечного объема не мешает определению фосфора. При больших содержаниях мышьяка результаты получаются преуменьшенными.

Медь и хром мешают определению фосфора.

Незначительное содержание железа не дает окраски в азотнокислых растворах и не мешает определению; большие количества железа приходится отделять.

В лаборатории ВСЕГЕИ принято при определении фосфора в железных рудах отделять фосфор от железа сплавлением навески с едкими щелочами в железном тигле и выщелачиванием сплава водой.

Измерение интенсивности окраски комплекса производят при помощи колориметра или методом стандартных серий.

При измерении в колориметре следует применять стандартный раствор, близкий по содержанию фосфора, так как окраска не вполне подчиняется закону Бера.

Ход анализа. Навеску руды 0,5 г сплавляют в железном тигле с 2—3 г едкой щелочи в течение 12—15 мин. Тигель со сплавом охлаждают, помещают в стакан емкостью 200—250 мл, прибавляют 50—100 мл горячей воды, нагревают до распада сплава, извлекают тигель и обмывают его водой. В раствор, не отфильтровывая нерастворимого остатка, пропускают ток углекислого газа, чтобы перевести едкий натр в карбонат натрия и тем сделать раствор легко фильтрующимся.

Осадку дают отстояться, фильтруют в фарфоровую чашку и промывают 3—4 раза горячей водой с небольшим количеством соды. Чашку с фильтратом покрывают стеклом и нейтрализуют щелочную вытяжку азотной кислотой до кислой реакции. Стекло снимают, смывают и раствор в чашке выпаривают досуха. По охлаждении в чашку с высушенными солями прибавляют 2,5 мл конц. HNO_3 и 15—20 мл горячей воды, растворяют соли и фильтруют в мерные колбы емкостью 50 мл или в специальные цилиндры для колориметрирования (стр. 127). Объем фильтрата вместе с промывными водами должен составить 40 мл. После этого прибавляют 10 мл смеси растворов молибдата и ванадата аммония, оставляют на 5 мин. и сравнивают окраску с окраской эталонных растворов.¹

¹ В качестве устойчивой шкалы Д. П. Щербов [17] предлагает применять серию имитирующих растворов.

Реактивы

1. *Стандартный раствор фосфата.* 0,4380 г х. ч. перекристаллизованной соли KN_2PO_4 растворяют в 1 л воды, содержащем 20 мл конц. HNO_3 . 1 мл стандартного раствора соответствует 0,0001 г Р.

2. *Ванадиево-молибденовый реактив.* 10 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ растворяют в 100 мл воды, нагретой до 50–60°. В другом сосуде растворяют 0,3 г NH_4VO_3 в 50 мл теплой воды, затем охлаждают и прибавляют 50 мл HNO_3 (1:3). Полученные растворы смешивают. К смеси добавляют 18 мл конц. HNO_3 . Ванадиево-молибденовый реактив сохраняется в течение длительного времени.

Приготовление окрашенной шкалы эталонных растворов

В колориметрические цилиндры из бесцветного стекла (диаметром 1,5–2 см высотой 25 см) отмеряют 0,3–3 мл стандартного раствора с интервалом: 0,2 мл, прибавляют по 2,5 мл HNO_3 и разбавляют до 25–30 мл водой. Затем прибавляют по 10 мл ванадиево-молибденового реактива, доводят водой до 50 мл и перемешивают. Интенсивность окраски достигает максимума через 5–10 мин.

Фотоколориметрический метод определения фосфора восстановлением фосфорно-молибденового комплекса

Метод основан на измерении интенсивности окраски раствора молибденовой сини, полученной при восстановлении фосфорно-молибденовой кислоты [2, 22, 16]. Наиболее удобным восстановителем является закисное железо в присутствии сульфита натрия. Чувствительность метода — 0,01 мг Р в 50 мл конечного объема.

Определению мешают вольфрам, ванадий, кремневая кислота, а также окислители и сильные восстановители. Вредное влияние кремневой кислоты устраняется регулированием кислотности раствора. Влияние хрома и других элементов, дающих в данных условиях окрашенные растворы, устраняется тем, что для сравнения применяют тот же подготовленный раствор руды, но без добавления молибдата.

Ход анализа. Навеску руды 0,1–1,0 г (в зависимости от содержания фосфора) прокаливают в фарфоровом тигле при температуре около 500° для удаления органических веществ. Затем навеску переносят в стакан и разлагают 5–20 мл HCl ,¹ добавляя под конец несколько капель азотной кислоты. По окончании разложения навески раствор кипятят до удаления окислов азота, разбавляют 10–15 мл воды, отфильтровывают нерастворимый остаток через небольшой фильтр и промывают его горячей водой, подкисленной соляной кислотой, до исчезновения на фильтре желтой окраски хлорного железа.

К фильтрату, объем которого не должен превышать 45–50 мл, добавляют раствор хлорного железа или железных квасцов в таком количестве, чтобы содержание железа в пересчете на металл составило 0,1 г, и нейтрализуют кислоту раствором аммиака до

¹ Если руда содержит барий, для его осаждения добавляют 2–3 капли H_2SO_4 (1:1).

появления не исчезающей мути гидроокиси железа. Сразу после этого приливают по каплям при перемешивании соляную кислоту (1:1) до растворения мути и еще 2 мл той же кислоты. К подготовленному раствору прибавляют 10 мл 10% раствора Na_2SO_3 , закрывают колбу часовым стеклом и нагревают до кипения, причем окраска переходит из интенсивно желтой или желто-коричневой в почти бесцветную.

Если после нагревания раствора сохраняется зеленовато-желтая окраска, это указывает на неполное восстановление железа из-за чрезмерной кислотности; в этих случаях добавляют 1—3 мл раствора Na_2SO_3 и нагревают до кипения. Если выпадает осадок гидроокиси железа, добавляют несколько капель соляной кислоты и также нагревают до кипения.

Как только раствор закипит, колбу охлаждают в проточной воде до комнатной температуры, приливают 10 мл HCl (1:1), переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Аликвотную порцию раствора отбирают в мерную колбу емкостью 50 мл и добавляют по каплям при взбалтывании 8 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Медленное прибавление молибдата аммония и перемешивание необходимы для предупреждения частичного восстановления реактива в месте падения струи или капли его.

Интенсивность окраски достигает максимума при взбалтывании в течение 1 мин. Раствор разбавляют водой до метки, тщательно перемешивают и измеряют интенсивность окраски, применяя красный светофильтр. Для сравнения применяют восстановленный раствор, не содержащий молибдата аммония.

Реактивы

1. Раствор сульфита натрия. 10 г Na_2SO_3 растворяют в 90 мл горячей воды (или 20 г $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 80 мл воды). Раствор фильтруют и хранят в склянке с притертой пробкой. Раствор должен быть бесцветным. Сохраняется не более двух недель.

2. Раствор хлорного железа. 50 г $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ смачивают 10 мл конц. HCl и растворяют в 300 мл воды при взбалтывании, затем раствор фильтруют и разбавляют водой до 1 л. 1 мл такого раствора соответствует 0,01 г Fe. Раствор должен быть проверен на содержание фосфора; при наличии последнего вводится поправка. Вместо хлорного железа можно взять эквивалентное количество железных квасцов.

3. Раствор молибдата аммония (5%) сохраняют не более суток. В случае появления даже небольшой мути раствор необходимо профильтровать.

4. Стандартный раствор фосфата. 0,4380 г KH_2PO_4 растворяют в 1 л воды. 1 мл раствора соответствует 0,1 мг P.

Еслиготавливаемые растворы приходится фильтровать, фильтр предварительно промывают водой.

Построение калибровочной кривой

Для построения кривой лучше всего применять раствор стандартной руды, подготовленный тем же методом.

При отсутствии подходящей руды к растворам соли железа, концентрация которых приблизительно отвечает содержанию железа в анализируемых рудах, прибавляют различные количества стандартного раствора однозамещенного фосфата калия. Растворы разбавляют в мерных колбах до одинакового объема и проводят через все стадии анализа. На основании измерений строят калибровочную кривую, откладывая по оси абсцисс содержание фосфора, а по оси ординат — значения оптической плотности.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВОДЫ

Для определения гигроскопичности воды навеску руды 1 г помещают во взвешенный бюкс и высушивают при 105—110° до постоянного веса.

Для получения сравнимых результатов все данные анализа пересчитывают на навеску, высушенную при 105°. Это особенно важно для руд, содержащих гидратированные окислы железа, так как содержание влаги в них может достигать нескольких процентов и изменяться в зависимости от влажности помещения.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРИ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Потеря при прокаливании складывается из потерь воды, двуокиси углерода, сульфидной серы и органических веществ. При прокаливании руды закисное железо окисляется до окиси так же, как и железо, связанное с сульфидной серой.

При высокой температуре прокаливании иногда наблюдается частичное восстановление окисного железа до магнитной окиси Fe_3O_4 , что обнаруживается появлением магнитных свойств в остатке после прокаливании.

При полных анализах железных руд не всегда производят прямое определение конституционной воды. Обычно определяют потерю при прокаливании и прибавляют к ней поправку на вес кислорода, который присоединяется при окислении закисного и сульфидного железа в этих условиях. Следует заметить, что закисное железо при прокаливании руды не всегда окисляется полностью. Особенно стоек при прокаливании магнетит. Поэтому при значительном содержании закисного железа правильнее устанавливать содержание закиси железа в остатке после определения потери при прокаливании для уточнения количества прибавляемого кислорода.

Серя сульфидов при прокаливании частично окисляется и может остаться в прокаленной руде, в особенности в присутствии окисей кальция и магния, получаемых при прокаливании карбонатов. Кроме того, трудно рассчитать количество кислорода, заместившего серу в прокаленном остатке, если неизвестно, представляли ли сульфиды шпирит или пирротин.

Таким образом, потеря при прокаливании не может дать точного представления о количестве конституционной воды, даже если определялись двуокись углерода и оставшаяся после прокаливании сера. Поэтому при точных анализах следует определять воду прямым

путем (стр. 39), тем более, что железные руды в большинстве случаев отдают воду при невысокой температуре.

Ход анализа. Навеску руды 0,5—0,8 г помещают в фарфоровый тигель и осторожно прокалывают (вначале с закрытой крышкой, потом с открытой) до постоянного веса. Убыль в весе, умноженная на сто и деленная на навеску, дает процент потери при прокаливании. К этой цифре прибавляют кислород, присоединенный при окислении закисного железа, для чего процентное содержание FeO умножают на 1,11 (отношение $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{2\text{FeO}}$) и из полученной величины вычитают процентное содержание FeO .

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

Метод определения алюминия «по разности» из взвешенного осадка полуторных окислов для железных руд в большинстве случаев непригоден из-за слишком резкой разницы в содержании железа и алюминия и отсутствия уверенности в полном окислении железа при прокаливании больших его количеств. Кроме того, при этом необходимы дополнительные определения ряда элементов, осажденных аммиаком вместе с железом и алюминием (титана, ванадия, фосфора, хрома).

Методы прямого определения алюминия можно разбить на две группы: 1) методы с предварительным отделением железа и 2) методы, при которых в осадок выделяется алюминий, а железо удерживается в растворе.

Из первой группы лучшими являются методы, основанные на выделении железа электролизом с ртутным катодом. Большая часть железа осаждается на катоде, образуя амальгаму; в электролите алюминий может быть определен различными способами.

Из второй группы относительно быстрыми техническими методами являются методы выделения алюминия в виде гидрооксида или фосфата. Железо восстанавливается до двувалентного тиосульфатом или гидросульфитом натрия и удерживается в растворе. Однократное осаждение обычно не обеспечивает полноты разделения; железо частично соосаждается, а титан полностью осаждается вместе с алюминием. Значительно более точные результаты дает осаждение алюминия в виде комплексного фторида с восстановленным железом амальгамой цинка. Разделение достигается однократным осаждением.

Определение алюминия после предварительного отделения железа

Железо выделяется из сернистого раствора электролизом на ртутном катоде. Вместе с железом на катоде выделяются хром, молибден, никель, кобальт, цинк, медь, свинец, частично марганец. В электролите остаются титан, алюминий, ванадий, фосфор, частично марганец.

Наиболее простым методом определения алюминия в электролите является осаждение его аммиаком; вместе с алюминием осаждаются титан, фосфор, ванадий и др. Таким образом, алюминий в конечном счете все же определяется «по разности».

Арбитражным методом является прямое определение алюминия. Титан, ванадий и др. выделяют в кислом растворе купфероном; алюминий осаждают из фильтрата оксихинолином или купфероном в аммиачном или слабоуксуснокислом растворе.

Разложение руды и отделение железа. Навеску тонкоизмельченной руды 0,5—1,5 г помещают в стакан и растворяют в 20 мл конц. HCl. По растворении прибавляют 25 мл H_2SO_4 (1:1) и нагреванием доводят раствор до выделения паров серной кислоты. Раствор охлаждают, прибавляют 70—80 мл холодной воды и нагревают до кипения для растворения образовавшихся сульфатов. Затем раствор фильтруют для отделения нерастворимого остатка. Так как остаток может содержать алюминий, его необходимо обработать серной и плавиковой кислотами. После удаления плавиковой кислоты к охлажденному сернокислому раствору в тигле прибавляют воду, растворяют сульфаты и присоединяют раствор к основному.

Сернокислый раствор нейтрализуют содой или аммиаком до появления осадка, после чего прибавляют 2—5 мл H_2SO_4 (1:1) с таким расчетом, чтобы кислоты в растворе было не более 1—2% по объему. Объем раствора должен быть не более 100—150 мл. Далее раствор персводят в электролизер, содержащий 250—300 г Hg.

Электролизеры могут быть различной формы. Удобным является электролизер, снабженный стеклянным двухходовым краном¹ для спуска амальгамы и раствора после электролиза (рис. 2). При отсутствии двухходового крана он может быть заменен простым. В качестве электролизера можно использовать и обыкновенный стакан емкостью 250—300 мл; в этом случае сливание раствора после электролиза производят сифоном.

Катодом служит платиновая проволока диаметром 1 мм, виланная для лучшей изоляции от раствора в стеклянную трубку, опущенную одним концом в ртуть. Анодом служит платиновая проволока, нижний конец которой свернут в горизонтальную спираль; спираль укрепляют на расстоянии 2—3 см от поверхности ртути.

Ускорению электролиза способствует перемешивание раствора. Мешалку устанавливают в центре электролизера. При отсутствии механической мешалки раствор время от времени перемешивают вручную.

Электролиз ведут при силе тока 3—4 а и напряжении 5—7 в. Источником тока может служить аккумулятор соответствующей емкости или другой источник постоянного тока.

¹ Двухходовой кран позволяет слить всю ртуть через один ход крана; затем испытуемый раствор, по возможности без примеси ртути, спускают, используя другой ход крана.

Электролиз продолжают до отрицательной реакции на ионы железа в растворе. Для ускорения анализа иногда ограничиваются выделением основной массы железа, не добываясь полного его удаления (стр. 337). При высоком содержании железа звездной ртути может оказаться недостаточно; в этих случаях приходится прерывать электролиз, спускать амальгаму (или сливать с нее раствор при помощи сифона) и заканчивать электролиз с новой порцией ртути.

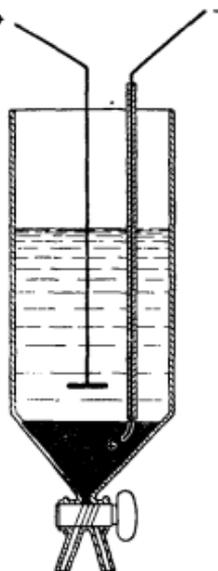


Рис. 2. Прибор для электролиза с ртутным катодом

По окончании электролиза, не прерывая тока, спускают через кран ртуть, затем через второй ход крана сливают в другой стакан раствор, одновременно добавляя в электролизер воду. При отсутствии крана раствор сливают сифоном. Промывание продолжают до тех пор, пока стрелка амперметра не покажет отсутствия тока.

Определение алюминия в электролите осаднением аммиаком. К электролиту после отделения железа и других металлов, выделяемых на катоде, прибавляют 10 мл конц. HCl, нагревают раствор почти до кипения и приливают аммиак до слабого запаха или до перемены окраски метилового красного. Раствор нагревают до свертывания осадка, фильтруют и промывают 1—2 раза горячей 2% раствором NH_4NO_3 . Затем осадок смывают струей воды в стакан, растворяют в азотной или соляной кислоте и повторяют осаждение. Промытый осадок вместе с фильтром переносят в платиновый тигель, сушат, осторожно сжигают и прокалывают до постоянного веса при температуре 1000—1100°.

Прокаленный осадок содержит, кроме алюминия, титан и фосфор. Осадок сплавляют с 1—2 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Сплав растворяют в разбавленной серной кислоте (1:2), прибавляют 1—3 капли H_2O_2 и определяют титан колориметрически. Содержание титана и фосфора (фосфор определяют из отдельной навески) вычитают из веса прокаленного осадка. Таким образом получают вес окиси алюминия.

Если руда содержит много фосфора и мало алюминия, фосфор осаждается лишь частично. В этом случае определяют его из алиquotной части раствора лучше всего колориметрическим путем.

Определение алюминия прямым путем. Электролит после выделения железа содержит алюминий, титан, ванадий, фосфор и часть марганца.

Титан и ванадий осаждают в кислом растворе купферомом. Купферомом могут быть осаждены и остатки железа; поэтому в этом

случае можно не добиваться при электролизе количественного выделения железа, что значительно ускоряет анализ.

Алюминий из фильтрата можно выделить осаждением оксихинолином в уксуснокислом растворе, купфероном в аммиачной или слабоуксусной среде,¹ а также танином. Ниже приводятся оксихинолиновый и купфероновый методы; осаждение танином описано на стр. 707. Колориметрическое определение алюминия описано на стр. 253.

Подготовка раствора. Раствор электролита вместе с промывными водами упаривают до объема 100—150 мл, приливают к нему 8—10 мл конц. H_2SO_4 и осаждают титан, ванадий и остатки железа свежеприготовленным 6% раствором купферона, приливая его при помешивании тонкой струей до выпадения белого всплывающего осадка.

Осадку дают отстояться в течение 10—15 мин. и фильтруют через бумажный фильтр, вставленный в воронку с платиновым конусом, или через воронку Бюхнера, соединенную с колбой Буинена. Осадок промывают 3—4 раза 1% раствором HCl , содержащим немного купферона. В фильтрате находятся весь алюминий и часть марганца.

Осаждение алюминия оксихинолином. К раствору прибавляют аммиак до слабого запаха, 5—6 г ацетата аммония, слегка подкисляют уксусной кислотой, нагревают раствор до 60° и осаждают алюминий небольшим избытком 5% раствора оксихинолина. Раствору с осадком дают отстояться в течение 30—40 мин., фильтруют через плотный фильтр и промывают холодной водой до полного обесцвечивания фильтрата. Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, сушат, осторожно сжигают, прокалывают при $1000—1100^\circ$ до постоянного веса и взвешивают Al_2O_3 .

Для осаждения применяют 5% раствор оксихинолина в 10% уксусной кислоте. Перекристаллизация оксихинолина описана на стр. 634.

Осаждение алюминия купфероном в уксуснокислом растворе. Фильтрат после отделения титана, ванадия и остатков железа купфероном при сильном охлаждении и перемешивании нейтрализуют аммиаком (по индикаторной бумажке конго); затем прибавляют к раствору 20 мл буферной смеси ацетата аммония и уксусной кислоты.²

Обычно избытка купферона, оставшегося в растворе после осаждения титана и ванадия, оказывается достаточно для выделения алюминия. В отдельных случаях, при больших количествах алюминия, вводят добавочное количество раствора купферона. Белый (иногда с желтоватым оттенком) осадок быстро коагулирует и легко фильтруется. По отстаивании осадок отфильтровывают и промывают

¹ В. М. Звенигородская, Ю. А. Черников. Зав. лаб. IX, 1089 (1940).

² Раствор, содержащий в 100 мл 7 г CH_3COONH_4 и 3 мл ледяной CH_3COOH .

холодным 0,1% раствором купферона, слегка подкисленным уксусной кислотой. Фильтрование лучше производить при отсасывании с помощью воронки Бюхнера или платинового конуса.

Осадок переводят в фарфоровый или платиновый тигель, осторожно высушивают и затем нагревают, пока бумага не начнет обугливаться. Так как осадок имеет тенденцию к разжижению и вскипанию, то высушивание следует проводить весьма осторожно; нагревание увеличивают постепенно, пока не исчезнет уголь. После этого прокаливают осадок при 1000—1200° и взвешивают Al_2O_3 .

Осаждение алюминия купфероном в аммиачном растворе. К кислому сернокислому фильтрату после выделения титана, ванадия и железа купфероном прибавляют 5 г NH_4Cl , нагревают до 60—70° и осторожно прибавляют аммиак до щелочной реакции на лакмус.

Раствор с осадком оставляют стоять около 1 часа на кипящей бане, фильтруют осадок и промывают 5—6 раз горячим 2% раствором NH_4Cl , к которому прибавлено несколько капель аммиака. Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый или фарфоровый тигель, сушат, осторожно сжигают, прокаливают при 1000—1100° до постоянного веса и взвешивают Al_2O_3 .

Определение алюминия без отделения железа

Определение алюминия в виде комплексного фторида. Метод, разработанный И. В. Танапасым и П. Я. Яковлевым¹ для сложносоединенных сталефторидов основан на осаждении алюминия фторидом натрия в виде комплексного фторида. Лабораторией ВСЕГЕИ этот метод применен с некоторыми изменениями для определения алюминия в железных рудах.

Фторид натрия является хорошим реагентом для отделения алюминия от титана, ванадия, молибдена, хрома, тантала и ниобия, фтористые соединения которых легко растворяются в воде.

Отделение алюминия от железа основано на восстановлении последнего до двухвалентного; комплексные соединения двухвалентного железа с винной, лимонной и другими кислотами не гидролизуются и не соосаждаются с алюминием.

Лучшим восстановителем является амальгама цинка. Авторы метода предлагают проводить восстановление железа в кислой среде, а затем нейтрализовать раствор до слабокислой реакции и осаждают алюминий фторидом натрия. Наши опыты показали, что нейтрализацию до слабокислой реакции лучше проводить раньше, чем восстановление железа, так как в случае высоких содержаний железа при нейтрализации после восстановления иногда наблюдалось частичное окисление железа, сопровождавшееся гидролизом.

¹ И. В. Танапас, П. Я. Яковлев, Зав. лаб., № 10, 1155 (1950).

Навеску руды 0,5—1 г разлагают соляной кислотой, добавляют 10—15 мл H_2SO_4 (1:1), доводят нагреванием до появления паров серной кислоты и по охлаждению разбавляют водой. Отфильтрованный нерастворимый остаток обрабатывают плавиковой и серной кислотами, после чего растворяют в воде и соединяют с фильтратом.

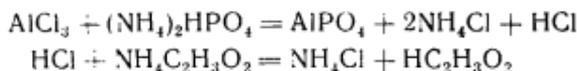
Сернистый раствор нейтрализуют аммиаком до выпадения осадка, который растворяют в нескольких каплях серной кислоты (1:1), добавляют избыток в 5—6 капель концентрированной кислоты, после чего переносят раствор в коническую колбу (желательны с притертой пробкой) емкостью 250—300 мл. Затем добавляют около 200 г амальгамы цинка и колбу с раствором встряхивают в течение 3—5 мин.

Раствор вместе с амальгамой переносят в делительную воронку и отделяют амальгаму; последнюю промывают 2—3 раза небольшими порциями воды, производя каждый раз отделение раствора от амальгамы в делительной воронке. К полученному раствору приливают 25 мл смешанного комплексобразователя (смесь равных объемов насыщенного раствора оксалата аммония¹ и 40% раствора лимоннокислого аммония) и 40 мл 3,5% (почти насыщенного) раствора NaF. Через 20 мин. выпавший осадок комплексного фторида натрия и алюминия (иногда незаметный на глаз) отфильтровывают через два плотных фильтра, которые затем промывают 5—6 раз 0,5% раствором NaF. Осадок растворяют на фильтре почти кипящей смесью, содержащей 150 мл насыщенного раствора H_3BO_3 , 250 мл конц. HCl и 600 мл воды. На промывание расходуют 4—5 порций смеси по 10—15 мл каждая.

Далее фильтр промывают 2 раза горячей водой. Всю жидкость, собранную в тот же стакан, в котором проводилось осаждение, нейтрализуют аммиаком до изменения окраски метилового оранжевого, после чего вновь подкисляют несколькими каплями соляной кислоты, приливают 5 мл 5% уксуснокислого раствора оксихинолина, 35 мл 20% раствора ацетата аммония, перемешивают и прибавляют 5—6 мл аммиака.

Раствор с осадком выдерживают при 60—70° и после полной коагуляции, обычно через 15—20 мин., фильтруют. Осадок промывают горячим 2% раствором ацетата аммония и осторожно озолоют, а затем прокалывают в фарфоровом тигле и взвешивают в виде Al_2O_3 .

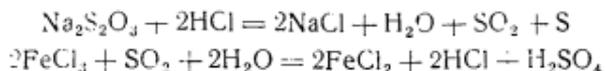
Определение алюминия фосфатным методом. Метод основан на осаждении алюминия в виде фосфата из уксуснокислых растворов в присутствии ацетата аммония, связывающего выделяющуюся соляную кислоту



¹ При отсутствии титана или малом его содержании оксалат аммония можно не авольть.

Трехвалентное железо восстанавливается тиосульфатом до двухвалентного, не осаждающегося в этих условиях.

Восстановление железа производят в солянокислом растворе. Реакцию восстановления можно представить следующими уравнениями:



Алюминий осаждают прибавлением фосфорнокислой соли (лучше всего фосфата аммония).

Определение выполняется следующим образом. Навеску руды 1 г растворяют в 20 мл HCl . По разложению породы раствор выпаривают досуха и растворяют соли в 10 мл HCl ; прибавляют 50—70 мл горячей воды и, прокипятив раствор, отфильтровывают нерастворимый остаток. Остаток обрабатывают плавиковой и серной кислотами; сернистый раствор после удаления плавиковой кислоты разбавляют водой и присоединяют к основному фильтрату.

Разбавив раствор до 400—500 мл, нейтрализуют аммиаком до мезеловому красному до желтой окраски или, в присутствии большого количества железа, до появления муты. Прибавляют 3 мл HCl (1:1) и 20 мл 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$,¹ затем бумажную массу, 50 мл 30% раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 25 мл 40% раствора $\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$ и 10—15 мл 20% раствора $\text{C}_2\text{H}_3\text{COONH}_4$. После прибавления реактивов раствор кипятят в течение 15—20 мин. При этом выпадает осадок фосфата алюминия. Его быстро фильтруют через бумажный фильтр и промывают горячим раствором нитрата аммония и горячей водой.

Для очистки от соосажденного железа осадок растворяют в соляной кислоте (1:1) и повторяют осаждение. При повторном осаждении количество фосфата аммония можно уменьшить до 10 мл. Отфильтрованный вторично осадок промывают, помещают в фарфоровый тигель, озоляют и прокаливают при 1100° в течение 1 часа. Охладив тигель в эксикаторе, осадок быстро взвешивают и находят вес фосфата алюминия. Умножая вес осадка на 0,4180, получают вес Al_2O_3 .

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА, ВАНАДИЯ, МАРГАНЦА, НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И МЫШЬЯКА

Хром встречается в железных рудах чаще всего совместно с никелем. Обычно содержание хрома невелико; поэтому его определяют почти всегда колориметрическим путем, редко объемным. Хром переводят в раствор сплавлением навески со щелочью с добавкой селитры или перекиси натрия в никелевом, железном или

¹ Если после прибавления фосфорной соли выпадет осадок, надо добавить кислоты до полного его растворения.

серебряном (можно в фарфоровом) тигле. Методы определения хрома описаны в разделе «Хром и его руды».

Содержание *ванадия* в железных рудах редко превышает десять доли процента. Повышенное содержание ванадия отмечают в титаномагнетитах. Методы определения ванадия описаны в разделе «Ванадий».

Марганец содержится почти во всех железных рудах в виде самостоятельных минералов или в виде изоморфной примеси в рудных минералах железа.

Малые количества марганца определяют колориметрическим методом. При больших содержаниях могут быть применены объемные методы. В исключительных случаях может быть применен весовой метод определения марганца в виде пирофосфата.

Определение марганца объемным и колориметрическим методами можно производить как из азотнокислых, так и из сернокислых растворов. Так как железные руды плохо разлагаются азотной кислотой, удобнее разлагать их соляной и серной кислотами с нагреванием до появления паров серной кислоты.

Навеску руды 0,5—1 г растворяют в 20 мл HCl. Затем добавляют 10—15 мл H₂SO₄ (1 : 1) и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. По охлаждении к раствору прибавляют 50—70 мл холодной воды, кипятят и отфильтровывают нерастворимый остаток. Если нерастворимый остаток окрашен, обрабатывают его смесью серной и плавиковой кислот и нагревают до появления паров серной кислоты. Сернокислый раствор после удаления плавиковой кислоты присоединяют к основному фильтрату.

Нерастворимый остаток можно также сплавлять с пиросульфатом калия. В этом случае сплав растворяют в разбавленной серной кислоте и присоединяют к основному фильтрату.

Для определения марганца удобно использовать фильтрат от кремневой кислоты.

При определении марганца в азотнокислом растворе навеску руды разлагают соляной кислотой и дважды выпаривают раствор почти досуха, прибавляя каждый раз по 10 мл конц. HNO₃.

Дальнейший ход анализа описан в разделе «Марганец и его руды».

Следует указать, что при определении марганца в железных рудах колориметрическим методом необходимо прибавлять фосфорную кислоту для обесцвечивания железа.

Никель и кобальт чаще всего определяют колориметрическим методом. Разложение руды производят соляной кислотой или царской водкой с последующим переводом в солянокислые соли. Ход анализа, а также определение никеля, кобальта и железа из одной навески описаны в разделах «Никель и его руды» и «Кобальт и его руды».

Содержание *мышьяка* в железных рудах редко превышает сотые доли процента. Наиболее простым и быстрым методом является

колориметрическое определение мышьяка восстановлением его до мышьяковистого водорода, окрашивающего полоску бумаги, пропитанной хлорной ртутью (стр. 506). Более точными и наглядными методами являются гипофосфитный (стр. 505) и видоизмененный метод Марша (стр. 508).

IX. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

В состав полного анализа железной руды входит определение следующих компонентов: SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , Al_2O_3 , MnO , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , P_2O_5 , S, конституционной и гигроскопической воды. Этот перечень часто дополняется определениями Cr_2O_3 , V_2O_5 , NiO , CoO , ZnO , As.

Выбору схемы анализа должна предшествовать приближенная количественная характеристика состава руды — установление примерного содержания нерастворимого остатка, титана, марганца, хрома, ванадия, серы и фосфора. Для этой цели весьма желателен предварительный полуколичественный спектральный анализ.

Анализ руды, заключающей относительно небольшие количества перечисленных компонентов (кроме нерастворимого остатка, содержание которого может быть различным), ведется по следующей схеме.

1. Основную навеску (порядка 1 г) разлагают соляной и серной кислотами с выпариванием до выделения паров последней. Сульфаты растворяют в воде, нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают водой, подкисленной соляной кислотой. При этом кремневая кислота практически количественно остается в нерастворимом остатке.

Нерастворимый остаток сплавляют с содой, сплав растворяют в соляной кислоте и выделяют кремневую кислоту обычными методами. Прокаленный осадок кремнезема должен быть обработан плавиковой и серной кислотами; взвешенный остаток после удаления кремнезема должен быть сплавлен с пиросульфатом калия, а раствор этого сплава присоединен к основному раствору.

Первый сернистый раствор и раствор после выделения кремневой кислоты из нерастворимого остатка должны быть соединены; полученный раствор помещают в мерную колбу. В случае необходимости объем раствора уменьшают выпариванием.

Операции разложения навески и отделения кремневой кислоты могут быть несколько упрощены:

а) если нерастворимый остаток невелик и не окрашен или очень слабо окрашен, допустимо его прокалывание, взвешивание и непосредственная обработка серной и плавиковой кислотами с определением кремнезема по разности между двумя взвешиваниями; остаток после обработки кислотами и в этом случае следует присоединить к основному раствору;

б) если при спекании навески руды с небольшим количеством соды образуется спек, полностью разлагаемый соляной кислотой, разложение можно осуществить спеканием с содой; по растворении спека в соляной кислоте выпаривают раствор для выделения кремневой кислоты.

2. Полученный в результате разложения навески руды раствор заключает практически все компоненты руды, кроме кремнезема. Раствор в мерной колбе доливают водой до метки и хорошо перемешивают. Дальнейший анализ ведут из аликвотных порций раствора.

Первая порция, отвечающая навеске 0,4 г, служит для определения суммы окислов железа, алюминия, фосфора и др. Осаждение аммиаком производится из горячего раствора; аммиак приливают до слабого запаха. Осаждение аммиаком лучше проводить в присутствии метилового красного, до перехода окраски в желтую. После отстаивания в теплом месте осадок отфильтровывают и промывают несколько раз горячим 2% раствором NH_4NO_3 .

Далее осадок смывают струей воды из промывалки в тот же стакан, в котором производилось осаждение, и растворяют в горячей разбавленной соляной или азотной кислоте; той же кислотой промывают и фильтр для растворения приставших к нему частиц осадка. К раствору прибавляют немного бумажной массы (или растворяют осадок с фильтром) и вторично осаждают аммиаком гидроокиси. Осадок фильтруют (если первый осадок смывался с фильтра, то второй фильтруют через тот же фильтр, смоченный раствором аммиака) и промывают как и в первый раз, но более тщательно, до исчезновения реакции на ионы хлора в растворе нитрата аммония, стекающем с воронки. Фильтр с осадком высушивают, сжигают во взвешенном фарфоровом тигле и прокаливают до постоянного веса при хорошем доступе воздуха.

Осадок состоит из окисей железа, алюминия, титана, пятиокисей фосфора, ванадия и небольшого количества ранее недоосажденного кремнезема. Если требуется высокая точность анализа, остаточное количество кремнезема должно быть извлечено растворением прокаленного и взвешенного осадка в серной кислоте (стр. 83).

Полное обезвоживание гидроокисей, особенно гидроокиси алюминия, требует высокой температуры прокаливания; с другой стороны, при высокой температуре нередко наблюдается частичная потеря кислорода окисью железа с образованием закись-окиси его. Так как содержание алюминия в железных рудах невелико, можно вести прокаливание при температуре 800—900°. В случае сомнения в полноте окисления железа (серый оттенок осадка) полезно прокаленный и охлажденный осадок смочить азотной кислотой, осторожно удалить кислоту выпариванием и слабо прокалить остаток.

Лучше определять алюминий прямым путем.

Фильтрат после отделения гидроокисей используется для определения кальция и магния, производимых обычными методами, принятыми в силикатном анализе. Если руда содержит марганец, следует проверить осадок пирофосфата магния на его содержание.

Вторая порция основного раствора может служить для определения фосфора. Для этого в отобранной порции раствора следует осадить аммиаком гидроокиси железа и других металлов, отфильтровать и 2—3 раза промыть осадок, растворить его в разбавленной горячей азотной кислоте и определить в полученном растворе фосфор одним из описанных выше методов. Можно вести определение фосфора и из отдельной навески; такой метод следует предпочесть при малом содержании фосфора.

3. Для определения общего содержания железа можно использовать: а) сернокислый раствор прокаленных полуторных окислов, если определялось остаточное количество кремнезема; б) аликвотную часть основного раствора; в) отдельную навеску руды; г) навеску, из которой определяется закись железа.

При полном анализе не рекомендуется злоупотреблять отдельными навесками.

В качестве метода конечного определения железа может быть использован один из методов, описанных выше (стр. 302).

4. Определение титана производится в сернокислом растворе. Удобно использовать раствор осадка гидроокисей, выделенных аммиаком из аликвотной порции раствора, или навеску, из которой определялась закись железа.

Если железо определяют титрованием бихроматом калия или трилопом Б, титан должен быть предварительно определен колориметрическим методом с перекисью водорода. После определения титана раствор кипятят до разрушения перекиси (исчезновение желтой окраски).

При определении титана, для исключения окраски за счет ионов трехвалентного железа, в раствор следует вводить фосфорную кислоту.

5. Определение закиси железа производится из отдельной навески. Если руда неполно разлагается соляной кислотой, предпочтительно разложение навески серной и плавиковой кислотами в токе углекислого газа.

Раствор после определения закиси железа, если оно производилось разложением навески плавиковой и серной кислотами, следует выпарить в платиновой чашке до появления паров серной кислоты. По охлаждении раствор осторожно разбавляют водой и употребляют для определения титана и железа.

6. Определение щелочных металлов производится из отдельной навески. Щелочные металлы в железных рудах приурочены, видимо, только к содержащим калий и натрий силикатам, входящим в состав руды. Распределение их между кислым раствором

и остатком, не растворимым в кислотах, определяется степенью разлагаемости кислотами силикатов, входящих в состав данной руды.

Разложение плавиковой и серной кислотами позволяет увеличить навеску, что выгодно при малом содержании щелочных металлов. Однако этот путь для железных руд рекомендовать нельзя, так как он связан с неизбежным отделением больших осадков гидроокисей железа (и его спутников) и с потерями щелочных металлов. Предпочтительно производить разложение навески плавиковой кислотой с последующей обработкой окисью кальция или спеканием с карбонатом кальция и хлоридом аммония.

В отличие от обычно принятой методики для железных руд необходимо вводить в смесь навески с реагентами также кремнезем в форме прокаленной кремневой кислоты или кварца (в количестве 0,15—0,25 г) с целью избежать сплавления смеси. Кремнезем должен быть проверен на отсутствие щелочных металлов. Дальнейший ход анализа не отличается от обычного.

7. Определения двуокиси углерода, гигроскопической и конституционной воды, потери при прокаливании (если вода не определяется прямым путем) описаны на стр. 333, а также в разделах «Силикаты» и «Прямое определение воды».

8. Определение тяжелых металлов производится следующим образом.

Если в руде присутствуют металлы сероводородной группы (медь, мышьяк, свинец и др.), их определяют обычно из отдельных навесок методами, описанными в соответствующих разделах. При анализе основной навески их удаляют из раствора сероводородом. Если присутствует мышьяк, сероводород пропускают сначала через сильноокислый раствор (концентрация соляной кислоты 1:4), затем удаляют избыток кислоты частичной нейтрализацией или разбавлением раствора до концентрации соляной кислоты 5:100 и снова пропускают сероводород в течение нескольких минут. Осадок отфильтровывают и промывают подкисленной сероводородной водой. Фильтрат кипятят для удаления избытка сероводорода, окисляют железо кипячением с азотной кислотой или перекисью водорода и дальше ведут анализ обычным способом.

Отступления от настоящей схемы анализа могут иметь место при повышенном содержании некоторых элементов, сопутствующих железу:

а) при высоком содержании кальция (например карбонатные руды) разложение руды и анализ основной навески лучше вести в солянокислом растворе ввиду малой растворимости сульфата кальция;

б) при повышенном содержании марганца его необходимо выделять; в этих случаях анализ ведется по схемам, описанным в разделе «Марганец и его руды»;

в) при содержании в руде хрома сплавление нерастворимого остатка следует производить с добавкой селитры, так как без окис-

лителя хромистый железняк сплавляется с трудом. В ходе анализа трехвалентный хром осаждается аммиаком вместе с остальными гидроокислами. Большая часть шестивалентного хрома восстанавливается до трехвалентного при выпаривании с соляной кислотой; для полного восстановления хрома следует нагреть солянокислый раствор с 3—5 мл спирта. Анализ руды при высоком содержании хрома описан в разделе «Хром и его руды».

Х. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ЖЕЛЕЗА

Содержание железа в анализируемом материале, превышающее 0,3—0,5%, может быть с достаточной степенью точности установлено одним из вариантов объемно-аналитического метода анализа после соответствующей подготовки раствора. Способы подготовки раствора рассматриваются в разделах, посвященных анализу соответствующих видов минерального сырья. Методы конечного объемного определения железа описаны выше.

Если содержание железа меньше 0,3%, объемные методы оказываются уже недостаточно точными и в качестве основного метода должно быть рекомендовано колориметрическое определение, также требующее соответствующей подготовки раствора.

Так как колориметрические методы являются более скорыми, чем объемные, их целесообразно применять и при относительно высоких содержаниях железа. При массовых технических анализах сульфосалициловым методом пользуются для определения содержания железа до 10%, применяя соответствующие разведения и измеряя окраску фотоколориметрическим путем.

Ниже рассматриваются два наиболее изученных варианта колориметрического определения железа — роданидный и сульфосалициловый методы, а также способы подготовки материала для колориметрирования.

1. РОДАНИДНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА¹

Метод основан на измерении интенсивности красной окраски, свойственной комплексам, образуемым ионами трехвалентного железа и роданида. Эти комплексы малоустойчивы; поэтому необходим большой избыток ионов роданида, подавляющий диссоциацию комплекса.

Необходимо учитывать, что помимо $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ могут образовываться также менее интенсивно окрашенные комплексы. Поэтому концентрация роданида должна быть одинаковой в анализируемом и стандартном растворах.

¹ Этот давно известный метод в последние годы детально исследован А. К. Бабко [2]; результаты этих исследований учтены при изложении методики.

Анализируемый раствор не должен содержать соединений, связывающих железо в комплексные ионы; к ним относятся фториды, фосфаты, арсенаты и винноокислые соли. Ослабляют окраску также хлориды и сульфаты; однако образуемые этими ионами комплексы с железом относительно нестойки и при избытке ионов роданида небольшие их содержания могут присутствовать в колориметрируемом растворе.

Определению мешают сильные окислители [KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 и т. д.], окисляющие роданид-ион, а также восстановители, восстанавливающие трехвалентное железо до двухвалентного. Мешают также ионы, имеющие собственную окраску.

Наилучшей средой является азотнокислая; при этом достаточна уже малая кислотность раствора, препятствующая гидролизу соли железа (1—2 мл HNO_3 на 50 мл раствора).

Ход анализа. Исследуемый азотнокислый раствор или аликвотную часть его, имеющую объем не более 40 мл и заключающую от 0,005 до 2 мг железа, помещают в мерную колбочку емкостью 50 мл, приливают 1 мл конц. HNO_3 и 5 мл 10% раствора роданида (аммония, калия). Раствор разбавляют водой до метки, хорошо перемешивают и колориметрируют.

Колориметрическое определение может быть выполнено либо методом сравнения (с помощью колориметра или колориметрических цилиндров с нижним краном), либо методом колориметрического титрования. Важно соблюдать равные условия концентрации роданида и кислоты в стандартном и испытуемом растворах.

Метод стандартных серий непригоден ввиду недостаточной стойкости окраски эталонных растворов.

Хорошие результаты даст определение с помощью фотометра или фотоколориметра с применением зеленого светофильтра. В этих случаях по эталонному раствору соли железа производится построение калибровочного графика.

2. СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Ионы трехвалентного железа образуют с сульфосалициловой кислотой окрашенные комплексы, состав и окраска которых зависят от pH раствора [2]. В кислых растворах ($\text{pH} = 1,8\text{—}2,5$) образуется моносалицилат $[\text{Fe}(\text{Sal})]^+$, обладающий буровато-розовой окраской. В растворах, близких к нейтральным ($\text{pH} = 4\text{—}8$), образуется бурый дисалицилат $[\text{Fe}(\text{Sal})_2]^+$, а в слабощелочных — трисалицилат $[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3-}$ желтого цвета.

Определению в щелочной среде не мешает присутствие хлоридов, нитратов, сульфатов, фосфатов, фтора и большей части катионов, образующих бесцветные растворимые комплексы с сульфосалициловой кислотой. Определению мешает медь, дающая окрашенные комплексы. Для предотвращения окисления церия и марганца, если

они присутствуют в исследуемом растворе, рекомендуется прибавлять к кислому раствору немного солянокислого гидроксиламина.

Ход анализа. Кислый раствор или аликвотную часть его помещают в мерную колбу, прибавляют 10—20 мл 25% раствора сульфосалициловой кислоты и нейтрализуют раствор аммиаком до образования неизменяющейся желтой окраски; далее разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

Колориметрирование производят любым методом — методом стандартных серий, сравнения, с помощью фотометра или фотоколориметра. В последних двух случаях применяют светофильтры с областью пропускания 450—500 мμ.

Приготовление стандартного раствора соли железа

0,8640 г $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (или эквивалентное количество другой соли трехвалентного железа) растворяют в 1 л воды, содержащей 5 мл конц. H_2SO_4 . Этот раствор содержит 0,1 мг Fe в 1 мл.

3. ПОДГОТОВКА РАСТВОРОВ К КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЖЕЛЕЗА

При полных анализах определение железа чаще всего производится из аликвотных частей фильтрата после отделения кремневой кислоты или раствора, полученного сплавлением (или разложением кислотами) прокаленного осадка окислов, выделенных аммиаком. При определении железа сульфосалициловым методом наличие сульфатов и хлоридов не мешает. При определении железа роданидным методом либо добавляют те же количества хлоридов или сульфатов к стандартному раствору, либо осаждают аммиаком железо вместе с алюминием и титаном и растворяют отфильтрованный осадок в азотной кислоте.

При определении железа из отдельной навески силикатные породы (пески) обычно разлагают плавиковой и серной кислотами; карбонаты растворяют в кислоте. Нерастворимый остаток обрабатывают плавиковой и серной кислотами. Методы разложения пробы и подготовки раствора для отдельных видов сырья более подробно описаны в соответствующих разделах.

При определении малых количеств железа необходимо проверять на содержание его все применяемые реактивы: железо нередко содержится в кислотах (особенно азотной), соде и пиросульфате калия. При точной работе следует ставить одновременно с пробой холостой опыт.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакланова К. А. Методы ускоренного анализа железных, никелевых и марганцевых руд. Госгеолиздат, 1951.
2. Денисов Е. И. Зав. лаб. VII, 670 (1938).

3. Книпович Ю. Н. К методике отделения и определения больших количеств марганца. Труды Центральной геохимической лаборатории ЦНИГРИ за 1931 г., ОНТИ, 1932.
 4. Кузнецов В. И., Буданова Л. М. Ж. анал. хим., VIII, 55 (1953).
 5. Лендель Г., Гофман Дж., Брайт Г. Анализ черных металлов. Госхимиздат, 1934.
 6. Лисицын В. И., Лебова Р. Г. Анализ марганцевых руд. Госгеолгиздат, 1945.
 7. Дьянков В. А., Сакунов В. И., Ткаченко Н. С. Анализ железных и марганцевых руд. Металлургиздат, 1954.
 8. Стукалова М. М. Определение закиси железа в силикатах, содержащих небольшие количества сульфидов. Материалы ВСЕГЕИ, Геохимия, № 6 (1947).
 9. Сырокомский В. С. Методы анализа железных и марганцевых руд. Металлургиздат, 1950.
 10. Сырокомский В. С., Степин В. В. Зав. лаб., V, 263 (1936).
 11. Унифицированные методы химического анализа ферросплавов. Изд. АН СР, 1944.
 12. Унифицированные методы химического анализа железных и марганцевых руд. Изд. АН СССР, 1943.
 13. Усатенко Ю. И. Зав. лаб., XII, 919 (1946).
 14. Усатенко Ю. И. Зав. лаб., № 10, 1168 (1955).
 15. Усатенко Ю. И., Булахов П. П. Зав. лаб., № 12, 1128 (1949).
 16. Финкельштейн Д. Н., Крючкова Г. Н. Зав. лаб., № 4, 403 (1955).
 17. Щербов Д. П. Ж. анал. хим., IV, 152 (1949).
-