

Doc. RNDr. Jan Doležal, CSc.,

RNDr. Pavel Povondra, CSc.,

RNDr., Zdeněk Šulcek, CSc.

ROZKLADY
ZÁKLADNÍCH
ANORGANICKÝCH
SUROVIN

PRAHA 1966

STÁTNÍ NAKLADATELSTVÍ TECHNICKÉ LITERATURY

Я. Долежал
П. Повондра
З. Шульцек

МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Перевод с чешского

канд. геол.-мин. наук Н. П. ПОПОВА

Под редакцией

доктора хим. наук В. Г. СОЧЕВАНОВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА 1968

Методическое руководство по неорганическому анализу минерального сырья — наиболее сложного и трудного объекта анализа. Излагаются общие способы разложения: кислотами, плавлением, спеканием, а также специальные методы разложения (термическое, в токе газов, пиролиз и др.).

Книга предназначена для работников лабораторий геологической службы, металлургической и химической промышленности, промышленности строительных материалов и других лабораторий, занимающихся анализом минерального сырья.

Редакция литературы по химии

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая в русском переводе книга «Методы разложения горных пород и минералов» написана тремя чешскими авторами: Яном Долежалом (кафедра аналитической химии Естественного факультета Карлова Университета), Павлом Повондра (Геохимическое отделение Геологического института АН ЧССР) и Зденеком Шульцеком (Отделение аналитической химии Центрального геологического института), которые многие годы посвятили аналитической химии неорганических веществ и, в частности, анализу минерального сырья.

При количественном анализе неорганических материалов разложение и переведение в раствор определяемых компонентов — один из наиболее трудных и ответственных этапов исследования. Правильно выбранные условия разложения обеспечивают успешное проведение самого анализа и позволяют не только перевести определяемый компонент в раствор, но и ускорить его отделение от сопутствующих элементов и облегчить конечное определение. В то же время неудачный выбор способа разложения может привести к неполному вскрытию и переводению в раствор исследуемого материала или загрязнению его избыточным количеством солей, примесями, содержащимися в применяемых реагентах или в материале используемой аппаратуры (тигли, чашки и т. д.). Неудачный способ разложения может вызвать потери определяемого вещества в результате частичного его улетучивания в процессе нагревания пробы или соосаждения в ходе дальнейшего анализа, если допустить образование больших объемистых осадков и т. п.

В аналитических лабораториях выбор метода разложения анализируемого материала обычно зависит от опытности отдельных работников.

В то же время в литературе описано много научно обоснованных методов разложения даже для одинаковых типов сырья и материалов. Многие прописи и рекомендации опубликованы в статьях специального, но не химического характера, которые химик обычно не имеет возможности систематически просматривать.

Авторами книги проделана очень большая литературная работа, не говоря уже о том, что большинство рекомендаций проверено ими непосредственно. Библиография охватывает более 700 наименований отдельных статей, обзоров и руководств. В предметный указатель включено более 360 наименований минералов и около 30 наименований различных промышленных руд.

В небольшой по объему книге даны многочисленные указания на методы определения в данном объекте того или иного элемента. Они охватывают практически все встречающиеся в минеральном сырье элементы.

Книга представляет собой ценное дополнение к руководствам по анализу минерального сырья.

К сожалению, небольшой объем книги не позволил авторам дать развернутые практические рекомендации по проведению той или иной операции разложения, и они ограничились лишь схематическим их описанием.

При переводе книги на русский язык и редактировании в нее был включен присланный авторами дополнительный материал, в котором изложены полученные ими опытные данные, а также литература, собранная после сдачи книги в производство.

В конце книги даны отдельные приложения:

- 1) техника работы и аппаратура для разложения под давлением в стеклянных ампулах;
- 2) методы безопасной работы с хлорной кислотой;
- 3) техника работы с изделиями из драгоценных металлов.

Кроме того, переводчик Н. П. Попов дополнил приводимые в книге названия минералов их формулами.

Дополнения редактора даны в тексте в виде подстрочных примечаний. Перечень общих руководств дополнен руководствами, вышедшими на русском языке за последние годы.

В. Сочеванов

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

Более десяти лет назад в чехословацком издательстве АН в серии книг «Химические анализы минерального сырья» вышел выпуск под названием «Отбор и разложение проб минерального сырья». В нем работники производственных и исследовательских лабораторий имели возможность получить, по крайней мере основную, информацию по этому важному вопросу.

Книга быстро разошлась, а многочисленные дискуссии и замечания, высказанные как в нашей, так и в мировой литературе, послужили основанием для полной переработки и значительного расширения выпуска. В нем дан обзор о применяемых до сих пор классических и современных методах разложения проб минерального сырья. Применяв правильно выбранный метод разложения образца, часто можно провести и разделение простых соединений или их непосредственное определение, значительно ускорить ход анализа и повысить точность, особенно при определении следов элементов.

При подборе материала и определении объема отдельных глав мы стремились охватить полнее всю литературу, включая многие труднодоступные оригинальные исследования или монографии; при этом в книге приведены прежде всего такие методы разложения, достоверность которых нами проверена, и те методы разложения, которые, как мы считаем, применимы на практике.

К сожалению, многие ценные методы описаны слишком кратко в связи с весьма небольшим объемом книги. Поэтому в конце книги приведен перечень общих руководств.

Во введениях к отдельным главам приведены краткие обзоры, где указаны химические свойства реагентов, используемых для разложения, растворимость

образующихся соединений, возможность использования комплексообразования при применении экстракционных методов и ионообменной хроматографии, летучесть исследуемых веществ и ее использование при дистилляционных separations и, наконец, обращено внимание даже на коррозию материала, из которого изготовлены тигли, чашки и стаканы, применяемые для разложения.

Применимость реагента для разложения необходимо оценивать как с точки зрения полноты и скорости разложения, так и с точки зрения влияния его на последующее разделение и конечное определение. В книге, где это оказалось возможным, указаны методы конечного определения элементов.

Мы выражаем большую благодарность Я. Бабчану и Ф. Выдре за тщательное рецензирование рукописи. Авторы будут признательны за все замечания.

Авторы

МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ КИСЛОТАМИ

1. Введение

Исследовательская работа в области аналитической химии в последнее десятилетие сосредоточена главным образом на развитии и применении физических и физико-химических методов, поскольку эти методы по чувствительности и производительности намного превосходят так называемые классические методы весового, а иногда и объемного анализа. Современные методы разделения, в которых используются экстракция и хроматографирование, часто с применением комплексообразователей, также являются предметом детальных исследований, так как они позволяют повысить избирательность одиночных определений. Указанные направления исследований вызваны непрерывно возрастающими требованиями, предъявляемыми различными отраслями развивающейся промышленности к количественным методам анализа; часто точные данные о составе материала необходимо получать в промежутки времени, измеряемые несколькими минутами. Однако методов, которые полностью отвечают таким требованиям, не так много, и далеко не всегда это связано с собственно определением: правильный отбор проб, взятие навески и методы разложения часто являются более ответственными и трудоемкими, чем конечное количественное определение. Особенно часто это проявляется при анализах очень чистых материалов, сложного минерального сырья и т. д.

Скорость разложения «мокрым способом» определяется количеством реагирующих веществ и температурой. Так называемая средняя скорость разложения зависит от величины пробы, длительности обработки и свойств данной системы, на которую оказывает влияние

состав пробы и веществ, применяемых для разложения. По полученным экспериментальным данным можно составить кинетические диаграммы — изохроны и изотермы.

Ввиду малой скорости диффузии сосредоточение продуктов происходит на границе раздела фаз раствор — проба, где образуется практически насыщенный раствор. Интенсивным перемешиванием можно обеспечить одинаковую концентрацию во всем свободном объеме реакционного пространства, в результате разность концентраций будет наблюдаться лишь в неперемешиваемом пограничном слое.

Следовательно, скорость разложения в этом случае зависит от разности концентраций, которая определяет скорость диффузии в фазах соприкосновения. Судя по характеру кинетических диаграмм, можно заключить, какой из диффундирующих ионов ограничивает скорость разложения пробы. Так, например, кинетическая диаграмма разложения апатита смесью фосфорной кислоты и воды по своему характеру аналогична диаграмме растворения кальциевых солей, которые образуются в фазе соприкосновения трехкомпонентной смеси $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$. Чем выше концентрация кальция в фазе соприкосновения, тем быстрее проходит разложение минерала.

Часто разложение замедляется из-за образования на поверхности пробы пленки нерастворимых продуктов; в этом случае скорость разложения зависит от проницаемости пленки. Например, разложение апатита фосфорной кислотой полностью прекращается при концентрации P_2O_5 от 1 до 25% вследствие образования пленки CaHPO_4 . Плохое разложение некоторых руд серной кислотой можно также объяснить образованием пленки сульфатов на поверхности пробы. Известняк легко разлагается азотной или соляной кислотой и плохо разлагается 45—50%-ной серной кислотой из-за образования пленки $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ и CaSO_4 , что было подтверждено электронномикроскопическим исследованием. Аналогичные зависимости были получены при разложении кислотами глауконита и нефелина. В этом случае разложение сопровождается образованием пленки SiO_2 , раствори-

мость которой зависит как от природы образца, так и от концентрации применяемой для разложения кислоты. В то же время высокую скорость разложения в 80—100%-ной серной кислоте минералов кальция можно объяснить образованием на границе фаз хорошо растворимой кислой соли $\text{H}_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$.

В ряде случаев разложение можно ускорить окислением или восстановлением продуктов реакции; например, скорость растворения TiO_2 увеличивается в кислой восстанавливающей среде, когда образуется более растворимая соль трехвалентного титана.

2. Разложение соляной кислотой HCl (мол. вес 36,46)

При анализе руд и минералов чаще всего применяется соляная кислота. Основные преимущества соляной кислоты заключаются в растворимости большинства ее солей в воде, незначительном восстановительном действии при растворении и высокой летучести.

При разложении проб соляной кислотой, а также при выпаривании образующихся растворов необходимо помнить, что хлориды Ge^{IV} , As^{III} , Sb^{III} , Sn^{IV} , Se^{IV} и Hg^{II} летучи. Хотя соляная кислота является сильной кислотой и ее анион выступает только как однодонорный лиганд, она образует со многими металлами непрерывный ряд довольно прочных комплексов. Наибольшее значение имеют комплексы с максимальным координационным числом (анионные) и нейтральные комплексы. Анионный характер и различные условия существования однозарядных хлоридных комплексов используются для сорбции и разделения металлов на анионообменных смолах. Соляная кислота (иногда в присутствии спирта) представляет собой легко доступный комплексообразующий электролит, в котором можно осуществить ряд довольно трудных аналитических разделений.

Способность многих элементов образовывать хлоридные комплексы используется в экстракционных методах.

Разложение соляной кислотой обычно проводят в стеклянной посуде. При применении посуды из платины или золота необходимо учитывать, что длительный

контакт с концентрированной кислотой (на воздухе и на свету или в присутствии окислителей) ведет к значительной коррозии этих металлов. Платиновые изделия растворяются при выпаривании в присутствии хлорида калия даже 10%-ной соляной кислоты (потери платины составляют порядка нескольких миллиграммов). Так же как и на платину, 37%-ная соляная кислота действует на золото, родий, иридий и палладий.

Соляная кислота легко вытесняет углекислоту из ее солей. Карбонаты при этом растворяются с интенсивным выделением двуокиси углерода. Часть минерального вещества остается, однако, нерастворимой даже при избытке соляной кислоты. Состав остатка характеризует анализируемую породу; в известняках остаток обычно состоит из кварца SiO_2 , пирита FeS_2 , графита и нерастворимых силикатов. В природных карбонатах щелочные металлы находятся главным образом в виде силикатов. Действие разбавленной соляной кислоты (1:1), особенно на известняки с тонкодисперсной примесью глин, ведет к разрушению силикатов, и при фильтровании нерастворимого остатка ионы щелочных металлов накапливаются в фильтрате. При их определении прямое разложение известняка фтористоводородной кислотой недопустимо, так как при этом происходит выделение труднорастворимого фторида кальция, который захватывает значительное количество щелочных металлов. Самый лучший метод разложения известняка состоит в том, что известняк предварительно обрабатывают разбавленной соляной кислотой (1:1), нерастворимый остаток растворяют в смеси фтористоводородной и азотной кислот, выпаривают для удаления фторида, растворяют в концентрированной соляной кислоте и полученный раствор объединяют с основным фильтратом.

В разбавленной соляной кислоте (1:3) уже на холоду очень быстро разлагаются кальцит CaCO_3 и арагонит. Так же легко разлагаются природные углекислые соли бария (виперит BaCO_3) и стронция (стронцианит SrCO_3). При этом в раствор переходят и изоморфные примеси, входящие в состав карбонатов: магний, цинк, марганец и т. д. Доломит $\text{Ca, Mg}[\text{CO}_3]_2$ магнезит MgCO_3 , анкерит $\text{Ca(Fe, Mg)[CO}_3]_2$, сидерит FeCO_3 и диалогит

MnCO_3 медленно реагируют на холоду с разбавленной соляной кислотой (1:1), однако при нагревании указанные минералы можно растворить за 5—15 мин. Сидерит при растворении в соляной кислоте образует желто-зеленый раствор, который содержит хлорид железа. Соединения Fe^{III} , присутствующие в небольшом количестве в первичном сидерите (окисленная поверхность), образуются в основном при растворении пробы за счет кислорода воздуха. Поэтому двухвалентное железо в сидеритах определяют после разложения пробы в инертной атмосфере азота, в токе углекислоты или под контактным затвором Геккеля.

Карбонаты тяжелых минералов — малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, азурит $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, смитсонит ZnCO_3 , церусит PbCO_3 и заратит $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — хорошо растворимы в соляной кислоте. Для разложения фторсодержащих карбонатов редкоземельных элементов, например паризита $2(\text{Ce, La, Di})\text{FCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, рекомендуется применять концентрированную соляную кислоту. Сложные карбонаты уранила полностью разлагаются 5%-ной соляной кислотой.

Выделить углекислоту, входящую в решетку силикатов, иногда довольно трудно. Согласно данным Якоба, канкринит $3\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{CaCO}_3$ разлагается только при нагревании, а разложение скаполита проходит неполностью. По нашим данным, канкринит очень быстро разлагается 2%-ной соляной кислотой. Различие в растворимости таких материалов обусловлено, по-видимому, различным химизмом реакции.

Окиси и гидроокиси железа с различной степенью гидратации растворяются в соляной кислоте с различной скоростью. Окись железа реагирует медленно и в виде волокнистого или сплошного «кроволика», и в виде железной слюдки гематита Fe_2O_3 . Медленно растворяются в соляной кислоте и такие минералы, как гётит Fe(OH)O , лепидокрокит FeO(OH) и лимонит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Магнетит FeFe_2O_4 разлагается концентрированной соляной кислотой за 15 мин. Процесс разложения можно значительно ускорить, если вести его в присутствии восстановителя, лучше хлорида олова (II) или металлического алюминия. При выборе восстановителя следует

сообразовываться с ходом анализа и того метода, который обычно применяют для определения только одного железа. Титаномагнетит растворяется в соляной кислоте лишь в результате длительной обработки [1], однако часто полного разложения достичь не удается.

Для определения железа(II) в ильмените FeTiO_3 и магнетите Фагей [2] обрабатывал минералогически отобранную смесь обоих минералов горячей 6н. соляной кислотой в атмосфере CO_2 в течение 16—20 час. При полных анализах титаномагнетитов мы обычно сначала обрабатываем их концентрированной соляной кислотой, а неразложившийся остаток сплавляем со смесью соды и буры.

Окисленные марганцовые руды, содержащие пиролюзит MnO_2 , гаусманит MnMn_2O_4 , манганит и т. д., под действием соляной кислоты медленно восстанавливаются с выделением хлора. Растворение можно значительно ускорить, добавив восстановитель, в данном случае перекись водорода. Продукты окисления не мешают дальнейшему ходу анализа, как и избыток реагента, они легко разрушаются кипячением. Перекись водорода в смеси с различными кислотами часто применяют как окислитель со сравнительно высоким окислительным потенциалом. Но при растворении пиролюзита перекись водорода выступает как восстановитель, восстанавливая нестойкие ионы марганцеватистой кислоты $\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ионы марганца (II).

Определению углекислоты иногда мешает выделяющийся хлор. В таких случаях разложение соляной кислотой выполняют в присутствии избытка восстановителя. В марганцовых рудах часто встречаются следовые количества рения (менее $10^{-4}\%$); для его определения рекомендуется разлагать 100 г пиролюзита разбавленной соляной кислотой при нагревании [3]. Некоторые соединения рения (VII) при высоких температурах значительно летучи, поэтому окисленные руды и силикаты разлагают при 60° длительной обработкой соляной кислотой. Контрольные анализы с применением радиоизотопов показали, что потери для $1 \text{ мкг } \text{ReO}_4^-$ при выпаривании 2 мл концентрированной соляной кислоты до 1 мл достигают 15% первоначального его количества [4].

Соляная кислота разлагает гидратированные окислы легче, чем безводные. Поэтому нерастворимость некоторых окислов используют при минералогических разделениях и при анализе минералов для отделения различных примесей. С точки зрения аналитической химии, растворимость кварца, как и растворимость рутила TiO_2 и касситерита SnO_2 , ничтожно мала. Устойчивость касситерита к действию соляной кислоты используют для отделения этого минерала при полярографическом определении олова; предварительным разложением кислотой удаляют присутствующий галенит PbS . В некоторых пегматитах и в некоторых гидротермальных жилах встречается так называемый деревянистый касситерит — волокнистая форма касситерита, в котором содержится довольно много индия (до 1%); такой касситерит растворяется в минеральных кислотах¹.

Растворимость боксита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ зависит от его минералогического состава. При растворении минералов с высоким содержанием алюминия применяют соляную кислоту невыгодно из-за малой растворимости хлорида алюминия. Природный окисел алюминия (корунд Al_2O_3) соляной кислотой не разлагается; соляной кислотой не разлагаются также сложные силикаты типа шпинели (шпинель, хризоберилл BeAl_2O_4 , хромит FeCr_2O_4 и т. д.). Степень разложения уранинита (кубическая модификация U_3O_8) или натечных форм скрытокристаллической смолки (настурана) зависит от содержания урана (VI) и редкоземельных элементов. Минералы с высоким содержанием урана (IV) и тория разлагаются с трудом. Группа минералов — так называемых черней (продукты

¹ При анализе оловосодержащих руд следует учитывать возможность того, что часть двуокиси олова будет находиться в так называемой коломорфной форме, не обнаруживаемой под микроскопом и сравнительно хорошо растворимой в минеральных кислотах.

По данным Ю. Н. Книпович (1945 г.), при простом выпаривании с азотной кислотой без повторной просушки при достаточной температуре нельзя гарантировать полную выделения олова с нерастворимым остатком.

См. также Власова Г. М. «Методы анализа оловянных и сурьмяно-ртутных руд и продуктов их переработки», Ученые записки ЦНИИ Олова, № 1, Западно-Сибирское изд-во, Новосибирск, 1965. — *Прим. ред.*

изменения уранинита и настурана переменного состава) — с высоким кислотным индексом $UO > 2,70$ разлагается разбавленной соляной кислотой. Торизанит и ураноторизанит в такой кислоте нерастворимы. Если минералогический характер и химический состав урановых руд недостаточно хорошо известны, то разложение такого сырья одной лишь соляной кислотой может привести к значительным отрицательным ошибкам. Поэтому разложение такого вида сырья целесообразно проводить в присутствии окислителя ($KClO_3$, HNO_3 или H_2O_2); в специальных случаях, особенно при анализе танталонниобатов и циркониевых минералов, нерастворимый остаток разлагают далее сплавлением или обработкой фтористоводородной кислотой. Однако в большинстве случаев разложение соляной кислотой в присутствии окислителя проходит достаточно полно [5, 6].

Навеску пробы 0,1—1 г, обожженной при 400—500°, обрабатывают смесью 30—40 мл конц. HCl и 2—4 мл 30%-ной перекиси водорода при температуре, близкой к температуре кипения, добавляя кислоту, чтобы объем ее все время составлял 5—7 мл. После разбавления водой нерастворимый остаток отфильтровывают и в фильтрате определяют уран.

Природный сульфид свинца — галенит PbS или богатую сурьмой разность штейнманнит разлагают концентрированной соляной кислотой на холоду; при кипячении минерал полностью разлагается в течение 5—10 мин. После разбавления до приблизительно 6 н. HCl и охлаждения из раствора кристаллизуется игольчатый хлорид свинца. По сравнению с сульфатом хлорид свинца имеет малую адсорбционную способность. При определении следовых количеств висмута и таллия в галенитах применяют разложение соляной кислотой в присутствии окислителя для отделения основных количеств свинца [7]. Выделение хлорида свинца всегда неполное. Его растворимость заметно увеличивается вследствие образования хлоридных комплексов, поэтому свинец в рудах можно определять полярографически, используя в качестве фона 1—8 н. HCl .

Навеску руды 0,5—1 г кипятят в течение 10 мин с 25 мл соляной кислоты (1:1), прибавляют 5 г хлорида натрия и кипятят еще 5 мин. Раствор доводят в мерной колбе емкостью 100 мл до метки и определяют свинец полярографически.

Указанный метод был применен для определения свинца в рудах, содержащих барит¹. В 1—1,5 н. HCl растворимость хлорида свинца настолько мала, что результаты полярографического определения свинца при содержании его более 3% могут оказаться значительно заниженными. При добавлении хлорида натрия образуются хлоридные комплексы, и определение свинца можно проводить при содержании его до 10%.

Если при растворении галенита поддерживать концентрацию соляной кислоты не ниже 8 моль/л, то серебро переходит в раствор в виде комплексного иона $AgCl_2^-$ и кристаллический хлорид свинца (II), выпадающий при охлаждении раствора, адсорбирует большую часть ионов $AgCl_2^-$ [8]. Так как концентрированная соляная кислота разрушает аппаратуру, при определении серебра атомно-абсорбционным методом этот способ разложения не может быть использован. Форвард и сотр. [9] показали, что некоторые полиалкиламины дают стойкие растворимые комплексы с ионом свинца (II). Эти комплексы растворяют суспендированный в соляной кислоте хлорид серебра с образованием сложных соединений, устойчивых в кислой, нейтральной и щелочной средах. Упомянутый метод использован Гривсом [10] для определения серебра в свинцовых концентратах; он позволяет избежать применения смесей с высокой концентрацией HCl , разрушающих измерительную аппаратуру. 8 мл диэтилентриаминa оказывают эффективное действие на 1 г растворенного концентрата, конечное значение рН раствора после добавления амина равно 1.

Пирит в соляной кислоте, свободной от хлора, растворяется незначительно. Литературные данные относительно растворимости пирита разноречивы; этот минерал

¹ По данным Сочеванова В. Г. и Понемунской М. А. («Методы определения свинца в рудах», Госгеолиздат, М., 1952), ни соляная, ни азотная кислота не способны полностью извлечь свинец из руд, содержащих барит. Для большего извлечения свинца соляной кислотой разложение ведут в присутствии избытка хлористого бария. Ионы бария вытесняют ионы свинца, находящиеся в решетке сульфата бария. Присутствие бария в конечном растворе не мешает полярографическому определению свинца. — Прим. ред.

обычно загрязнен пирротином и пока еще не был достаточно тщательно минералогически проверен на чистоту. Файнберг указывает, что в 6н. HCl в присутствии 4% хлорида олова(II) разложение пирита не происходит: хлорид олова(II) мешает окислению сульфидной серы хлоридом железа или же кислородом воздуха. При детальном изучении указанного метода установлено [11], что некоторые пириты из области чешского массива в восстанавливающей среде частично разлагаются. Минералогически выделенный пирит из Хвалетика разлагается на 7%, пирит из Канки — на 4%, а пирит из Градиште и Кадина — даже более чем на 8%. В то же время пирротин из Литошиц при 10-кратном разведении солянокислого раствора количественно растворяется за 25 мин.

При кипячении с концентрированной соляной кислотой антимонит растворяется очень медленно и неполностью; тем не менее для полярографического определения свинца в сурьмяных концентратах рекомендуется смесь концентрированной соляной и винной кислот [12].

Из главных рудных минералов соляной кислотой разлагаются пирротин, сфалерит, его богатая железом разновидность марматит и сульфид марганца (алабандин). При определении сульфатной серы в рудах, содержащих значительное количество пирротина, при разложении соляной кислотой происходит частичное окисление сульфидной серы до сульфатной (приблизительно 12% общего количества пирротиновой серы). Хлорноватокислый калий в среде достаточно концентрированной HCl окисляет хлор-ионы до элементарного хлора, а иногда до окиси хлора, которая в момент выделения в основном реагирует с нерастворимыми сульфидами с образованием сульфатов. Реакция протекает с интенсивным выделением газов, окисление обычно проводят в конической колбе или в высоком стакане, покрытом часовым стеклом. Указанное окислительное разложение часто применяют при анализе сульфидных руд. Сульфиды и сульфосоли мышьяка и сурьмы легко разлагаются с выделением нелетучих хлоридов мышьяка и сурьмы. Успешно растворяются даже те мышьяковые руды, которые не разлагаются азотной кислотой, например скородит

$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Окисленные минералы сурьмы разлагаются с трудом.

Соляная кислота не разлагает молибденит MoS_2 или киноварь HgS , однако в присутствии хлоратов эти минералы полностью растворяются. Наряду с хлоратами для окисления применяют и хлорноватокислый натрий. Пириты и халькопириты полностью разлагаются в течение 15 мин, при этом сульфидная сера количественно окисляется до сульфатной [13].

Для определения цветных металлов в рудах с высоким содержанием сурьмы и мышьяка, как правило, выгодно предварительно выделить основную часть мышьяка и сурьмы непосредственно при растворении руды. Нелетучие хлориды пятиявалентных мышьяка и сурьмы при разложении HCl и KClO_3 можно восстановить, добавив аскорбиновую кислоту или гидразин, после чего раствор несколько раз выпаривают с соляной кислотой досуха. Одновременно с удалением хлоридов мышьяка (III) и сурьмы (III) происходит улетучивание хлоридов олова (IV) (из растворенного станнина), германия и оксидов хлоридов селена.

Потери селена при выпаривании на водяной бане 250 мл 0,2н. солянокислого раствора, содержащего изотоп Se^{75} , до объема 10 мл составляют 10%; при продолжительном нагревании на плитке при минимально необходимой температуре потери увеличиваются до 82% [14].

Мышьяк и сурьма удаляются из раствора неполностью, хлорид германия и хлор улетучиваются количественно. Для определения германия в минералах, растворимых в соляной кислоте, Сендел предложил производить разложение смесью равных частей соляной кислоты (1:1) и четыреххлористого углерода с применением обратного холодильника.

При разложении цинковых руд на песчаной бане опасен перегрев, так как при этом возможны потери цинка. Хлорид индия (III) также летуч в этих условиях; средние потери для 0,5 мг In^{3+} составляют 18,9%. Их можно полностью устранить, добавив 0,5 г хлорида калия; образующийся при разложении сфалерита ZnCl_2 оказывает аналогичное действие [15].

Из природных сульфатов промышленное значение имеет минерал барит BaSO_4 . В концентрированной соляной кислоте барит растворяется неполностью, и при разбавлении раствора снова выпадает. В 1 н. HCl барит растворим очень слабо. Если раствор содержит избыточное количество сульфат-ионов, растворимость сульфата бария снижается еще больше. Устойчивость барита к минеральным кислотам используют при его определении, особенно в смесях с сидеритом FeCO_3 и флюоритом CaF_2 . После разложения смеси минералов соляной, фтористоводородной или хлорной кислотой образовавшиеся продукты реакции обрабатывают разбавленной соляной кислотой. Сульфат бария в реакцию не вступает. Указанный метод удобно применять при анализе минеральных смесей; для весового определения сульфата бария он непригоден. Остаток, принимаемый за сульфат бария, всегда значительно загрязнен, и такое определение приводит к положительным ошибкам. Сульфат кальция в виде гипса растворим в 1 н. HCl при нагревании. Сульфат стронция (целестин) ближе по своим свойствам к сульфату бария. Нужно отметить, что бариты обычно содержат в кристаллической решетке ионы кальция и стронция (обычно более 5% сульфатов), которые нельзя выщелочить даже обработкой концентрированной соляной кислотой.

Флюорит CaF_2 под действием соляной кислоты частично разлагается. Разложение можно ускорить, добавляя хлорид железа (III) [16, 17]. Однако при разбавлении раствора снова осаждается малорастворимый фторид кальция. В минеральной кислоте фториды реагируют с борной кислотой или бурой с образованием летучего тетрафторида бора. Это часто применяют при определении кремневой кислоты в флюоритовых концентратах, обрабатывая их смесью соляной и борной кислот. Разложение производят в стеклянных тиглях; выделяющийся тетрафторид бора химическое стекло не разрушает [18, 19].

При весовом определении углекислоты в высокопроцентных флюоритах рекомендуется добавлять борную кислоту. Разложение ведут 6 н. HCl , содержащей в 100 мл 1 г борной кислоты [20].

По нашим данным, разложение флюоритов соляной и борной кислотой часто бывает неполным, особенно при анализе проб с высоким содержанием силикатов и кварца. Нерастворимый остаток, как правило, содержит неразложившийся флюорит.

Большинство борсодержащих руд легко разлагается соляной кислотой. Разложение проводят при нагревании, применяя обратный холодильник, чтобы предотвратить потерю борной кислоты. При осторожном и кратковременном нагревании под стеклом раствора бората в присутствии разбавленной минеральной кислоты потери борной кислоты не происходит. Для разложения борсодержащих руд обычно применяют кварцевую посуду, чтобы при анализе не загрязнить раствор бором, выщелачиваемым из стекла химической посуды. Количество выщелачиваемой из химического стекла борной кислоты может быть значительным, особенно при работе с щелочными растворами. Из обычных борных руд в соляной кислоте разлагаются (кроме боратов, растворимых в воде) борацит $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$, улексит $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Colemanит $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и кернит $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Навеску руды 1 г смачивают 50 мл воды, добавляют соляную кислоту (обычно для растворения бората достаточно 1,5 мл конц. HCl) и раствор кипятят с обратным холодильником до разложения пробы. Янковский и Янковская [21] рекомендуют для разложения борсодержащих руд 5%-ную HCl . Котонт $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_5$ и пайгент разлагают обработкой 6 н. HCl .

Микрокристаллический апатит $3\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$ является основным компонентом всех осадочных фосфатных руд. Наиболее крупные месторождения находятся в Тунисе, Марокко, Флориде и Кара-Тау. Содержание редкоземельных элементов и урана в них мало. Анионные соединения образуются за счет изоморфного замещения основного аниона на фторид, хлорид или гидроксил. При определении кремнезема применяют такое разложение, чтобы образующиеся фториды были бы связаны добавкой борной кислоты или хлоридом алюминия¹ [22].

¹ См также сб «Анализ минерального сырья», Госхимиздат, 1956, стр. 238. — *Прим. ред.*

Навеску фосфатной руды 0,1—0,2 г с содержанием SiO_2 не менее 100 мг кипятят 15 мин в платиновой чашке под тефлоновой крышкой с 35 мл конц. HCl в присутствии 25 мл 10%-ного раствора хлорида алюминия, затем добавляют 10 мл конц. HCl и осаждают кремневую кислоту, добавляя желатину.

При определении содержания фтора в шведских магнетитовых рудах с примесью апатита [23] разложение проводят соляной кислотой.

Навеску руды 0,2—1,0 г растворяют в 50 мл конц. HCl . Длительное нагревание пробы при температуре выше температуры кипения не допускается, так как при кипячении более 30 сек фтор удаляется в виде SiF_4 .

Уран, присутствующий в фосфатных рудах преимущественно как четырехвалентный, после окисления хлоратом калия в соляной кислоте переходит в ион уранила [24].

Фосфаты тория и редкоземельных элементов (монацит $(\text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4$, ксенотим YPO_4) под действием соляной кислоты разлагаются неполностью. При разбавлении раствора снова осаждаются малорастворимые фосфаты. Соляная кислота легко разлагает такие природные фосфаты, как, например, дестинезит $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и драгоценный алюмомедный фосфат бирюза $\text{CuO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Аналогичные фосфаты железа и марганца также легко разлагаются соляной кислотой. Двойные фосфаты уранила типа $\text{R}^{IV}[\text{UO}_2]_2[\text{PO}_4]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ разлагаются довольно разбавленной соляной кислотой. К фосфатам такого типа относятся соли двухвалентных щелочноземельных металлов: отунит $\text{Ca}[\text{UO}_2]_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ураноцирцит $\text{Ba}[\text{UO}_2]_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и селит $\text{Mg}[\text{UO}_2]_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. К этой группе минералов, называемых по минералогической терминологии урановыми слюдами, принадлежит и торбернит $\text{Cu}[\text{UO}_2]_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; он также легко разлагается в разбавленных минеральных кислотах.

На арсенаты соляная кислота действует так же, как и на фосфораты. Природный ферроарсенат (скородит $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и мышьякозая группа урановых слюд, например цейнерит $\text{Cu}[\text{UO}_2]_2[\text{AsO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ полностью растворяются в HCl . Их состав аналогичен составу фосфоритов.

При окислении арсенида кобальта и никеля в естественных условиях образуются легко растворимые вторичные арсениды аннабергит $\text{Ni}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, эритрин $\text{Co}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и др. Первичные минералы скуттерудит $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_3$, хлоантит, никелин NiS , саффлорит CoAs_2 и герсдорфит NiAsS в тех же условиях не разлагаются, однако добавка хлората калия ведет к быстрому разложению этих минералов; непосредственно после прибавления хлората обычно появляется сине-зеленая окраска хлоридного комплекса кобальта. Окислительная смесь также растворяет арсенит и сульфоарсенид железа (лоллингит, арсенопирит FeAsS).

При растворении ванадатов проявляется восстанавливающее действие соляной кислоты. При разложении минералов сначала образуется интенсивно окрашенный красно-коричневый раствор поливанадиевых кислот. В процессе последующего нагревания и выпаривания раствора происходит восстановление и образуются ионы ванадила VO^{2+} синего цвета; продуктом окисления является эквивалентное количество хлора. Имеющие промышленное значение карнотит $\text{K}_2[\text{UO}_2]_2[\text{VO}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и тюямунит $\text{Ca}[\text{UO}_2]_2[\text{VO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ растворимы в довольно разбавленной соляной кислоте на холоду. Ванадинит $3\text{Pb}_3[\text{VO}_4]_2 \cdot \text{PbCl}_2$, деклуазит $\text{PbZn}(\text{OH})\text{VO}_4$ и мотттрамит PbCuOHVO_4 также разлагаются минеральными кислотами.

Соляная кислота разлагает вольфраматы с образованием нерастворимой вольфрамовой кислоты. На холоду сначала образуется белый осадок α -кислоты ($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), которая при обычной температуре очень медленно, а при кипячении быстро переходит в желтую β -модификацию ортовольфрамовой кислоты ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). При разложении руд желтая модификация вольфрамовой кислоты, как правило, образуется сразу. Из растворов, содержащих щелочные соли (после сплавления), осаждение метавольфрамовой кислоты никогда не бывает полным, так как она частично растворима. Присутствие кремневой и фосфорной кислот не позволяет полностью осадить вольфрамовую кислоту минеральной кислотой. Предложено несколько способов разложения вольфрамовых руд с помощью различных минеральных

кислот или их смесей, однако чаще всего в этих целях используют концентрированные соляную и азотную кислоты. Растворение происходит в две стадии. Вначале руду обрабатывают концентрированной соляной кислотой. При этом катионные компоненты руды переходят в раствор в виде хлоридов; вольфрам же присутствует в форме оксихлоридов WO_2Cl_2 или соответствующих анионных хлоридных комплексов. Оксихлориды и хлоридные комплексы легко гидролизуются, если уменьшить концентрацию HCl разбавлением или выпариванием. При гидролизе вольфрамовая кислота выпадает в осадок и отлагается на частицах руды, препятствуя дальнейшему ее растворению, поэтому разложение вначале следует проводить при низкой температуре (примерно 60°). На второй стадии разложения соляную кислоту выпаривают и продолжают выделение желтой модификации вольфрамовой кислоты. Однако из-за образования хлоридных комплексов ее выделение никогда не бывает полным. Заканчивая выделение, к руде прибавляют концентрированную азотную кислоту, которая препятствует образованию коллоидной вольфрамовой кислоты и разрушает хлоридные комплексы. В оптимальных условиях незначительная часть вольфрамовой кислоты все же остается в растворе; ее осаждают, добавляя цинхонин. Выделенная таким способом вольфрамовая кислота обычно содержит остаток неразложившейся руды, состоящий главным образом из силикатов, оксидов ниобия и тантала и неразложившегося касситерита.

Навеску тонкоизмельченной руды 1 г растворяют в стакане емкостью 250 мл в 100 мл конц. HCl . Вначале руду смачивают примерно 5 мл кислоты, перемешивая смесь вращательными движениями, и только после этого приливают остальное количество кислоты. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают 4—5 час на водяной бане, помешивая палочкой и следя за тем, чтобы температура не превышала 60° . Стекло смывают несколькими миллилитрами воды и содержимое стакана упаривают до объема 10 мл. Прибавляют 10 мл конц. HNO_3 и снова выпаривают до объема 5 мл. Остаток выпаривают 50 мл горячей воды и растворенную вольфрамовую кислоту осаждают, добавляя 5 мл 5%-ного раствора цинхонина в 6 н. HCl . Осадок промывают и извлеченную вольфрамовую кислоту растворяют в растворе аммиака; содержание вольфрама определяют весовым методом.

Указанный метод нельзя применять для разделения вольфрама и молибдена. Основная часть молибденовой кислоты остается вместе с выделенной вольфрамовой кислотой. Как уже говорилось, вольфрамовую кислоту нельзя количественно выделить 6 н. HCl . С помощью изотопного контроля удалось показать, что вольфрамовая кислота из указанной среды осаждается в очень чистом виде [25].

Главными компонентами вольфрамовых руд бывают обычно шеелит $CaWO_4$ или вольфрамит $(Fe, Mn)WO_4$ и изоморфная смесь железосодержащего (ферберита) и марганецсодержащего (гюбнерита) вольфрамата. Шеелит и гюбнерит разлагаются довольно легко, ферберит — несколько труднее и труднее всего в тех же минералах разлагается вольфрамит; в этом случае рекомендуется измельчать руду особенно тонко (<300 меш) и проводить длительную обработку соляной кислотой. Разложение можно несколько ускорить, добавляя хлорат калия. Согласно данным Файнберга, шеелит растворяется в соляной кислоте (0,5—1,0 г руды и 10 мл конц. HCl) за 20—30 мин. Вольфрамит в этих условиях полностью разлагается только за 1,5 час. При фотометрическом определении малых количеств вольфрама рекомендуется проводить разложение тонкоизмельченного образца концентрированной соляной кислотой. Раствор выпаривают досуха и остаток обрабатывают небольшим количеством едкой щелочи. Вольфрам при этом переходит в раствор в виде щелочного вольфрамита, а сопутствующие элементы остаются в осадке в виде нерастворимых гидрооксидов. После центрифугирования осадка в растворе фотометрически определяют вольфрам (до 0,001% W).

Окисленные минералы молибдена, например повеллит $CaMoO_4$, растворимы в разбавленной соляной кислоте.

Большая часть силикатов соляной кислотой не разлагается. Их устойчивость по отношению к минеральным кислотам зависит главным образом от соотношения количеств кремневой кислоты и оснований. Характер металла также оказывает значительное влияние на их растворимость. Чем сильнее основность катиона и чем

меньше указанное соотношение, тем легче силикат растворяется.

Природные катиониты — цеолиты — полностью разлагаются под действием кислот. Укажем лишь такие типичные минералы этой группы, как натролит $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гейландит, хабазит, десмин $(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и лаumontит. При обработке силикатов минеральной кислотой образуется кремневая кислота, и так как она иногда выделяется в трудно фильтруемой форме, то Якоб рекомендует вести разложение таких минералов сплавлением. С нашей точки зрения, для определения кремневой кислоты в подобных минералах при ограниченном количестве отобранного минерала выгоднее вести разложение соляной или хлорной кислотой.

В бедных кремнеземом породах полевой шпат подвергается замещению его заместителями, так называемыми фоидами. К ним относят лейцит, нефелин $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и минералы группы содалита — содалит $3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{NaCl}$ и гаюин, которые под действием соляной кислоты полностью разлагаются.

Соляной кислотой разлагаются волластонит $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ и боросиликат датолит $\text{Ca}(\text{BOH})\text{SiO}_4$, а также пренит $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{OH}]_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ и анальцит $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Силикаты осадочных железных руд (хамосит и турингит) растворимы в концентрированной соляной кислоте.

Гранаты разбавленной соляной кислотой не разлагаются, андрадит $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$ разлагается лишь незначительно.

Силикаты, содержащие катион тяжелого металла, полностью разлагаются разбавленными минеральными кислотами. К ним относятся силикаты меди (хризокolla $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, диоптаз), цинка (виллемит Zn_2SiO_4 , гемиморфит $\text{Zn}_4[\text{OH}]_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и марганца (родонит $\text{Mn}_3\text{Si}_3\text{O}_9$). К группе силикатов редкоземельных элементов, растворимых в соляной кислоте, относятся ряд минералов, содержащих иттриевую или цериевую группу совместно с небольшим количеством тория. В первую группу входят ортит и церит, во вторую — гадолинит $(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{FeBe}_2\text{O}_2(\text{SiO}_4)_2$ и итриалит. В пегматитах в минеральной ассоциации совместно с бериллом, турмали-

ном, топазом и флюоритом встречаются легко растворимый силикат тория (торит) и его окрашенная в оранжевый цвет разность ортанжит. Этот минерал часто содержит примесь четырехвалентного урана и редкоземельных элементов. Для растворения торита, ураноторита и ортита достаточно их несколько раз выпарить с концентрированной соляной кислотой [26]. Литературные данные о растворимости водных никелемагниеиых силикатов противоречивы. Авторами книги установлено, что один из этих минералов — пимелит из Кремжа — очень легко разлагается при нагревании с концентрированной соляной кислотой на водяной бане. Кремневая кислота выделяется в чистой и хорошо фильтруемой форме.

Ввиду того что избыток щелочных солей часто бывает причиной серьезных ошибок анализа, ряд авторов предлагают вскрывать силикаты и труднорастворяемые минералы обработкой соляной кислотой под давлением. Такой способ впервые применил в конце прошлого столетия Янниш [27], он исследовал главным образом растворимость некоторых полевых шпатов. Разложение проводилось в специальном платиновом приспособлении, которое было вложено в запаянную стеклянную трубку; однако, как было установлено, платина подвергается коррозии, а силикат растворяется неполностью¹.

Для разложения боливийских оловянных руд, сложенных в основном касситеритом SnO_2 , также целесообразно проводить длительную обработку соляной кислотой очень тонкоизмельченного минерала под давлением [28].

Навеску руды 0,1 г нагревают с 1 мл конц. HCl 24 час при 250° в стеклянной запаянной трубке длиной 20 см внутренним диаметром 4—8 мм.

При изучении разложения других минералов 0,1 г пробы минерала обрабатывали в течение 48 час 1 мл

¹ В настоящее время ведутся исследования по замене платины различными фторопластами; так, ими футеруют небольшие стальные герметически закрывающиеся бомбочки, в которых выполняют разложение различных минералов кислотами под давлением. См., например, Ленц Я. «Разложение под давлением в аналитической химии», доклад на Семинаре о методах анализа силикатов, Смолянице, ЧССР, октябрь 1966. — *Прим. ред.*

концентрированной соляной кислоты. Полное разложение минерала происходит и у довольно устойчивых окислов металлов, таких, как шпинель и хромит, и у некоторых силикатов: кордиерита $(\text{Mg, Fe})_2\text{Al}_3\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$, силлиманита AlAlOSiO_4 , амфибола, мусковита $\text{KA}l_2[\text{OH}]_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ и клинохлора. Тальк $\text{Mg}_3[\text{OH}]_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$, титанит CaTiOSiO_4 и алмадин растворяются на 95%. Частично разлагаются берилл $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, топаз $\text{Al}_2(\text{F, OH})_2\text{SiO}_4$, ортоклаз, джумортьерит $6\text{Al}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_4 \cdot 2\text{Al}_2[\text{OH}]\text{BO}_4$ и самарскит. В ряде плагиоклазов, схематически обозначенных как $\text{Ab}_x\text{An}_{100-x}$, легко разлагаются правые, наиболее основные члены ряда. Анортит разлагается на 99%, бутовнит — на 95%, самый кислый член плагиоклазового ряда альбит почти совсем не разлагается. Разложение пород, проведенное тем же способом, было неполным. Риолит и андезит частично разлагаются при нагревании до 300°, в то же время боксит растворяется полностью. При разложении силикатов выделяется кремневая кислота, однако при этом частично разрушается стеклянная трубка. Так, под действием 5 мл концентрированной соляной кислоты при 300° за 24 час было выщелочено 1,8 мг SiO_2 . Поэтому разложение следует проводить в платиновой лодочке, запаянной в стеклянную ампулу. Воздух из системы должен быть полностью вытеснен инертным газом. Пуши и Маффей [29] провели полное разложение концентрированной соляной кислотой некоторых имеющих промышленное значение минералов, пород и руд. В приведенных условиях полностью разлагались каолины, глины, бокситы, хромиты и касситериты.

Приведенная указанными авторами методика разложения была применена для определения урана в песчанниках [30].

Растворение проводят в стеклянных ампулах с внутренним диаметром 12—15 мм и толщиной стенок 2—3 мм, их наполняют не более чем на $\frac{1}{3}$ объема. Ввиду возможности взрыва нагревание проводят в металлической гильзе¹. Обычно разложение ведут при 200°.

¹ Методика внесения пробы в стеклянную ампулу, ее запайки, а также описание устройства безопасной лабораторной установки для нагревания ампул до 250—300° приведены в приложении I. — *Прим. ред.*

однако температуру можно повысить и до 300° без разрушения ампулы. Если порода измельчена достаточно тонко (<200 меш), разложение проходит за 2 час.

Навеска хромовой руды 0,05 г (образец NBS 1030) полностью разлагается при нагревании с 1,5 мл конц. HCl за 17 час, если процесс разложения вести под давлением при температуре 425°; кремневая кислота переходит в коллоидное состояние. Хризоберилл в этих условиях не разлагается [31]. Корунд или гематит при нагревании навески 50—100 мг с 5 мл HCl (1:1) в запаянной стеклянной трубке при 230—250° растворяется за 24 час [32].

3. Разложение бромистоводородной кислотой HBr (мол. вес 80,92)

Бромистоводородная кислота является сильной кислотой, но она слабее соляной. На свету она сравнительно быстро разлагается и окрашивается выделяющимся бромом в желтый цвет. Ее соли — бромиды — по своим свойствам очень близки к хлоридам. Большинство бромидов очень хорошо растворимо в воде. Бромидные комплексы по типу и прочности образующихся соединений находятся между хлоридными и иодидными комплексами. Летучесть некоторых электронейтральных бромидов элементов групп IV—VI периодической системы (Sn , As , Sb , Se) используют для отделения этих элементов методом отгонки.

В ионообменной хроматографии бромидные комплексы до сих пор находят меньшее применение, чем хлоридные [33]. Различие констант устойчивости этих соединений используется в различных методах разделения на анионитах и в селективном элюировании металлов, поглощенных катионитами [33, 34].

Вада и Иши [35, 36], Бок и др. [37, 38] изучали разделение экстракционным методом многих металлов из водных растворов, содержащих бромистоводородную кислоту.

Бромистоводородная кислота нашла применение при определении следов элементов в минералах, содержащих в качестве главных элементов мышьяк, сурьму и олово (арсенопирит FeAsS , антимонит Sb_2S_3 , станий $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, растворимая форма касситерита, реалгар AsS , теллингит, арсениды кобальта и никеля и др.). Бромиды As^V и Sb^V можно легко отделить от летучих

хлоридов выпариванием реакционной смеси с хлорной кислотой. Бромид олова отгоняется из фосфорнокислой среды. Такой же способ разложения используют для всех руд свинца, содержащих мышьяк, сурьму и олово [38, 39].

Навеску пробы 0,5—1,0 г растворяют при осторожном нагревании в 15 мл 72%-ной хлорной кислоты¹, после охлаждения приливают 20 мл 48%-ной HBr и раствор нагревают до выделения густых белых паров хлорной кислоты. После охлаждения снова дымят с 20 мл конц. HBr, после чего раствор кипятят 2 мин, чтобы вытеснить присутствующие бромиды, разбавляют 50 мл воды и снова нагревают до кипения.

Касситерит разлагается концентрированной бромистоводородной кислотой лишь незначительно; при определении индия для разложения минерала необходимо применять сплавление с перекисью натрия. Сплав выщелачивают водой и образующиеся гидроокиси растворяют в концентрированной бромистоводородной кислоте. Выпариванием досуха удаляют незначительное количество ионов олова, адсорбированных на осадке гидроокисей.

При выпаривании на песчаной бане растворов, содержащих индий (III) и бромистоводородную кислоту, возможны потери бромидов индия. Добавление 0,5 г щелочного хлорида препятствует полному улетучиванию олова, поэтому разделение олова и индия в этих условиях неполное [15, 40].

Растворение окисленных марганцевых руд в бромистоводородной кислоте сопровождается выделением брома [41], который окисляет следы таллия (I) до таллия (III). Бромидный комплекс таллия (I) экстрагирует эфиром в виде оксониевой соли.

Бромистоводородная кислота является исключительным растворителем магнетита FeFe_2O_4 [42] и ряда других окисленных минералов. В присутствии окислителя легко разлагаются и урановые руды. При объемном определении общего железа такой метод разложения, однако, непригоден, так как при титровании перманганатом калия

¹ Во избежание взрыва к пробам, содержащим органические вещества или сульфиды, необходимо вместе с HClO_4 добавлять HNO_3 . Подробную методику см. в приложении II. — *Прим. ред.*

или бихроматом калия происходит окисление бромид-ионов.

При окислении бромистого водорода выделяется элементарный бром, который является окисляющим растворителем для всех сульфидов, сульфоарсенидов и арсенидов. Анионные компоненты минералов окисляются до максимально возможной валентности. Реакционную смесь обычно получают смешением бромистоводородной и азотной кислот или растворением брома в соляной кислоте. Для определения меди, таллия и висмута оправдал себя такой метод разложения:

Навеску пробы 0,3—0,5 г растворяют на холоду в 20 мл смеси концентрированных бромистоводородной и азотной кислот (3:1). По окончании бурной реакции раствор нагревают, прибавляют 10 мл концентрированной хлорной кислоты и выпаривают до появления белых паров. Если окисление серы прошло не количественно и свободный бром улетучивается, то необходимо прибавить новую порцию бромистоводородной кислоты.

Прямое окисление бромом сульфидной серы до сульфатной протекает лучше на холоду; обычно реакционную смесь оставляют на ночь.

В качестве окислительных реагентов рекомендуются такие смеси: на 0,5 г пирита расходуется 10 мл конц. HNO_3 и 1 мл HBr ; на 1—20 г арсенопирита — 10—50 мл раствора 7 г KBr и 50 мл HBr в 450 мл воды. В таких растворителях легко разлагаются также мышьяковые и сурьмяные руды. Эти методы разложения обычно не применяют для определения основных компонентов, их целесообразно использовать при определении следов таких металлов, как Bi , Ga , Tl и т. д.

Окисление сульфидов до сульфатов происходит количественно в неводных растворителях, содержащих бром [43], в частности так реагирует бром в метаноле [44]. Сульфиды железа растворяются неполностью, пирротин на холоду окисляется в 10%-ном растворе брома в метаноле. Такое разложение используют при определении различных форм окисления железа в рудах с высоким содержанием серы. Растворение руды в соляной кислоте при определении закисного железа приемлемых результатов не дает. Магнетит не разлагается даже частично при часовом кипячении со 100 мл 5%-ного брома

в метаноле. Металлическое железо полностью переходит в раствор, и его можно надежно определить в присутствии магнетита [45].

Навеску пробы 0,2—0,5 г (150 меш) смешивают на холоду с 20 мл метанола и 2 мл брома. Смесь фильтруют через тигель Гуча с асбестовой пластинкой и промывают метанолом и водой. В неразложившейся части пробы определяют содержание двухвалентного и трехвалентного железа.

4. Разложение иодистоводородной кислотой HI (мол. вес 127,93)

Иодистоводородная кислота значительно менее стойка по сравнению с соляной и бромистоводородной кислотами и наиболее легко окисляется. Она окисляется даже кислородом воздуха, поэтому концентрированные растворы иодистого водорода на воздухе бурют; свет ускоряет этот процесс. Раствор окрашивается из-за образования комплексного аниона I_3^- .

Свойства солей иодистоводородной кислоты — иодидов аналогичны свойствам хлоридов и бромидов; большинство их растворимо в воде. Иодид-анион проявляет значительное сродство к катионам тяжелых металлов, с большинством которых, например с Ag, Hg, Pb, Bi, он образует необыкновенно прочные комплексы. Прочность иодидных комплексов пропорциональна величине ионного радиуса центрального иона. Ионнообменные свойства иодидных комплексов ряда металлов были исследованы на анионитах и катионитах, например при селективном разделении Cd и Zn [46, 47].

Смесь сульфатных и иодидных комплексов можно использовать для разделения металлов, даже если их концентрации сильно разнятся [48—50].

Простые и смешанные иодидные комплексы ряда металлов удобно применять при различных экстракционных разделениях.

Применение иодистоводородной кислоты ограничено такими типами разложения, при которых проявляются ее восстановительные свойства. Для определения сульфидной серы в галените PbS и сфалерите ZnS [51] 0,1—1,0 г минерала растворяют в 5—10 мл смеси HI+HCl.

50%-ный раствор KI смешивают с равным объемом конц. HCl и прибавляют несколько кристаллов NaH_2PO_4 для восстановления выделяющегося иода. Разложение проводят в закрытом сосуде в токе водорода, реакционную смесь прибавляют из делительной воронки. Выделяющийся сероводород поглощают суспензией $Cd(OH)_2$ и определяют подометрически.

Реакция с пиритом FeS_2 и халькопиритом $CuFeS_2$ идет медленно, сульфаты не восстанавливаются. При прибавлении к реакционной смеси металлической ртути различаются пирит, халькопирит, антимонит Sb_2S_3 , реальгар AsS и аурипигмент As_2S_3 [52]. Концентрацию иодистоводородной кислоты при этом необходимо повысить до 54—56%. Для 50—100 мг минерала достаточно 5 мл HI (уд. вес 1,7) и одной капли ртути. Влияние ртути объясняется скорее электрохимическими процессами, чем химической реакцией. Порошкообразное железо, свинец, олово, медь и серебро действуют аналогично. В отсутствие ртути растворение протекает неполностью: под действием только одной иодистоводородной кислоты в виде H_2S выделяется лишь 14% общего количества серы.

Иодистоводородная кислота восстанавливает природные сульфаты щелочноземельных элементов; смесь HI и H_3PO_4 используется при определении серы в баритах [53].

Навеску барита 0,1 г разлагают в токе азота 25 мл смеси, приготовленной из 100 мл HI (уд. вес 1,7) и 25 мл 50%-ной H_3PO_4 . Раствор нагревают 1,5 час и образовавшийся H_2S поглощают раствором ацетата кадмия.

Механизм реакции разложения барита в присутствии SiO_2 смесью фтористоводородной, иодистоводородной и шавелевой кислот достаточно сложен [54]. Сульфат бария сначала переходит во фторосиликат, а затем — под действием шавелевой кислоты в оксалат. Освобождающаяся серная кислота восстанавливается иодистоводородной кислотой до сероводорода, а оксалат бария переходит при прокаливании в окись бария. Сульфат бария полностью разлагается в течение 48 час при нагревании до 300° 0,1 г минерала с 1 мл 56%-ной иодистоводородной кислоты в запаянной трубке.

В таких же условиях полностью разлагаются силлиманит Al_2SiO_5 и анортит. Ортоклаз, андезин и олигоклаз не разлагаются. Приведенный метод разложения менее действенный, чем разложение соляной кислотой, проведенное в тех же условиях [28].

Иодистоводородная кислота восстанавливает окисленные марганцовые руды с выделением иода, который определяют титрованием тиосульфатом; ионы железа связывают, добавляя фосфаты и фосфорную кислоту [55].

5. Разложение фтористоводородной кислотой HF (мол. вес 20,01)

В отличие от остальных галогеноводородных кислот фтористоводородная кислота сравнительно слабо диссоциирует. В 1 н. растворе фтористоводородной кислоты концентрация ионов HF_2^- и F^- составляет соответственно 10 и 1%. Поскольку фтористоводородная кислота одноосновная, она образует один ряд солей; кислые фториды рассматривают как координационные соединения, в которых водород является центральным атомом комплекса.)

Анионы фтора большей частью образуют комплексы средней прочности, проявляя, однако, к некоторым ионам повышенное сродство. Характерны фторидные комплексы бериллия (тип BeF_4^{2-}), бора (тип BF_4^-), скандия, алюминия, железа и некоторых других переходных металлов, образующих в присутствии избытка фторид-ионов комплексы типа $M^{III}F_6^{3-}$.

В ионообменной хроматографии фторидные комплексы применяют главным образом при разделении ниобия и тантала, титана и циркония.)

Способность элементов образовывать фторидные комплексы используется также при разделении экстракционными методами некоторых из них, например As^{III} , As^V , Sb^{III} , Ge^{IV} , V^{III} , V^V , W^{VI} , Mo^{VI} , Se^{IV} , Te^{IV} , P^V и Ta^V .

Фтористоводородную кислоту удобно хранить в посуде из полиэтилена, который не разрушается 40%-ной HF даже при 100°. Совершенно исключительной устой-

чивостью в широком интервале температур против разрушающего действия реагентов обладает политетрафторэтилен¹ (тефлон, флон), с ним можно работать при температурах до 250°. Прочность тефлона снижается начиная с 320°, а полная деполимеризация наступает при 400—450°. Этот материал очень выгодно применять при работе с фтористоводородной кислотой, которая его не разрушает. Приблизительно такую же химическую устойчивость имеет политрифторэтилен (Кель-Ф, хостафлон); он легче поддается механической обработке. Золото, родий, иридий, палладий и платина устойчивы по отношению к 40%-ной фтористоводородной кислоте при температурах ниже температуры ее кипения.

Фтористоводородная кислота в отличие от других минеральных кислот при разложении минерального сырья действует совершенно иначе. Она реагирует с кремнием, кремнеземом и с силикатами с образованием очень неустойчивого, летучего фторида кремния SiF_4 , который улетучивается при нагревании и таким образом может быть отделен.

Неудобством разложения с фтористоводородной кислотой является легкое образование прочных фторидных комплексов. Их можно разрушить, отгоняя HF выпариванием с нелетучей минеральной кислотой. Полное удаление фторидов проходит очень медленно и достигается лишь при многократном повторении дымления. Присутствие фторидов даже в малых количествах мешает проведению дальнейших аналитических операций, например фотометрическому определению титана и циркония; неполное выделение гидроокиси алюминия при осаждении аммиаком является причиной отрицательных ошибок при комплексометрическом определении щелочно-земельных элементов и т. д.

Ввиду того что фториды некоторых элементов, главным образом элементов группы IV периодической системы (например, Sn, Ti, Zr, Ge), летучи, разложение проб необходимо проводить в присутствии серной кислоты [56]; однако это не подтверждается новейшими

¹ По принятой в СССР терминологии — фторопласт-4. — Прил. перес.

исследованиями, особенно исследованиями циркония. Потери металлов после разложения минерала фтористоводородной кислотой, вероятно, объясняются маскирующим влиянием, оказываемым остающимися фторид-ионами. Согласно существующему мнению, в результате добавления минеральной кислоты не происходит гидролиза фторида кремния, образующаяся вода связывается и равновесие реакций сдвигается в сторону полного разложения горной породы. Антвейлер [57] показал, что реакция силикатов с фтористоводородной кислотой тормозится в присутствии минеральной кислоты.

4 г обломков диабазы полностью разлагаются 75 мл 50%-ной фтористоводородной кислоты за 6 час; при обработке смесью фтористоводородной и азотной кислот эта же порода не разлагается даже по истечении 4 дней.

Лангмюр [58] изучил скорость разложения кварца, эпидота и ставролита во фтористоводородной кислоте и ее смесях с соляной, серной и хлорной кислотами. Добавление крепкой кислоты значительно снижает скорость растворения эпидота и кварца (20-минутное нагревание при 90°).

При анализе силикатов, в основном при определении кремнезема в кварце и в стекольных песках, и определении щелочных металлов, закиси железа и следов элементов для разложения применяют смесь фтористоводородной и минеральной кислот. Щелочные металлы в настоящее время обычно определяют методом пламенной фотометрии непосредственно после растворения силикатов. При этом полное разложение является необходимым условием для получения правильных результатов. Некоторые порообразующие минералы при растворении в смеси фтористоводородной кислоты с серной, азотной или хлорной кислотой проявляют значительную стойкость даже при длительном воздействии реагентов. К таким минералам из класса силикатов относятся циркон $ZrSiO_4$, топаз $Al_2(F, OH)_2SiO_4$, ставролит $2Al_2OSiO_4 \cdot Fe(OH)_2$, силлиманит $AlAlOSiO_4$, андалузит $AlO \cdot AlSiO_4$, дистен Al_2OSiO_4 , некоторые разновидности турмалина и аксинит $Ca_2(Fe, Mn)Al_2B(OH)Si_4O_{15}$. Эти минералы обычно содержат мало щелочных металлов, поэтому ошибки в

их определении устраняют при анализе выделенных мономинеральных фракций. При анализе таким методом турмалинодержавных гранитов возможны значительные отрицательные ошибки, поскольку в турмалине содержится до 2% Na_2O , 2% Li_2O и 0,2% K_2O ; поэтому в этом случае лучше проводить разложение по методу Смита [59].

Разложение мусковита $KAl_2[OH]_2AlSi_3O_{10}$, омфакита, берилла $Al_2B_3[Si_6O_{18}]$ и кварца происходит медленно. Из аксессуарных минералов фтористоводородной кислотой не разлагаются шпинель, хризоберилл $BeAl_2O_4$, рутил TiO_2 , графит и касситерит SnO_2 . Пирит FeS_2 растворяется только в присутствии окислителей — азотной и хлорной кислот; в смеси фтористоводородной и серной кислот он разлагается лишь незначительно. В то же время ильменит $FeTiO_3$ разлагается при выпаривании до паров серной кислоты [60]. Разложение силикатов смесью фтористоводородной и хлорной кислот с применением радиоактивных индикаторов показало, что потери рубидия и цезия [61] составляют 1,1—1,4%, а при разложении в закрытых тиглях — лишь 0,2—0,3%. Следовательно, потери в этом случае меньше, чем при спекании по методу Смита; так, например, при спекании со смесью карбоната кальция и хлорида аммония потери рубидия составляют 1,3—1,4%, цезия — 3,1—3,4%.

Изучено поведение 23 основных порообразующих минералов [58] при разложении смесью фтористоводородной и хлорной кислот (1:1). Разложение проводилось при 95° с периодическим перемешиванием. В результате 20-минутной обработки указанной смесью кварц, энстатит, антофиллит, берилл, кианит, топаз, андрадит, эпидот, магнетит, пириты, халькопирит и пирротин разлагаются лишь частично. По истечении 40 мин кварц, энстатит, антофиллит, андрадит, эпидот и магнетит растворились полностью. Скорость разложения кварца и эпидота при уменьшении степени измельчения проб до 70—240 меш увеличивается, в случае ставролита наблюдается обратное.

К 1 г пробы (300 меш) приливают 10 мл 40%-ной HF и 1 мл 70%-ной $HClO_4$. Смесь нагревают в платиновой чашке до почти прозрачного раствора, затем температуру повышают и раствор нагревают до выделения густых паров хлорной кислоты. После

добавления 5 мл HF и 1 мл HClO_4 все операции повторяют. К остатку в чашке добавляют 5 мл насыщенного раствора H_2BO_3 и 1 мл 70%-ной HClO_4 , выпаривают почти досуха, не доводя, однако, до разложения хлоратов¹, к остатку прибавляют 100—200 мл воды и нагревают на водяной бане. После добавления 10 мл конц. HCl раствор оставляют в теплом месте до полного растворения остатка.

Выпаривая раствор пробы после разложения с небольшим количеством борной кислоты при определении щелочных металлов, можно избежать положительной ошибки, которая возможна из-за разрушения поверхности применяемой при определении стеклянной посуды.

Для вытеснения фторидов применяют также щавелевую кислоту. Она нелетуча, и избыток ее легко разрушается при нагревании; оксалаты при этом переходят в карбонаты. Разложение с применением щавелевой кислоты удобно при точном определении калия в слюдах для геохронологических целей [62].

К 0,5 г слюды в платиновой чашке добавляют 10 мл 40%-ной HF и 25—30 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты. После выпаривания на водяной бане чашку переносят на песчаную баню и нагревают до плавления и начала разложения щавелевой кислоты. При 250° щавелевая кислота разлагается полностью. К остатку прибавляют несколько миллилитров кипящей воды, 2—3 мл конц. HNO_3 и 6—8 мл 70%-ной HClO_4 и нагревают на песчаной бане до образования влажных солей. Перхлораты растворяют при кипячении с 40 мл горячей воды и нерастворимый остаток отфильтровывают.

Если фториды удалены неполностью, то образующиеся анионные комплексы FeF_6^{3-} и AlF_6^{3-} захватывают ионы калия, вызывая тем самым отрицательную ошибку при его пламеннофотометрическом определении. Наш опыт подтверждает предположение об образовании таких нерастворимых солей калия. Потери зависят главным образом от того, применяют ли для разложения смесь азотной и фтористоводородной кислот. У мусковита $\text{KAl}_2[\text{OH}]_2\text{AlSi}_2\text{O}_{10}$ с содержанием K_2O 10,8% было найдено его только 7,8%. Небольшая часть пробы осталась неразложившейся, и она оказалась богаче калием, чем исходный минерал. После стояния пробы в течение

14 дней в полиэтиленовом сосуде нерастворимый остаток растворился и содержание K_2O составило 10,5%. При анализе проб эклогита найдено 1,40 и 2,70% Na_2O , а при разложении смесью фтористоводородной и хлорной кислоты или серной кислотой — 3,02 и 3,5%. Отрицательные ошибки анализа объясняются в основном неполным разложением омфациита.

Выделить фториды и вскрыть фторсодержащие силикаты можно, обрабатывая сухой остаток образца гидроокисью кальция. Вместе с гидроокисью выделяется нерастворимый фторид кальция, а ионы щелочных металлов переходят в раствор.

Навеску силиката 0,5 г нагревают в платиновой чашке с 5—8 мл 40%-ной HF на водяной бане, выпаривают досуха и после прибавления новой порции HF операцию повторяют. К сухому остатку прибавляют 30—40 мл кипящей воды, 3 капли раствора фенолфталеина и свежепрокаленную CaO до появления розовой окраски и затем еще 0,4—0,5 г CaO . Суспензию нагревают на водяной бане 2 час при постоянном помешивании. После прибавления бумажной массы раствор отфильтровывают и остаток на фильтре промывают разбавленным раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Образующиеся при разложении фтористоводородной и серной кислотами сульфаты железа, алюминия и титана можно перевести нагреванием при 650° в нерастворимый остаток. Соли щелочных металлов легко извлекаются из остатка водой [63—65]. Прокаливание сульфатов следует проводить в окислительных условиях, иначе возможны потери калия. При детальном изучении было установлено [66], что из смеси прокаленных окислов, содержащих алюминий, ионы лития количественно не извлекаются.

При геохимических исследованиях этот метод выделения щелочных металлов был изучен более детально. Если минерал (слюда, полевой шпат) содержит менее 60 мг магния, то при разложении добавляют сульфат магния. После термического разложения сульфатов железа и алюминия небольшое количество калия остается адсорбированным на образующихся окислах, и его нельзя извлечь водой. Сульфат магния также частично разлагается до окиси, однако основное количество магния переходит в водную вытяжку. При добавлении магния

¹ В пробе не должно содержаться органических веществ или сульфидов. О работе с HClO_4 см. в приложении II. — *Прим. ред.*

адсорбция ионов калия окисью алюминия уменьшаются; рН водной вытяжки поддерживают в интервале от 3,2 до 5,4. Содержание растворенных трехвалентных металлов составляет 0,4—4 мг на 0,5 г минерала [69].

Перхлораты железа, алюминия и магния также разлагаются при 500—550° с образованием окислов. Перхлораты кальция и щелочных металлов восстанавливаются до хлоридов, которые извлекаются водой или 2 н. HCl [70]; при этом в раствор переходит небольшая часть Fe^{III} и Al^{III}. Разложение указанным способом применяется не только при определении щелочных металлов, например в микроклине, снените и гнейсах, но и при определении стронция в силикатах [71]. В качестве быстрого метода определения щелочных металлов в полево шпате, лепидолите и стекольных песках предложено разложение смесью соляной и фтористоводородной кислот при интенсивном перемешивании электромагнитной мешалкой [72].

Эта смесь кислот используется также для определения в горных породах следов иона аммония, поскольку применение плавней связано с работой при более высокой температуре и, следовательно, с изменением состава анализируемого материала [73]. Для трудноразлагаемых минералов, таких, как турмалин, обработки фтористоводородной кислотой совершенно недостаточно. Ито [74] предложил растворять стойкие силикаты и некоторые минералы смесью серной и фтористоводородной кислот в герметизированной системе под давлением. Разложение проводят в пробирке из тефлона, вложенной в стальную бомбу.

К 0,3 г пробы, помещенной в пробирку из тефлона, прибавляют 5 мл H₂SO₄ (1:1) и 5 мл HF. Содержимое пробирки перемешивают, пробирку вкладывают в стальную бомбу и нагревают в печи при 240° в течение 3—4 час. После охлаждения реакционную смесь переносят в платиновую чашку и нагревают с серной кислотой, чтобы удалить фториды.

Разложение указанным методом исключительно эффективно. Турмалин и аксинит



полностью разлагаются за 2—3 час. Хризоберилл BeAl₂O₄ и корнерупин MgAl₂SiO₆ в этих условиях также разлагаются. Длительность нагревания реакционной смеси зависит от характера разлагаемого минерала. Ильменит FeTiO₃ и хромит FeCr₂O₄ разлагаются за 6 час, магнетит FeFe₂O₄ — за 4 час, танталит и колумбит — за 8 час, рутил TiO₂ — за 16 час и бадделит ZrO₂ — за 12 час. Пирит FeS₂ разлагается неполностью, между тем циркон разлагается за 10 час. Разложенные пробы можно использовать для определения закисного железа во всех указанных трудновскрываемых минералах. Тефлон при проведении разложения разрушается мало.

В последние годы широко изучалось разложение породообразующих минералов в изолированной системе под давлением при повышенной температуре [75, 76]. Работа Ито [74] изучалась другими авторами [58, 77, 78, 31]. В результате было установлено, что после нагревания в течение часа со смесью фтористоводородной и хлорной кислот (1:1) берилл, кианит, ставролит, халькопирит, пирит и пирротин растворяются полностью; только топаз в этих условиях разлагается частично [58].

В металлическом автоклаве с вкладышем из тефлона разложение под давлением можно проводить при температурах не выше 250°, так как при более высоких температурах тефлон разрушается. Это ограничение является в некоторых случаях причиной неполного разложения и приводит к увеличению продолжительности процесса. При выпаривании с серной кислотой при температуре выше 300° образуются токсические газообразные продукты; для работы в таких условиях предложен автоклав из никромового сплава, футерованный внутри платиновой фольгой [78, 31]. Используя этот автоклав, можно повысить температуру реакции до 500°; за 18—20 час в 1—1,5 мл фтористоводородной кислоты растворяется 20 мг циркона или 100 г фенакита с образованием прозрачного раствора. Кристаллическая решетка граната, сапфирина, кианита, хризоберилла, берилла и ставролита полностью разрушается. Образующиеся при разложении хризоберилла нерастворимые продукты реакции, идентифицированные рентгеноструктурным

анализом как фториды, аналогичны по структуре AlF_3 или $(\text{H}_2\text{O})\text{AlF}_4$. Они легко растворяются в 25%-ном растворе AlCl_3 [58, 31]. В осадке, образующемся после разложения оливина, олигоклаза и лабрадорита в смеси фтористоводородной и хлорной кислот, спектральным анализом кремний не обнаружен [79, 80]. Осадки, полученные после разложения фтористоводородной кислотой в смеси с другими кислотами, практически одинаковы по составу: некоторые из них содержат Fe^{2+} , что может быть причиной ошибок при его определении. Изучен состав продукта, полученного после разложения 2 г гранита стандартного образца диабаза W-1; как было найдено, в состав его входят CaF_2 , $\text{MgAlF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAlF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}}) \cdot \text{F}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

В указанных условиях потерь кремневой кислоты (ее определяли спектрофотометрически) не наблюдалось. Фторид-ионы, влияющие на конечное спектрофотометрическое определение, маскировали, добавляя соли алюминия [58, 31, 79—81]. Для установления причин сохранения SiO_2 в растворе после растворения кремния или силиката во фтористоводородной кислоте было проведено изучение тройной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{HF}-\text{H}_2\text{SiF}_6$ [82]. Из полученных данных следует, что вблизи температуры кипения фтористоводородной кислоты жидкая трехкомпонентная система находится в равновесии с газообразной фазой, в которой концентрация фтористоводородной кислоты значительно меньше, чем в жидкой. Согласно Лангмюру [80], это положение является теоретическим условием для спектрофотометрического определения кремневой кислоты после разложения минералов фтористоводородной кислотой. Под влиянием алюминиевых солей кремневофтористоводородная кислота разлагается, образуя мономер кремневой кислоты и фтороалюминат.

Для успешного определения закисного железа, кроме полного растворения пробы, необходимо сохранение степени окисления анализируемого компонента. Разложение в этом случае ведут в токе инертного газа; при быстром растворении образующиеся при нагревании водяные пары препятствуют доступу кислорода к пробе. Для разложения минерала его обычно кипятят со сме-

сью фтористоводородной и серной кислот; при длительном нагревании концентрация серной кислоты повышается, что способствует окислению Fe^{2+} . Некоторые силикаты растворяются с большим трудом, если температуру реакционной смеси нельзя повысить настолько, чтобы образовались пары серной кислоты. Оправдал себя также метод разложения под слоем толуола [83]. Характер разложения граната зависит от его химического состава; образец граната состава $(\text{Fe}, \text{Ca})_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ не разлагается при 6-часовом нагревании, в то время как гранат состава $(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ легко растворяется. Результаты определения FeO в ставролите и гранате могут быть искажены из-за его окисления во время растирания образца. Биотит, обычный амфибол, серпентин и слюда легко растворимы. Флогопит



рекомендуется тонко растирать. Глаукофаны ведут себя различно: некоторые разлагаются мгновенно, другие — лишь через 6 час; скаун также реагирует очень медленно. В зависимости от содержания в пробе магнетита к реакционной смеси следует добавить определенное количество соляной кислоты. Пирит разлагается лишь незначительно; его растворимость повышается с увеличением содержания ионов Fe^{3+} в растворе. Шпинель, хромит и хризоберилл не разлагаются.

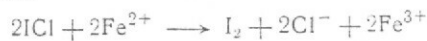
Ввиду возможности окисления FeO при растворении разложение с фтористоводородной кислотой проводят в присутствии определенных количеств окислителей, главным образом ванадата, бихромата или перманганата [84—86], по расходу которых рассчитывают содержание закисного железа.

К 0,5 г навески породы и 0,1000 г NH_4VO_3 в полиэтиленовой или платиновой посуде приливают 10 мл 40%-ной HF и оставляют раствор стоять на ночь. После добавления 30 мл 10 н. H_2SO_4 породу переносят в стакан, смывая ее 250 мл насыщенного раствора борной кислоты. Перемешивают до растворения солей и косвенным путем, оттитровывая избыток ванадата, определяют содержание закисного железа.

Этот метод применяют для разложения гранита, гнейса, амфибола, оливин-долерита, лампрофира и

диорита. Однако в некоторых случаях результаты бывают несколько искаженными, так как в окислительной среде происходит разложение не только пирита, но и присутствующих органических примесей.

Для окисления и определения закисного железа проводят обработку хлоридом иода на холоду в среде соляной и фтористоводородной кислот [87]. Реакция происходит по схеме



Выделившийся иод титруют иодатом калия. Метод пригоден для точного определения закиси железа в минералах, которые разлагаются в указанной смеси кислот. Растворение вулканического стекла проходит за 30—60 сек, плагиоклаза — за 1—2 мин. Для определения закиси железа в осадочных породах в присутствии органических веществ применяют несколько видоизмененный метод [88].

Навеску пробы 1 г разлагают в платиновой чашке избытком 0,4 М раствора ICl в концентрированной соляной кислоте, добавляют такое количество соляной кислоты, чтобы общий объем составил 20 мл, перемешивают, приливают 10 мл 40%-ной HF и оставляют стоять, изредка помешивая. При медленном разложении платиновую чашку закрывают крышкой. Определение FeO проводят титрованием выделившегося иода 0,025 н. раствором KIO_3 в присутствии четыреххлористого углерода.

Иодат реагирует с Fe^{2+} во фтористоводородной кислоте до образования иода, который легко удалить кипячением. Избыток иодата определяют титрованием тиосульфатом. Породы, в частности G-I, W-I, разлагают кипячением в колбе из стекла пирекс в течение 20 мин [89].

При разложении пород, содержащих Fe^{2+} , образуется фтороферрат (II), который легко окисляется кислородом воздуха. Если реакцию вести в присутствии ионов серебра [90], то серебро восстанавливается до металлического по реакции $\text{FeF}_6^{4-} + \text{Ag}^+ \longrightarrow \text{FeF}_6^{3-} + \text{Ag}$. Избыток ионов серебра (а по нему и количество FeO) определяют в силикате титрованием бромидом. Метод пригоден для определения FeO в осадочных породах,

содержащих битум, небольшие количества пирита (до 10%), пирротина (до 5%), халькопирита и сфалерита (менее 2%).

К навеске пробы в сосуде из тефлона добавляют 15—20 мл 40%-ной HF и 10 мл 0,2 н. AgClO_4 , реакционную смесь перемешивают и оставляют на ночь, затем нагревают 1 час на кипящей водяной бане до полного разложения пробы, разбавляют водой до 100 мл и потенциометрическим титрованием 0,1 н. KBr определяют избыток ионов серебра.

Разложение силикатов фтористоводородной кислотой является основным методом определения следов тех элементов, которые находятся в породе в виде изоморфной примеси и не могут быть извлечены другой минеральной кислотой, как, например, свинец в полево шпате, цинк в пироксенах и т. д. Чтобы предотвратить загрязнение образца при его механической подготовке к анализу, Антвейлер [57] применил разложение обломков пород. Реакция тонкоизмельченных силикатов со фтористоводородной кислотой обычно протекает очень бурно, но ее тормозит присутствие воды или минеральной кислоты. Растворение обломков можно провести без особого труда.

Навеску обломков породы разлагают 40%-ной HF (10—15 мл на 1 г образца). Сосуд накрывают крышкой и оставляют на 24 час на кипящей водяной бане, после чего прибавляют 30 мл 50%-ной HNO_3 , перемешивают, нагревают еще 2 час на водяной бане и выпаривают. Выпаривание с азотной кислотой повторяют. Образовавшиеся нитраты растворяют в 7,5%-ной HNO_3 (25 мл на 1 г образца). Если имеется неразложившийся остаток циркона или других труднорастворимых силикатов, то разложение заканчивают сплавлением с содой или гидросульфатом калия.

Растворение пород, особенно диабазов, базальтов и гранитов, проходит очень быстро; так, 4 г диабаза разлагаются 75 мл 48%-ной фтористоводородной кислоты за 6 час. Неудобством такого метода является присутствие в реакционной смеси значительного количества фторидов. Его можно существенно снизить, выпаривая реакционную смесь с борной кислотой, однако при этом полного удаления фторидов не происходит. При экстракции оксината алюминия рекомендуется связывать фториды избытком соли бериллия [75].

Летучесть фторидов некоторых элементов при разложении фтористоводородной кислотой была в последнее время проверена с помощью радиоактивных изотопов. При определении пятивалентного ванадия, соединений рения и хрома заметных потерь не наблюдалось [91]; в смеси же с минеральной кислотой рений летуч [4]. При выпаривании смеси фтористоводородной и хлорной кислот (200°) оксифторид хрома летуч [92]. Если же смесь не доводить до дымления, то в смеси, состоящей из 50 мкг Cr^{3+} и 10 мкг Se^{4+} , можно обнаружить оба эти элемента [93]. При выпаривании микрограммовых количеств Se^{4+} с 1 мл 40%-ной фтористоводородной кислоты улетает до 65% общего количества селена [94].

В результате изучения летучести селена на материалах глубоководных морских отложений, импрегнированных изотопом четырехвалентного селена Se^{75} [14], установлено, что при разложении фтористоводородной и азотной кислотами селен не теряется. Таким путем можно перевести ассоциированные с сульфидами селениды в селенаты. К 1—2 г породы добавляют 0,2 мккюри изотопа Se^{75} , приливают 20 мл 40%-ной фтористоводородной и 20 мл концентрированной азотной кислоты, накрывают реакционный сосуд крышкой и нагревают на водяной бане в течение ночи, затем раствор выпаривают почти досуха. После добавления нескольких миллилитров фтористоводородной и 20 мл азотной кислот выпаривание повторяют.

При нагревании смеси фтористоводородной и хлорной кислот полностью улетучивается мышьяк. Потери сурьмы и германия составляют 10%. Добавление азотной кислоты ограничивает образование летучих фторидов мышьяка и сурьмы. Используя изотоп As^{74} , удалось установить, что 45% мышьяка теряется при выпаривании со смесью фтористоводородной и серной кислот до паров кислоты. При выпаривании со смесью фтористоводородной и азотной кислот на водяной бане потери мышьяка составляют 30% [95, 96]. Однако для количественного определения мышьяка в рудах, сланцах или силикатах метод разложения фтористоводородной кислотой невыгоден [97]: следы мышьяка часто полностью улетучиваются. Поэтому был исследован метод разло-

жения породы смесью фтористоводородной и хлорной кислот в тефлоновой пробирке, вложенной в стальную бомбу [98]. Габбро, полевой шпат, серпентин, анортит, петалит и мусковит разлагаются при этом полностью, поскольку образующаяся муть растворяется в разбавленной соляной кислоте. Сульфиды предварительно окисляют хлорной (в смеси с азотной) кислотой.

Определить следы бора в кварце и силикатах очень сложно. Чтобы не допустить образования летучего фторида бора, разложение проводят в присутствии маннита [99, 100]. Добавляя фосфорную кислоту, можно также предупредить образование фторида бора [101]. При анализе кремния высокой чистоты [102] применяют разложение парами фтористого водорода в специальной аппаратуре.

Точность определения германия в силикатах и сульфидов зависит от способа разложения. При использовании фтористоводородной и серной кислот германий не летит, однако нагревание должно быть постепенным, а дымление — непродолжительным. Если проба содержит менее 0,05% хлоридов, то при растворении в смеси азотной и фтористоводородной кислот хлорид германия не образуется. Предварительное отделение хлоридов выщелачиванием золы углей 0,5%-ной серной кислотой, по нашим данным, ненадежно, так как легко выщелочить и некоторое количество германия. Доля растворимого металла часто составляет более 5%, а потери зависят от способа подготовки золы. Самым лучшим методом является растворение силиката в смеси фтористоводородной, фосфорной и азотной кислот [103].

Оправдал себя также метод разложения в присутствии щелочного фосфата. В этом случае к раствору, кроме смеси кислот, добавляют еще 5 мл 1 н. раствора K_2HPO_4 ; в его присутствии подавляется образование фторида германия. Для окисления сульфидов, главным образом сфалерита ZnS и халькопирита CuFeS_2 , проводят предварительное разложение азотной кислотой.

Разложение сульфидов фтористоводородной кислотой в присутствии минеральной кислоты обычно

применяют при определении сопутствующих компонентов и следовых количеств элементов (определение фосфора, марганца, галлия, таллия, свинца, цинка, меди, кадмия, молибдена и т. д.) Для определения малых количеств вольфрама обычно необходимо сплавление нерастворимого остатка; также поступают и при определении бериллия. Фториды из реакционной смеси необходимо удалить. Больше всего фториды мешают определению циркония, его фторидные комплексы по сравнению с фторидными комплексами других элементов имеют наибольшее значение константы устойчивости. Обычно цирконий содержится в минерале цирконе $ZrSiO_4$, который не разлагается фтористоводородной и серной кислотами; в то же время для эвдиалита $Na_2CaFe_2ZrClSi_6O_{18}$ указанная смесь кислот является оптимальной. В большинстве случаев при проведении точных анализов исследуемые образцы разлагают сплавлением.

Следы никеля или кобальта часто связаны с кристаллической решеткой силикатного соединения (опалы, силикаты), для разрушения которой необходима обработка выпариванием с фтористоводородной или азотной кислотой в присутствии щелочного фторида.

Для определения микрограммовых количеств сурьмы сухой остаток после разложения серной и фтористоводородной кислотами растворяют в смеси серной и винной кислот. Нерастворимый остаток изверженных горных пород сурьмы обычно не содержит; при выделении сурьмы из осадочных пород или в присутствии сульфидов разложение необходимо закончить сплавлением с перекисью натрия.

При определении серебра в бедных рудах с большим содержанием кремнезема часть серебра после растворения в концентрированной азотной кислоте остается в нерастворимом остатке. Это объясняется тем, что в применяемой кислоте содержатся следы хлоридов или что ионы серебра сорбируются нерастворимым остатком. Разложение проходит успешно, если применять смесь фтористоводородной, хлорной и азотной кислот (30:5:1) [104] или смесь фтористоводородной и азотной кислот с последующим сплавлением нерастворимого остатка.

Образование нерастворимого хлорида серебра полностью подавляется при добавлении нитрата ртути. Так как аналитические реакции ионов серебра и ртути схожи, то содержание серебра удобно определить методом атомноабсорбционной фотометрии. При анализе следов элементов в золах углей, полученных после прокаливания при 1000° , определяемый металл часто реагирует с силикатами, и его нельзя полностью выделить из золы царской водкой. Полное растворение золы легче всего достигается обработкой смесью фтористоводородной и хлорной кислот. По нашим данным, в царской водке часто растворяется менее 10% присутствующей меди.

При определении урана и тория необходимо знать свойства минералов, которые являются носителями обоих элементов. Если состав материала неизвестен, породе следует растворить полностью. Уран и торий могут присутствовать в виде трудноразлагаемых минералов, таких, как Th -микролит, циркон $ZrSiO_4$ или монацит $(Ce, La)PO_4$. При определении малых количеств навески проб должны быть большими, а для разложения лучше использовать летучие кислоты, главным образом азотную и фтористоводородную. Неразложившийся остаток обычно сплавляют с содой. Применение серной кислоты неудобно, в частности при анализе фосфоритов и известняков. Соединения, содержащие ниобий, тантал, титан, цирконий, олово, сурьму и вольфрам, образуют в присутствии фосфатов нерастворимые продукты, которые, как правило, не содержат ни урана, ни тория.

Низкую растворимость фторида тория, урана, редкоземельных элементов и скандия часто используют для их отделения после растворения пробы во фтористоводородной кислоте. Небольшие количества их необходимо соосаждать с фторидом кальция.

Разложение минералов ниобия и тантала фтористоводородной кислотой впервые в конце прошлого столетия применил Смит. При обработке фтористоводородной кислотой тантал и ниобий образуют фторидные комплексы: при малой концентрации кислоты тантал образует главным образом комплексы состава $[TaF_7]^{2-}$, а

ниобий — оксифториды состава $[\text{NbOF}_3]^{2-}$; с повышением концентрации кислоты в основном образуется $[\text{NbF}_7]^{2-}$ [105]. При исследовании материалов, богатых железом или фосфатами, проводят предварительное разложение разбавленной HCl (1:2); пироклор при такой обработке не разлагается [106].

Так как микролит вскрывается сравнительно трудно, его разложение рекомендуется заканчивать сплавлением с гидросульфатом. При фотометрическом определении ниобия реакцией с роданидами мешают небольшие количества платины, переходящей в раствор из платиновой посуды [107].

Танталит и колумбит слабо разлагаются под действием фтористоводородной кислоты или ее смеси с азотной кислотой. Для растворения этих минералов Кальман [108] рекомендует обработку смесью фтористоводородной и соляной кислот при повышенном давлении. В этой смеси растворяются также пироклор $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$, микролит, эвксенит (Y , Ce , Ca , U , Th) $(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$ и самарскит; циркон, касситерит и танталовый минерал симпсонит не разлагаются. Для разложения ниобиевых руд можно применять смесь фосфорной, соляной и фтористоводородной кислот; пробу нагревают до сиропообразной консистенции и остаток растворяют в винной кислоте.

В заключение необходимо обратить внимание на то обстоятельство, что если характер пробы неизвестен, то после разложения фтористоводородной кислотой обязательно следует провести дополнительное сплавление. Только так можно полностью перевести ниобий и тантал в раствор.

При определении титана в лопаритах и силикатах лучше всего использовать для разложения фтористоводородную кислоту; более 99% титана переходит в раствор, а в остатке остается в основном фторид кальция. Титаномagnetиты после дымления пробы со смесью серной и фтористоводородной кислот дополнительно растворяют в соляной кислоте, а иногда остаток сплавляют с содой. Чтобы удалить фториды и добиться полного разложения пробы, сухой остаток рекомендуют сплавлять с гидросульфатом калия.

6. Разложение азотной кислотой HNO_3 (мол. вес 63,01)

Разбавленная и концентрированная азотная кислота энергично растворяет ряд минералов, главным образом группы сульфидов и фосфатов. В чистом виде азотную кислоту применяют редко; обычно ее используют в смеси с другими кислотами. Будучи сильным окислителем, азотная кислота окисляет при растворении сульфидную серу до сульфатов; сульфосоли сурьмы и олова образуют в азотной кислоте соответствующие метакислоты высших степеней окисления, обычно труднорастворимые. Окисление серы в сульфидных рудах необходимо проводить на холоду или разбавленной кислотой, иначе выделяется элементарная сера, которая окклюдирует значительные количества определяемых компонентов.

65%-ная азотная кислота не реагирует с золотом, платиной, иридием и родием. Серебро и палладий в ней очень хорошо растворяются. Азотная кислота не разрушает изделий из полиэтилена даже при нагревании до 100° , а в посуде из тефлона можно кипятить и дымящую азотную кислоту. Политрифторэтилен (хостефлон) стоек по отношению к концентрированной азотной кислоте.

При анализе богатых руд азотная кислота растворяет большинство самородных металлов, за исключением золота и платины, поэтому ее используют для выделения этих элементов.

Навеску руды до 50 г выщелачивают сначала на холоду, а затем при постепенном нагревании 200—300 мл концентрированной азотной кислоты, не содержащей хлоридов. После разложения реакционную смесь разбавляют, нерастворимый остаток отфильтровывают, осторожно обжигают и снова выщелачивают кислотой. Из нерастворимого остатка золота экстрагируют царской водкой и восстанавливают в фильтрате гидразинсульфатом до элементарного состояния. Выделение золота заканчивают купельницей после добавления небольшого количества свинца [109].

В анализе благородных металлов концентрированную азотную кислоту используют как растворитель их бинарных сплавов с серебром после так называемого квартования. Общеизвестна хорошая растворимость

сплава серебра с палладием; растворимость этих элементов ухудшается в присутствии иридия, родия и платины; растворимость платины при ее соотношении к серебру 1:10 низкая, и для ее выделения необходимо многократное выпаривание раствора [110]. При выпаривании азотнокислых растворов количественно улетучивается осмий [111].

В азотной кислоте хорошо растворимо большинство сульфидных и окисленных медных руд, тем не менее в большинстве случаев для дальнейшего анализа необходимо удалить нитрат-ионы повторным выпариванием с серной кислотой или лучше со смесью соляной и серной кислот. Если летучие компоненты (Hg, Se, Te, Zn, As, Pb, Sb) не определяются, то удобнее всего перевести сульфидный материал кратковременным обжигом при 600—700° в окислы и затем уже разложить азотной кислотой. Этот метод применяется, например, при быстром определении меди в халькопирите CuFeS_2 [112].

Азотной кислотой легко разлагаются сульфиды цинка и кадмия. Метод разложения азотной кислотой не имеет преимуществ при обычном анализе полиметаллических руд, однако он применяется при определении ртути и серебра. Следы ртути удобно отделить дистилляцией ее хлорида из сернокислой среды. Замечательной особенностью азотной кислоты является то, что ее окислительный потенциал недостаточен для разложения природных сульфидов ртути.

Разбавленная азотная кислота очень хорошо разлагает галенит PbS ; однако нерастворимый остаток загрязнен большим или меньшим количеством сульфата свинца. Разложение проводят на холоду и применяют при полярографическом определении сурьмы в чистых галенитах [113]. При разложении полиметаллических руд, содержащих пирит, образуется большое количество серной кислоты. Вместе с нерастворимым остатком осаждаются трудно растворимые основные нитраты железа, которые мешают, например, иодометрическому определению свинца.

Азотная кислота является одной из немногих минеральных кислот, разлагающих FeS_2 . Интересно отметить различное поведение обеих кристаллических моди-

фикаций FeS_2 . В то время как кубическая форма — пирит — разлагается в концентрированной азотной кислоте без остатка, ромбический марказит оставляет грязно-желтые хлопья серы (так называемая отличительная реакция Пенфильда). Разложение пирита одной азотной кислотой для количественного определения серы непригодно; однако такое разложение применяют для определения селена и теллура в пиритах [114]. Разложение выгодно дополнить окислением твердым пероксидом калия. Селен и теллур отделяют от раствора соосаждением на гидроокиси железа и после ее растворения выделяют соответствующим восстановителем. Потерь селена при медленном действии кислоты на холоду не происходит; заметные потери селена наблюдаются при выпаривании азотнокислого раствора, а при энергичном выпаривании потери селена уже значительны [94]. Избыточную азотную кислоту, препятствующую дальнейшему отделению селена, можно удалить обработкой формальдегидом или этанолом.

Разбавленная азотная кислота на холоду разлагает некоторые сульфосоли сурьмы и олова. Выделяющаяся мета-кислота адсорбирует из кислой среды значительное количество посторонних ионов. Поэтому в дальнейшем ходе анализа необходимо подавить гидролиз, добавив минеральную кислоту или комплексообразователь. Такое разложение целесообразно применять при анализе сурьмяных тетраэдритов и шватцитов, богатых ртутью.

Концентрированной азотной кислотой хорошо разлагаются содержащие висмут минералы, такие, как металлический висмут, тетрадимит $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_3$, теллуrowисмутин Bi_2Te_3 , висмутин Bi_2S_3 и т. д. [115]. Сульфосоли олова, например станнин, также хорошо разлагаются концентрированной или дымящей азотной кислотой; разложение этим способом применяют при определении малых количеств олова в полиметаллических рудах с небольшим содержанием свинца. В то же время в концентрированной азотной кислоте не разлагается обычный окисел олова — касситерит, его можно таким способом отделить от растворимых компонентов руды и затем разложить сплавлением нерастворимого остатка.

Концентрированная азотная кислота хорошо разлагает дисульфид молибдена — молибденит MoS_2 , при растворении происходит окисление обоих компонентов минерала до высоких степеней окисления. И все же разложение одной кислотой применяют лишь в особых случаях, например при полярографическом определении молибдена в бедных рудах [116], и некоторых металлов в молибденитовых концентратах. При соблюдении определенных условий этот способ разложения можно применить и для определения рения в молибдените. Разложение необходимо проводить при температуре не выше 75° и лучше с обратным холодильником. Так как растворение сопровождается значительным выделением тепла, кислоту прибавляют небольшими порциями, избыток ее удаляют повторным выпариванием на водяной бане при низкой температуре [4]. Рений извлекают экстракцией или дистилляцией [117].

Из окисленных минералов азотной кислотой хорошо разлагается большинство фосфатов, в частности апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$ и ряд изоморфных членов класса фосфорнокислых соединений. Разложение выгодно применять при весовом или объемном определении фосфат-иона висмутатным методом. Азотной кислотой легко разложить урановые соединения, содержащиеся в некоторых фосфоритах. Таким же способом из этих материалов был выделен и минерал циркон [118].

В концентрированной азотной кислоте растворяется и большинство окисленных минералов молибдена, но при разложении необходимо присутствие другой минеральной кислоты. При нагревании с азотной кислотой разлагаются вольфрамовые минералы шеелит CaWO_4 и вольфрамит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ [119, 120].

В концентрированной азотной кислоте очень хорошо растворяются почти все первичные минералы урана и некоторые другие его соединения, такие, как карбонаты, фосфаты, ванадаты или сульфаты. Азотной кислотой можно разлагать органические соединения, содержащие уран, например тухолит и лейцит, многочисленные каолиниты и угли.

Вообще говоря, азотная кислота применяется всюду, где другая минеральная кислота мешает, как, например,

при определении фосфатов, тория, редкоземельных и трансурановых элементов. Азотная кислота применяется также при определении галогенидов в минералах и горных породах как растворитель элементов или щелочных плавней.

СМЕСИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ С ДРУГИМИ КИСЛОТАМИ

Смесь концентрированных азотной и соляной кислот называют царской водкой (*aqua regia*); эти кислоты обычно берут в объемном соотношении 1 : 3. Действующим началом растворителя являются хлористый азот и свободный хлор. Будучи сильным окислителем, царская водка обладает также хлорирующим действием.

Смесь концентрированных азотной и соляной кислот в объемном соотношении 3 : 1 получила название лефоровой водки, или обратной царской водки. Ее окислительное действие можно повысить, добавив небольшое количество KClO_3 или нескольких капель Br_2 . Применяют лефоровую водку для окисления сульфидов до сульфатов. Однако, чтобы избежать выделения элементарной серы или улетучивания сероводорода, окисление необходимо проводить на холоду (охлаждение льдом).

Горячая концентрированная царская водка полностью растворяет золото, серебро, платину и значительно разрушает родий. Устойчив по отношению к ней только иридий, поэтому тигли и чашки, изготовленные из сплава платины с иридием (20% иридия), под действием царской водки не разрушаются. В изделиях из тефлона можно проводить даже кипячение.

При растворении многих металлов и окислов происходит пассивация их поверхности и в отдельных случаях образуются основные нитраты, что замедляет растворение. Поэтому разложение проводят сначала одной соляной кислотой, а затем по частям добавляют азотную кислоту с таким расчетом, чтобы соотношение кислот было равно 3 : 1.

Царской водкой можно извлечь золото из руд, содержащих небольшие количества сульфидов. Из вытяжек его можно экстрагировать в виде бромидного комплекса [121] или отделить при помощи ионитов [122]. Хотя

царская водка сравнительно быстро растворяет платиновые металлы, для их отделения недостаточно только выщелачивания. Платиновые металлы обычно получают из сульфидных концентратов, в которых содержится довольно много железа, никеля, меди и серы. Материал подвергают постепенному окислительному обжигу, двукратному хлорированию и разлагают силикаты фтористоводородной кислотой. Разложение проводят в несколько стадий и после каждой стадии остаток в течение нескольких десятков часов выщелачивают царской водкой. Платиновые металлы выделяют из вытяжки при помощи ионитов [123].

Царская водка энергично разлагает практически все сульфиды металлов и сульфосоли, селениды, теллуриды и арсениды. Разложение проходит с окислением: сера окисляется до сульфатов, двухвалентное железо, одновалентная медь и трехвалентные мышьяк и сурьма — до высших степеней окисления. В большинстве случаев образовавшиеся нитраты после разложения необходимо перевести в сульфаты или хлориды повторным выпариванием с соответствующей кислотой. Царской водкой также очень хорошо разлагаются полиметаллические руды меди, цинка и свинца.

Этот способ разложения был применен при определении кадмия, цинка, индия [124, 125], меди и таллия в сфалеритах ZnS [126, 127]. Разложение царской водкой используется при определении ртути в ее минералах и сфалеритах. Если при разложении минерала полученный раствор не выпаривать досуха на водяной бане, потеря ртути за счет летучести ее хлорида не происходит [128]; температура при растворении не должна превышать 50° . Разложение можно считать законченным, как только перестанут выделяться окислы азота. После такого разложения ртуть отгоняют в виде хлорида [129] или отделяют экстракцией и определяют фотометрически [130].

Сульфидные и окисленные руды свинца легко разлагаются смесью концентрированных азотной и соляной кислот.

Ввиду того что обычно образование сульфата свинца желательно свести до минимума, пробу сначала разлагают концентрированной соляной кислотой и затем после выделения сероводорода боль-

шую часть навески окисляют концентрированной азотной кислотой. После повторного выпаривания с концентрированной азотной кислотой нерастворимый остаток содержит в основном неметаллические компоненты и выделившийся хлорид серебра. Сульфат свинца количественно выделяют повторным дымлением с концентрированной серной кислотой.

Приведенный метод пригоден при условии, что руда не содержит кальция и бария. В противном случае галенит PbS необходимо разлагать концентрированной соляной кислотой с добавкой нескольких граммов хлористого натрия. При определении висмута в свинцовоцинковых рудах вначале проводят разложение концентрированной соляной кислотой и затем раствор переводят в азотно-кислый.

Царская водка хорошо разлагает большинство сульфидов и полисульфидов мышьяка и висмута. При отделении мышьяка дистилляцией или экстракцией присутствие азотной кислоты нежелательно, ее обычно удаляют двукратным дымлением с серной кислотой [131] или мышьяк осаждают в виде основного арсената железа и одновременно отделяют от металлов, образующих растворимые аммиачные комплексы.

Минералы висмута и богатые висмутом руды легко разлагаются свежеприготовленной царской водкой или ее составными частями, прибавляемыми в обычном порядке. Если анализ проводят сероводородным методом, то нитраты удаляют повторным выпариванием с соляной кислотой. В большинстве случаев разложенную пробу переводят в нитраты и в этой среде проводят фотометрическое или комплексометрическое определение висмута. Можно применить также совместную экстракцию хлороформом малых количеств висмута и свинца в виде диэтилдитиокарбаматов [132].

Царская водка, как и азотная кислота, разлагает молибденит MoS_2 . Метод разложения описан в разделе, посвященном определению свинца, цинка, кобальта и никеля в молибденитовом концентрате. Присутствующий в молибденитовом концентрате вольфрамит также разлагается, и образующаяся вольфрамовая кислота переходит в малорастворимый гидратированный окисел

вольфрама; из молибденита после разложения можно выделить отгонкой рений из сернокислой среды [133].

Царская водка является очень активным растворителем ряда сульфидов железа (и мышьяка), таких, как пирит FeS_2 , марказит FeS_2 , арсенопирит FeAsS , бравоит $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}_2$. Растворение обычно проводят, усиливая окислительные свойства царской водки добавлением брома или хлората [134]; мышьяк при этом количественно переходит в раствор. Такое разложение применяют при полярографическом определении цветных металлов в тех же минералах [135] и при отделении селена и теллура. Царская водка окисляет селен и теллур до шестивалентных состояний; хлорокиси шестивалентных металлов малолетучи, и разложение царской водкой можно проводить при кипячении [94]. Царскую водку применяют и при определении таллия в пирите. Она хорошо разлагает собственные минералы таллия, например крукесит $(\text{Cu}, \text{Tl}, \text{Ag})_2\text{Se}$, лорандит TlAsS_2 , врбаит $\text{Tl}(\text{As}, \text{Sb})_3\text{S}_2$ и др.

Смеси азотной и соляной кислот применяют как растворители арсенидов и сульфидов кобальта и никеля группы саффорит — скуттерудит, которые в других кислотах практически не растворяются. Минералы растворяют, нагревая их со свежеприготовленной царской водкой или с ее компонентами, добавляемыми последовательно. Мешающий дальнейшему ходу анализа мышьяк обычно после восстановления сернистой кислотой удаляют отгонкой или адсорбцией на ионитах [136]. На ионитах хроматографическим путем разделяют также никель, кобальт и железо. При малых содержаниях эти металлы определяют полярографически в подходящих электролитах, таких, как пиридин, этилендиамин [137] и др. Хорошо разработаны и колориметрические методы анализа [138].

Минералы группы простых окислов и гидратов царской водкой разлагаются очень хорошо. В лабораторной практике ее чаще всего применяют при анализах железных и марганцевых руд [139, 140]. Основным представителем железных руд является α -форма окисла железа (гематит), его многочисленные модификации (сфекулит, гематит, мартит) и гидраты (гойцит и лимонит). Разложение ведут сначала концентрированной соляной

кислотой, затем добавляют концентрированную азотную кислоту. В царской водке плохо разлагаются некоторые силикаты железа группы лептохлоритов осадочного происхождения. Для полного разложения марганцевых руд довольно часто необходимо применять подходящий восстановитель, например перекись водорода. В царской водке трудно растворимы окислы алюминия — компоненты бокситов и латеритов. Значительную устойчивость касситерита по отношению ко всем минеральным кислотам очень часто используют для его отделения от сопутствующих рудных компонентов. Однако царской водкой нельзя отделить от касситерита элементы, присутствующие в виде изоморфной примеси в его решетке или в виде твердых растворов. К таким элементам относятся ниобий, тантал, железо, индий и др.

При анализе олововольфрамовых концентратов царскую водку используют для отделения вольфрама.

Царской водкой легко разлагаются природные окислы урана [141], смолка, настуран и многочисленные их производные, содержащие редкоземельные элементы, торий, цирконий и т. д. Растворимость смолки зависит от количества примеси; так, клевет, представляющий собой гидратированную разность смолки с содержанием редкоземельных элементов до 12%, растворим незначительно. При растворении смолки образуются коллоидные продукты гидролиза окислов ниобия, тантала, титана и олова; они сорбируют значительные количества тория, что приводит к потере его при определении, и почти совсем не сорбируют уранил-ионы. При определении тория хорошие результаты дает применение царской водки в смеси с кремнефтористоводородной кислотой [142]. При разложении тухолита органическое вещество лучше разрушить прокаливанием и образующиеся окислы урана разлагать смесью царской водки с кремнефтористоводородной кислотой [143].

Царскую водку можно применять для разложения некоторых силикатов: цеолитов, силикатов группы нефелина, лейцитов, силикатов с карбонатным или сульфатным анионом, большинства силикатов железа и переходных металлов, некоторых гранатов и слюд, содержащих железо, и ряда менее известных соединений

редкоземельных элементов, тория и циркония. Пробу перед растворением необходимо смочить водой, иначе после прибавления кислоты выделяется желатинообразная кремневая кислота, препятствующая дальнейшему разложению.

В царской водке хорошо растворяются природные фосфаты кальция (в том числе их основной компонент апатит), фосфориты и фосфаты с обильными остатками окаменелых животных.

В этом случае кислоты добавляют отдельно, а затем пробу кипятят для разрушения органического вещества и отделения фтора. Фосфорную кислоту отделяют почти исключительно с помощью ионитов.

При анализе хибинского апатита необходимо учитывать значительную растворимость нефелина и силикатных примесей титанита, эвдиалита и др. В царской водке хорошо растворимы фосфаты железа и марганца, образующиеся из трифилита и арсенаты.

Царской водкой разлагаются также минералы ванадия, в частности его сульфид патронит, который легко перевести предварительным обжигом в окисел, и при этом из него удаляется органическое вещество.

Не совсем обычно ведет себя силикат роскоэлит $KV_2[OH]_2AlSi_2O_{10}$, его следует предварительно разложить фтористоводородной кислотой. Царскую водку удобно применять для разложения богатых ванадиевых руд; при разложении руд с высоким содержанием кремнезема необходимо проводить обработку нерастворимого остатка.

Окисные соединения молибдена, например вольфенит $PbMoO_4$, молибдит и повеллит $CaMoO_4$, легко разлагаются царской водкой. Разложение можно проводить также длительной обработкой концентрированной азотной кислотой на холоду и закончить кипячением после добавления концентрированной соляной кислотой.

Минералы вольфрама — гюбнерит $(Fe, Mn)WO_4$, ферберит, вольфрамит и т. д. — почти количественно разлагаются соляной кислотой, однако для выделения вольфрамовой кислоты необходима азотная кислота. Метод разложения указанных минералов описан в разд. 2, посвященном методам разложения соляной кислотой.

В царской водке растворяется большинство минералов группы природных сульфатов; исключение составляет лишь барит $BaSO_4$, который можно извлечь при определении сульфидных примесей [144]. Целестин разлагается частично, из него извлекается приблизительно 20% щелочноземельных металлов [145]. Из рудных минералов этой группы в царской водке растворим сульфат свинца англезит.

Лефортову водку — смесь концентрированных азотной и соляной кислот (3:1) — применяют как энергичный окислитель для количественного окисления сульфидной серы до сульфатной. Окислительная способность смеси повышается при добавлении брома, бромистоводородной или хлорной кислоты. Окисление применяют специально при анализах пиритов и считают основным стандартным методом определения серы «мокрым» способом по Лунге. Анализируемый материал не следует растирать слишком тонко (не тоньше 100 меш), иначе во время подготовки пробы может произойти окисление серы до SO_2 . Этот метод разложения был изучен с целью выяснения: летучести элементарной серы, действия реагента и влияния температуры на ход реакции — и модифицирован.

Навеску пирита 0,3—0,5 г смешивают на холоду с 10 мл свежеприготовленной обратной водки и смесь оставляют до тех пор, пока не прекратится выделение окислов азота. Затем пробу нагревают на водяной бане, и выделившуюся элементарную серу окисляют сухим $KClO_3$ или Brg_2 . После окончания разложения раствор повторно нагревают с концентрированной соляной кислотой, чтобы полностью перевести соли в хлориды (для чистого пирита необходимо добавить немного сухого хлористого натрия) и одновременно очистить остающийся нерастворимый остаток.

По другому варианту методики пирит обрабатывают бромной водой и затем при хорошем охлаждении добавляют обратную водку. Разбавленную смесь кислот применяют при разложении «мокрым», способом сульфидов, анализ которых связан с выделением газообразных продуктов. Разложение проводят в изолированной системе и выделенные газы (в основном H_2S и SO_2) поглощают в абсорбере бромной водой; элементарную серу, образующуюся при разложении, растворяют в бrome или этиловом эфире.

Обратную водку часто применяют при определении серы и в других материалах, за исключением пиритов. Так, она успешно используется при разложении железных и марганцевых руд, не слишком богатых полиметаллических руд, а также при определении общей серы в карбонатах, шеелите CaWO_4 и вольфрамитовых концентратах. При определении серы в сульфидах типа MeS и в некоторых полисульфидах такое разложение непригодно, поскольку оно протекает очень энергично и сопровождается выделением элементарной серы и ее газообразных продуктов. Обратную водку можно применять при полных анализах пиритов [146] и сфалеритов, для разложения бедных урановых руд [147] и при определении ртути в сидеритах с малым содержанием сульфидов [148].

АЗОТНАЯ КИСЛОТА В СМЕСЯХ С ДРУГИМИ РЕАГЕНТАМИ

Известно сравнительно мало случаев, когда необходимо усиливать растворяющую способность азотной кислоты добавлением серной. К классическим методам разложения такого типа относят растворение циннабарита при объемном определении ртути [149]. Разложение азотной кислотой в смеси с серной можно применять для других сульфидных минералов. Этот метод разложения дает хорошие результаты при анализе минералов редких элементов на содержание урана. Он был использован при проведении анализов сульфидных и окисленных руд молибдена и при разложении некоторых фосфатов. Смесь указанных кислот удобна в тех случаях, когда необходимо выделить из раствора азотную кислоту, так как она нередко создает нежелательную окислительную среду. При нагревании до паров серной кислоты образуется сравнительно большое количество нитрозилсерной кислоты, которая разлагается при трехкратном разбавлении и последующем многократном нагревании до паров серной кислоты. Смесь серной и азотной кислот очень часто используют в этих целях при анализах сульфидных минералов и при определении элементов, образующих летучие хлориды.

Указанной смесью разлагают, например, соединения мышьяка, так как в серноокислой среде мышьяк можно

легко восстановить до трехвалентного без потерь. Ее также применяют при полном анализе полиметаллических руд, минералов сурьмы, висмута и олова. Смесь серной и азотной кислот целесообразно применять при нодометрическом определении меди в ее минералах и для выделения свинца из полиметаллических руд. При определении селена и теллура в пирите обычно применяют большие навески, пробу в этом случае разлагают разбавленной азотной кислотой, прибавляя ее небольшими порциями, и по окончании разложения нагревают с концентрированной серной кислотой до выделения паров кислоты. Селен и теллур отделяют соосаждением с гидроокисью железа или отгонкой их бромидов [150].

Для разложения окисленных руд урана рекомендуют выдержать навеску 1—2 час в смеси концентрированных азотной и серной кислот при невысокой температуре, охладить смесь, прибавить несколько миллилитров разбавленной серной кислоты и нагреть до выделения паров. Если руда содержит мышьяк, сурьму или олово, эти элементы отгоняют в виде бромидов [151]. Выпаривание нитратов с серной кислотой проводят в тех случаях, когда в ходе анализа необходимо получить высшую валентность элемента, как, например, при потенциометрическом и кулонометрическом определении ванадия, молибдена, вольфрама и урана.

Разложение смесью азотной и хлорной кислот применяется при анализе сульфидных минералов, включая пирит, и при определении микроэлементов. Преимущество этого метода заключается в том, что более летучую хлорную кислоту можно полностью удалить однократным выпариванием. Смесь азотной и соляной кислот применяют для разложения фосфоритов [152], отобранного апатита, а в сочетании с фтористоводородной кислотой эту смесь используют для удаления кремневой кислоты при анализах силикатов [153].

Азотная кислота в смеси с окислителями применяется почти исключительно при анализе сульфидных соединений. Так как окисление сульфидной серы в сульфатную действием самой кислоты и окислителей протекает на холоду сравнительно медленно, а при нагревании возможно образование элементарной серы, к кислоте

добавляют окислитель с относительно высоким окислительно-восстановительным потенциалом.

К таким реагентам относят прежде всего хлорноватокислый калий или натрий; их применяют при разложении полиметаллических руд меди, свинца и цинка, свинцового концентрата и обогащенного галенита. Одновременно с окислением серы происходит окисление мышьяка, поэтому такая смесь пригодна и для разложения минералов, богатых мышьяком. Ее можно использовать и для определения общей серы в рудах. Азотной кислотой, насыщенной хлоратом, очень хорошо разлагается молибденит; реакция проходит бурно, и растворитель поэтому необходимо добавлять постепенно. Сульфиды и арсениды никеля и кобальта также легко разлагаются азотной кислотой, насыщенной окислителем.

Весьма активным растворителем сульфидов является тройная смесь азотной и соляной кислот и брома. Она количественно окисляет серу почти во всех сульфидах, особенно в полисульфидах и сульфосолях [154], где окисление мокрым способом проходит сравнительно трудно. Смесь азотная кислота — бром легко разлагает сульфиды цветных металлов [155], особенно сульфиды меди. Для разложения обычно применяют 10%-ный раствор брома в азотной кислоте. Реакционную способность этой смеси можно усилить, добавив хлорат; такая тройная смесь используется при определении свинца и серы в галените [156].

Азотная кислота в смеси с перекисью водорода энергично растворяет марганцовые окисленные руды и минералы, содержащие четырех-, а иногда и трехвалентный марганец [157, 158]. Смеси окислов, образующиеся при обжиге родохрозита $MnCO_3$, также хорошо растворяются в соляной кислоте с добавкой перекиси водорода. Аналогично ведет себя смесь азотной кислоты и иодида; ее применяют для разложения сульфидов при определении селена и теллура. Для разрушения органических веществ хорошо применять азотную кислоту, содержащую 5% нитрата ртути; ионы ртути играют в процессе окисления, по-видимому, роль катализатора. Этот растворитель применяется главным образом для разложения сульфидов, рассеянных в веществах с высоким содержа-

нием битумов, оксигумитов и др. Особое применение имеют растворители, состоящие из азотной кислоты с высоким содержанием ионов алюминия; их используют для выщелачивания урана из почв и из некоторых пород. О действии смеси азотной и кремнефтористоводородной кислот при разложении урановых минералов говорилось ранее [142].

Значительным растворяющим действием обладает смесь царской водки и иодида [159]. Иодид как катализатор способствует окислению, которое происходит очень энергично и ведет, например, у сульфидов к количественному окислению серы. Разложение пиритов этим способом проходит за несколько минут. К навеске сульфида в высоком стакане прибавляют равное количество иодида калия, а затем осторожно вводят свежеприготовленную царскую водку. Реакция начинается очень бурно, и поэтому после добавления каждой порции кислоты необходимо выждать, чтобы вся смесь прореагировала, и только после этого добавлять следующую порцию реагента. При слишком быстрой дозировке возможно самовоспламенение выделяющегося HI . После окончания разложения добавляют 2—3 мл избытка царской водки и раствор в стакане нагревают при несильном кипении. Разложенную пробу можно использовать для определения серы или других ионов.

Описанный метод применим также для других серо-содержащих материалов: азотная кислота с добавкой иодистого калия была впервые использована при разложении сульфидов, содержащих ртуть [160]. Этой смесью также хорошо разлагаются селениды [161].

Смесь азотной и винной кислот применяют для разложения сульфидов, содержащих сурьму и олово. Этот метод был предложен Хампе [162] и нашел широкое применение в анализе как минералов, так и продуктов металлургической промышленности. Предложен следующий метод разложения галенита, сфалерита и антимонита [163].

К навеске 0,3 г добавляют 10 мл 10%-ной винной кислоты (при разложении антимонита 20%-ной) и 10 мл концентрированной азотной кислоты. Полученную смесь оставляют стоять на 12 час при комнатной температуре, затем нагревают на водяной бане 2—3 час

до полного разложения минерала, нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают 0,2%-ной винной кислотой в 2%-ной азотной кислоте.

Указанный метод разложения применим также и при определении малых количеств серебра в перечисленных минералах. Чтобы связать следы хлоридов, которые могут присутствовать в пробе, добавляют небольшое количество ртути. Для определения серебра в этом случае удобно применить атомно-абсорбционную фотометрию.

Разложение с использованием смеси азотной кислоты и маннита представляет собой несколько необычный способ разложения. Однако, как было установлено, борная кислота выпаривается с этой смесью с минимальной потерей бора, поэтому растворы борной кислоты невысокой концентрации можно выпаривать после отделения металлов ионообменным методом [164].

7. Разложение серной кислотой H_2SO_4 (мол. вес 98,08)

Нагретая концентрированная серная кислота действует как слабый окислитель [165, 166], при этом она обычно восстанавливается до сернистой кислоты. Иногда реакция идет до образования серы и сероводорода. В этом случае серная кислота окисляет не только металлы, но и некоторые другие вещества, например серу, углерод, при окислении которых выделяется сернистый ангидрид. Трехвалентные мышьяк и сурьма остаются в растворе в трехвалентном состоянии, двухвалентное олово окисляется до четырехвалентного. В разбавленной серной кислоте растворимы лишь те металлы, которые в ряду напряжений оказываются более электроотрицательными, чем водород.

Анион серной кислоты проявляет свойства двухзарядного лиганда, образуя с четырех- и трехвалентными катионами комплексы средней прочности. Образование анионных комплексов используется в аналитической химии с целью сорбции их на анионитах и для избирательного элюирования сульфатов металлов с катионитов. Большое значение в химической практике имеют сульфатные комплексы шестивалентного урана.

При проведении разложения концентрированной серной кислотой в платиновой посуде необходимо помнить о значительной коррозии платины серной кислотой, особенно при нагревании. Концентрированной 96%-ной серной кислоте при температурах до 250° сравнительно сильно противостоит золото. Концентрированную серную кислоту при температуре не выше 50° выдерживает и полиэтилен. Тефлон устойчив до 300°, а политрифторэтилен — до 200°; при температурах выше указанных оба синтетических материала размягчаются и вес их увеличивается.

Серная кислота является активным растворителем ряда минералов и руд. Одну серную кислоту или смеси ее с другими растворителями применяют для разложения сульфидов, фторосиликатов и большинства соединений, содержащих ниобий, тантал, титан и цирконий. Горячая концентрированная серная кислота растворяет большинство сульфидов, сопровождающих золото и платиновые металлы. Эти металлы накапливаются в нерастворимом остатке, содержащем кремнезем, некоторые силикаты и выделившиеся нерастворимые сульфаты. Золото, находящееся в растворимом состоянии, восстанавливается сернистым ангидридом, образующимся в процессе разложения. При разложении выделяется элементарное серебро. Для определения в сульфидном материале золота (минимальное содержание 20 г/т) разработан метод разложения, который, конечно, пригоден и для определения золота в руде, содержащей карбонатные и окисленные породы.

В коническую колбу берут навеску 25 г пробы, приливают 100 мл концентрированной серной кислоты и нагревают до кипения. Считают, что разложение прошло полностью, когда темные частицы изменят свой цвет и на стенках колбы в виде прозрачных капель выделится сера. Если разложение длится долго, то необходимо поддерживать постоянное количество кислоты. При значительном содержании в руде карбонатов ее сначала обрабатывают разбавленной азотной кислотой. Руду, богатую сурьмой, нагревают с двукратным количеством хлористого аммония при 300—400°, при этом сурьма отгоняется. Силикатные руды вначале разлагают в большой свинцовой чашке дымлением с фтористоводородной кислотой и затем выщелачивают серной кислотой. После окончания разложения жидкость выливают в большой объем холодной воды, труднорастворимые сульфаты переводят в раствор кипячением и после отстаивания

осадка отделяют его декантацией и сразу же фильтруют на воронке с отсасыванием. Если осадок содержит значительное количество сульфата свинца, его растворяют в ацетате аммония. Нерастворимый остаток, содержащий благородные металлы, озоляют и обжигают, золу размельчают, после чего золото растворяют раствором иода в иодистом калии. Из этого раствора золото извлекают металлической ртутью. Золото в полученной таким образом золотой амальгаме определяют весовым методом [167, 168].

Серную кислоту применяют для предварительного разложения пород, содержащих платиновые металлы [169]; их отделяют от нерастворимого остатка восстановительной плавкой.

Горячая концентрированная серная кислота применяется для разложения большинства сульфидных минералов мышьяка, сурьмы и олова, металлического мышьяка и сурьмы, их природных сплавов, аллемонтита AsSb и сульфидов этих металлов, кроме того, для разложения арсенидов кобальта и никеля, образующих ряд скуттерудит — сафлорит. Серной кислотой хорошо разлагаются двойные сульфиды и арсениды, такие, как кобальтин CoAsS , гесдорфит NiAsS , арсениопирит FeAsS , леллингит и др. Из природных сульфосолей мышьяка хорошо разлагается прустит и мышьяковый тетраэдрит; сурьмяные и висмутовые производные более стойки. Мышьяк и сурьму легко извлечь из сернокислых растворов в виде сульфида в хорошо фильтруемой форме. Кипячение с концентрированной серной кислотой приводит к выделению и одновременно полному оживлению кремневой кислоты; таким путем ее переводят в форму, пригодную для количественного выделения.

Разложение обычно проводят в небольшой конической колбе, закрытой воронкой с коротким стоком или часовым стеклом, или в колбе Кьельдаля. К навеске приливают 15—20 мл концентрированной серной кислоты и равномерным вращательным движением сосредотачивают пробу на дне колбы. Колбу помещают на электрическую плитку и медленно нагревают до кипения. Разложение считают законченным, когда темные частицы минерала полностью обесцветятся. После охлаждения смесь разбавляют 100 мл воды, прибавляя ее небольшими частями. Чтобы избежать гидролиза сурьмы и олова, к раствору добавляют небольшое количество соляной кислоты, однако концентрация ее не должна превышать 20%, иначе возможны потери хлоридов мышьяка и олова. Можно применить и винную кислоту. Раствор кипятят 30 мин, чтобы хорошо растворить

безводные сульфаты железа и цветных металлов. Нерастворимый остаток отделяют фильтрованием и хорошо промывают 1%-ной серной кислотой; фильтруемый раствор должен быть достаточно горячим, в противном случае будет выделяться мышьяковистый ангидрид.

Горячую серную кислоту применяют для разложения полиметаллических руд при определении таллия [170]. Если руды содержат барий, то потери свинца при разложении неизбежны. В концентрированной серной кислоте частично образуются гидросульфаты свинца и бария, которые после разбавления кристаллизуются в виде двойной соли; из этого соединения свинец нельзя выделить вымыванием каким-либо комплексобразующим электролитом.

Часто концентрированную серную кислоту применяют при разложении сульфидных и окисленных сурьмяных руд [171]. Если при разложении применяют одновременно и целлюлозу (фильтровальная бумага), железо восстанавливается до двухвалентного, а пентавалентная сурьма — до трехвалентного состояния; после подкисления раствора соляной кислотой сурьму можно определить полярографически без дополнительного восстановления¹.

Серная кислота является удобным растворителем минералов, содержащих селен и теллур. Селен практически нелетуч, если его растворы нагревать на водяной бане, но если нагревание вести до паров серной кислоты, теряется 75% селена [14]. При разложении соединений селена в присутствии азотной кислоты потери составляют 2%, в присутствии галогенидов они увеличиваются. Серной кислотой разлагаются селениды и теллуриды золота [172].

Концентрированная и разбавленная серная кислота применяется как растворитель галогенидов и большинства фторидов при дистилляционном отделении фтора, разложении флюорита CaF_2 , криолита $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$, иттрофлюорита а также $\text{YF}_3 \cdot n\text{CaF}_2$ иттроцерцита

¹ См., например, Гурин П. А., Полярографический метод определения сурьмы в рудах, сб. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 2 (полярография), М., Госгеолтехиздат, 1956. — Прим. ред.

$(Y, Er, Ce)F_3 \cdot 5CaF_2 + H_2O$ и др. При разложении большинства окисленных минералов серную кислоту применяют сравнительно редко. Серная кислота и смеси ее со щелочными сульфатами использовались для разложения некоторых ниобатов и танталатов. Для разложения берут очень тонкоизмельченные пробы, процесс обычно ведут в течение нескольких часов и заканчивают выпариванием непрореагировавшей кислоты до сиропообразной консистенции смеси. При разложении выделяются гидратированные формы окислов ниобия и тантала, их растворяют, нагревая с комплексобразователями, такими, как винная и щавелевая кислоты, перекись водорода и др. Такое разложение удобно как для выделения кремневой кислоты, так и для дальнейшего хода анализа, поскольку в раствор не вносятся лишних ионов и загрязнений, как, например, при сплавлении с пиросульфатами калия и натрия. Особенно хорошо серная кислота разлагает лопарит, гатчеттолит¹, пирохлор $NaCaNb_2O_6F$ и ураноторианит. Смешанные окислы урана в серной кислоте растворяются тем легче, чем больше содержится в них четырехвалентного урана.

Разбавленную серную кислоту часто применяют при определении высших окисленных форм марганца, содержание которых в рудах определяют по количеству активного кислорода [173].

Навеску пробы 0,5 г смешивают в конической колбе с точно взвешенным количеством соли Мора или щавелевой кислоты, приливают 100 мл разбавленной серной кислоты (1 : 7) и быстро закрывают пробкой с приспособлением для подвода и отвода инертного газа. После полного разложения пробы при слабом нагревании раствор охлаждают и избыток непрореагировавшего восстановителя оттитровывают.

При повышенном давлении серной кислотой вскрывают трудноразлагаемые минералы группы шпинелей, содержащих в основном хром, железо, магний и некоторые другие катионы. Такой метод разложения в первую очередь применяют для определения закисного железа в хромитах.

¹ Ганталониобат урана. — Прим. перев.

К 0,2—0,5 г пробы в толстостенной пробирке приливают 10—15 мл предварительно прокипяченной разбавленной (1 : 2) серной кислоты. Из пробирки вытесняют воздух, пропуская CO_2 , затем ее запаивают в суженном месте и нагревают 7—10 час в автоклаве или в стальной бомбе¹ при 250°. После охлаждения пробирку осторожно вскрывают, раствор из пробирки вымывают водой в большой объем воды и оксидиметрическим титрованием определяют содержание Fe^{2+} [174].

Применение серной кислоты при анализах карбонатов ограничено специальными случаями. Так, в основном ее применяют для определения CO_2 (разложение мокрым способом) и для разложения фторкарбонатов редкоземельных элементов, таких, как паризит $2(Ce, La, Di)FCO_3 \cdot CaCO_3$, кордилит $(Ce, La)_2Ba(CO_3)_3F_2$ и др.

Горячая концентрированная серная кислота разлагает многие силикаты и титанаты большинства редкоземельных элементов. Разложение ведут, нагревая пробу при такой температуре, чтобы выделялись пары серной кислоты (обычно 2—3 час), и заканчивают его после отгонки основного количества свободной кислоты. Охлажденную кашеобразную массу выщелачивают ледяной водой и оставляют на несколько часов, периодически помешивая. Отфильтровывают нерастворимый остаток, содержащий кремневую кислоту, циркон, а в некоторых случаях и темные зерна рутила TiO_2 и тщательно промывают холодной 2%-ной серной кислотой.

При выпаривании растворов титана на поверхности фарфоровых сосудов образуется тонкая пленка гидролитических продуктов; ее следует удалить с помощью перекиси водорода [175].

Некоторые трудновскрываемые силикаты разлагаются при нагревании с серной кислотой в запаивной трубке. Метод разложения, предложенный Митчерлихом [176, 177], предназначен главным образом для определения закисного железа в турмалинах, сподумене $[LiAlSiO_3]_2$, топазе $Al_2(F, OH)_2SiO_4$, ставролите $2Al_2OSiO_4 \cdot Fe(OH)_2$ и в других минералах, нерастворимых в смеси фтористоводородной и серной кислоты.

¹ См. рис. 3 на стр. 246.

Наибольшее значение серная кислота имеет в качестве растворителя фосфатов редкоземельных элементов; из них практическое значение имеют содержащие торий минералы, к которым наряду с несколькими ниобатами и танталатами относят природный фосфат монацит $(\text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4$ [178]. При анализах монацитового песка применяют большие навески (от 30 до 50 г) и по окончании разложения смесь дымят до сиропообразной консистенции, избегая, однако, выпаривания досуха. Так же разлагают и другие фосфаты редкоземельных элементов; ксенотим YPO_4 , черчит $(\text{Ce}, \text{Ca})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, абукималит и др. Для разложения монацита удобен следующий способ.

Навеску материала 5—10 г (и более) нагревают в фарфоровой чашке с 75 мл концентрированной серной кислоты при частом помешивании при температуре ниже температуры кипения кислоты. После растворения смесь хорошо охлаждают и 400 мл ледяной воды извлекают сульфаты. Раствор переносят в большую мерную колбу, а нерастворимый остаток обрабатывают небольшими порциями холодной воды. Кислотность раствора следует снизить до такой степени, чтобы появилась муть от выделяющихся редкоземельных элементов. Остаток в чашке высушивают и снова нагревают с 10 мл кислоты. Это второе разложение проводят при несколько повышенной температуре и избыток кислоты выпаривают. После охлаждения смесь снова выщелачивают ледяной водой и полученный раствор присоединяют к полученному ранее.

При разложении фосфатов обычных металлов серную кислоту применяют редко; чаще всего ее используют при дистилляционном отделении фтора в виде кремнефтористоводородной кислоты из апатита и других фосфатов. Из менее обычных фосфатов выпариванием с серной кислотой разлагают амблигонит $\text{LiAl}(\text{F}, \text{OH})\text{PO}_4$ [170], бериллонит NaBePO_4 , бирюзу $\text{CuO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, соединения группы урановых слюд, а также основные арсенаты, например миметезит $3\text{Pb}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot \text{PbCl}_2$, скородит $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, аннабергит $\text{Ni}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, эритрин $\text{Co}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и др.

Значительно реже серную кислоту применяют при определении азота в породах и минералах. Разложение проводят по Кьельдалю в запаянной трубке с серной кислотой [180].

Большинство природных сульфидов хорошо растворяется при нагревании с серной кислотой. При кипяче-

нии с концентрированной серной кислотой барит BaSO_4 переходит в виде кислого сульфата в раствор, из которого после охлаждения и разбавления выделяется осадок среднего сульфата, сравнительно более чистого, чем исходный материал [181]. Серной кислотой хорошо разлагаются вольфраматы и молибденаты кальция, шеелит CaWO_4 и повеллит CaMoO_4 . Этот способ разложения, однако, неудобен для применения в аналитических целях, так как выделяющаяся вольфрамовая кислота загрязнена большим количеством сульфата ванадия. При выделении вольфрамовой кислоты серной кислотой осадок сорбирует значительное количество металлов [25].

Растворяющую способность серной кислоты в некоторых случаях можно увеличить, повысив температуру кипения кислоты или же снизив парциальное давление ее ангидрида добавлением сульфатов щелочных металлов или сульфата аммония. Такая смесь является хорошим растворителем для сульфидов, которые плохо разлагаются одной серной кислотой, а в основном она применяется для разложения минералов, содержащих титан, ниобий, тантал и редкоземельные элементы. При некоторых способах разложения смесью кислоты и ее щелочной соли оставшаяся по окончании разложения свободная кислота реагирует с образованием кислых солей, которые могут служить плавнем для разложения нерастворимого остатка при высокой температуре.

Серная кислота в смеси с сульфатом калия или натрия хорошо разлагает большинство сульфидов и окисных соединений мышьяка и сурьмы; окислительное действие смеси такое же, как и самой серной кислоты. Растворы, не содержащие мышьяка, после разложения можно непосредственно использовать для определения сурьмы объемным или полярографическим методом; избыточный мышьяк легко отделить отгонкой его хлорида. Пятивалентную сурьму удобно восстановить в ходе разложения винной кислотой, элементарной серой или сернистым ангидридом, образующимся при восстановлении кислоты целлюлозой.

Этот способ разложения применяется для определения кальция в флюорите CaF_2 и при анализе вольфрамовых руд; в последнем случае разложение заканчивают

сплавлением с образующимся гидросульфатом или пиро-сульфатом калия. Сплав выщелачивают горячей водой и после подкисления раствора вольфрамовую кислоту выделяют обычным способом.

Нагревание образца со смесью серной кислоты и сульфата аммония представляет собой практически универсальный способ разложения минералов ниобия и тантала. Сульфат добавляют в 10-кратном количестве, кислоту — в 10—15-кратном. Разложение длится несколько часов, причем танталаты разлагаются значительно труднее. Этим способом, кроме указанных минералов, разлагают и окисные соединения титана: рутил TiO_2 , анатаз [182], перовскит CaTiO_3 и сфен CaTiOSiO_4 . Эта смесь также разлагает торанит ThO_2 и разности циркона, богатые радиоактивными элементами; сам циркон ZrSiO_4 к указанной смеси устойчив.

Серная кислота при разложении действует как сравнительно сильный окислитель. В некоторых случаях ее можно сочетать с другим окислителем. Так, например, серная кислота с добавкой кристаллического перманганата калия энергично растворяет киноварь HgS и металлическую ртуть. Разложение приводит к частичному восстановлению перманганата до более низкой степени окисления марганца; по окончании разложения перманганат необходимо полностью восстановить перекисью водорода или щавелевой кислотой.

Навеску пробы, в которой содержится до 500 мг ртути, помещают в коническую колбу, снабженную воздушным холодильником, приливают 10—30 мл концентрированной серной кислоты и при хорошем помешивании добавляют 0,5—1 г тонкоизмельченного перманганата калия. Реакционную смесь нагревают до появления паров серной кислоты и выдерживают при такой температуре в течение 10 мин. После охлаждения раствор осторожно разбавляют 8%-ной перекисью водорода или 5%-ной щавелевой кислотой до получения прозрачного раствора. При кипячении основные и безводные сульфаты разлагаются, избыток перекиси водорода также разрушается.

Хорошим растворителем окисных соединений урана является 20%-ная серная кислота, содержащая 10% MnO_2 [183].

Для разложения ртутных минералов применяют смесь серной кислоты и нитратов щелочных металлов.

Методика разложения такая же, избыточную азотную кислоту удаляют продолжительным нагреванием до паров серной кислоты.

Серная кислота, содержащая известное количество бихромата или ванадата, применяется при определении закисного железа в трудноразлагаемых минералах, например в некоторых силикатах. Этим способом также устраняют влияние «активного» кислорода, выделяемого соединениями марганца высшей валентности [184, 185].

Очень часто для разложения минерального сырья серную кислоту используют в смеси с другими минеральными и органическими кислотами. В смеси соляной и серной кислот растворяется большинство окисных соединений марганца: манганит $\text{MnO}[\text{OH}]$, псиломелан $\text{BaMn}^{2+}\text{Mn}_3^{3+}\text{O}_{16}[\text{OH}]_4$, пиролюзит MnO_2 и др. Указанная смесь активно растворяет основные фосфаты алюминия, железа и марганца; легко ею разлагаются и реже встречающийся силикат цинка виллемит Zn_2SiO_4 . В смеси 8,5 М соляной и 4,5 М серной кислот растворяются бокситы гематит-гипсидового типа. Навеску образца разлагают выпариванием до паров серной кислоты с 60-кратным количеством смеси; для полной дегидратации кремневой кислоты смесь выдерживают примерно 5 мин.

Перечисленные выше окисные минералы марганца можно также разлагать разбавленной серной кислотой в присутствии перекиси водорода¹ [186].

Смесь серной и бромистоводородной кислот с бромом применяется для разложения соединений селена. Этой же смесью можно разлагать и некоторые фосфаты, содержащие, например, индий [187].

Серная кислота в смеси со щавелевой кислотой используется при определении закисного железа в марганцевых рудах, содержащих высшие окислы марганца [188]. Руду разлагают указанной смесью в инертной атмосфере при нагревании, содержание FeO определяют титрованием перманганатом после охлаждения смеси до -7° ; при этой температуре окисление щавелевокислых ионов перманганатом практически не происходит.

¹ См. Курашвили С. Г., Химический анализ марганцевых руд, Труды хим. ин-та АН Груз. ССР, вып. V, 1942. — Прим. ред.

Хотя смесь серной кислоты и кремнезема не является растворителем в полном смысле этого слова, ее часто применяют для выделения фтора из минерального сырья. Самыми лучшими свойствами для отгонки обладает природный кварц; если кремнезем готовят прокаливанием выделенного геля, то его поверхность становится довольно активной и способной адсорбировать значительное количество фтора. Отгонку проводят в токе газа при 170—180° и сравнительно медленно. Выделение фтора можно ускорить, добавив безводный сульфат меди, который действует как осушитель. Если анализируемый материал содержит сульфиды, то применяют 10-кратное количество хромового ангидрида, окисляющего сульфидную серу до сульфатной.

Значительно лучше проходит отделение фтора в виде кремнефтористоводородной кислоты [189]. Пробу разлагают в колбе для отгонки разбавленной серной кислотой в присутствии SiO_2 и отгонку ведут при 110—130°. Образование кремнефтористоводородной кислоты зависит от присутствия элементов, образующих устойчивые фторидные комплексы. Детальное обсуждение метода отделения фтора рассмотрено в работе Валаха [190].

Смесь элементарной серы и концентрированной серной кислоты также действует как сильнейший восстановитель. При нагревании кислоты происходит частичное окисление серы до сернистого ангидрида, который восстанавливает мышьяк и сурьму [191—193].

Навеску пробы 0,5—1 г разлагают 20 мл концентрированной серной кислоты, как было описано ранее. После разложения добавляют несколько кусочков серы, нагревают до кипения и кипятят примерно 5 мин. После охлаждения разбавляют тройным объемом воды, при этом выделяется основное количество SO_2 , избыток его удаляют кипячением. Из полученного раствора после установления заданной кислотности можно выделить мышьяк экстракцией его хлорида подходящим неполярным растворителем.

8. Разложение хлорной кислотой HClO_4 (мол. вес 100,47)

Хлорная кислота по многим своим свойствам очень похожа на серную. По сравнению с остальными минеральными кислотами, за исключением серной и фосфор-

ной, она имеет самую высокую температуру кипения, вследствие чего вытесняет их из солей. Хлорная кислота является очень сильным обезвоживающим и окислительным реагентом. Подобно серной кислоте хлорная кислота действует как окислитель только при высоких температурах (200°) и достаточно высокой концентрации (70%). Окислительной способности хлорной кислоты, например, достаточно, чтобы хром после разложения хромита был окислен до хромовой кислоты. При разведении или охлаждении окислительное действие хлорной кислоты уменьшается [194].

Кроме перхлоратов калия, рубидия и цезия, все остальные перхлораты очень хорошо растворимы как в воде, так и в полярных органических растворителях, таких, как спирты, этилацетат и ацетон.

Хлорную кислоту очень часто применяют для выделения кремневой кислоты [195], и прежде всего в тех случаях, когда присутствующие вещества образуют нерастворимые соединения с соляной или серной кислотой. Выделение кремневой кислоты хлорной кислотой происходит быстрее и полнее, чем соляной.

При всех операциях с хлорной кислотой категорически необходимо соблюдать максимум осторожности и выполнять все правила, установленные для работы с такими веществами¹ [196].

Хлорная кислота прежде всего применяется для разложения и определения кремнезема в кальцитах CaCO_3 , доломитах $\text{Ca, Mg}[\text{CO}_3]_2$ и магнезитах MgCO_3 [197].

Навеску пробы 1 г растворяют в 10—15 мл 70%-ной хлорной кислоты. После окончания реакции раствор нагревают до выделения белых паров, добавляют 50 мл воды и вместе с нерастворимыми силикатами отфильтровывают $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Фильтр тщательно промывают 2%-ной HCl с тем, чтобы полностью удалить из фильтровальной бумаги перхлораты, так как при сжигании они способствуют распылению содержимого тигля. После прокаливания содержимое тигля дымят с концентрированной фтористоводородной кислотой или разлагают сплавлением с содой.

Выделенная концентрированной хлорной кислотой кремневая кислота даже при однократном дымлении

¹ Правила безопасной работы с хлорной кислотой см. в приложении II. — *Прим. ред.*

обезвожена значительно полнее, чем при применении концентрированной соляной кислоты. Образующиеся в последнем случае хлориды кальция и магния трудно дегидратируются; при повышенной температуре (выше 120°) хлорид магния переходит в сухой силикат магния, вследствие чего часть SiO_2 теряется. Эта ошибка исключается, если применять хлорную кислоту. Если минеральное сырье, кроме кальцита, содержит и флюорит CaF_2 , то хлорная кислота является отличным растворителем при полном анализе; фториды сравнительно легко удалить из реакционной смеси нагреванием. Применение серной кислоты в этом случае невыгодно, так как приводит к образованию труднорастворимого сульфата кальция, который при продолжительном дымлении способствует разбрызгиванию смеси из платиновой чашки. Если в содержащей фтор пробе одновременно определяют SiO_2 , то ее растворяют в 20%-ной хлорной кислоте, насыщенной борной кислотой [198]. Разложение можно проводить в стеклянных стаканах, поскольку образующийся трехфтористый бор не разрушает стекло.

Навеску флюорита 0,5 г растворяют в 15 мл 20%-ной хлорной кислоты, насыщенной при 50° борной кислотой. Пробу оставляют на некоторое время в теплом месте, а затем нагревают 4–5 мин (до появления густых паров). Остаток растворяют в 75 мл воды, выделившуюся $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ отфильтровывают. Фильтр с осадком промывают горячей водой¹, чтобы полностью удалить ионы SiO_4^{4-} .

Этот способ выделения кремневой кислоты рекомендуют ряд авторов. По нашим данным, результаты, полученные указанным методом (для флюорита с большим содержанием SiO_2), имеют систематическую отрицательную ошибку. Сравнительные анализы были проведены нами по методу, предложенному Спехтом [199], одновременно мы также провели анализы после растворения флюорита в 8%-ном растворе хлористого алюминия.

¹ По данным Егоровой Е. Н. (Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема, изд-во АН СССР, М.—Л., 1959), промывание водой осадка выделенной кремневой кислоты ведет к ее потерям. Промывание следует производить разбавленной соляной кислотой (1:99). — *Прим. ред.*

Так же поступают и при определении нерастворимого остатка (или $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) в фосфатах, где содержание фторидов значительно меньше и их можно полностью связать, добавив 1 г борной кислоты. Содержание фтора в апатитах и фосфоритах определяют после отгонки фторида кремния из 20%-ной хлорной кислоты. Отгонку ведут с водяным паром в присутствии стеклянных бус при 140° . Фториды в дистиллате определяют титрованием нитратом тория. При разложении некоторых фосфатных руд отгонка не проходит количественно, и поэтому рекомендуется сплавлять пробу с содой [200].

Если проба содержит органические вещества, ее сначала обжигают при 500° , а затем разлагают хлорной кислотой. При анализе материала, богатого алюминием, отгонка фтора замедляется из-за образования фторидных комплексов [201]. При прямом разложении природных фосфоритов, содержащих органическое вещество, применяют смесь концентрированных азотной и хлорной кислот. Если в реакционной смеси не будет азотной кислоты, то возможен взрыв [200].

Монацит $(\text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4$ разлагается концентрированной хлорной кислотой гораздо быстрее, чем концентрированной серной. Концентраты следует сначала осторожно прокалить, чтобы не произошло взрыва из-за взаимодействия хлорной кислоты с оставшимися в них флотореагентами [202]. Большинство компонентов минерала, кроме свинца и марганца, при дымлении с концентрированной хлорной кислотой окисляются до максимальной валентности; раствор окрашивается солью церия в желто-оранжевый цвет. После охлаждения и разбавления водой выделяется желтый основной фосфат церия; добавление перекиси водорода приводит к восстановлению четырехвалентного церия в трехвалентный и растворению осадка [203]. Так как избыток перекиси водорода трудно удалить, то обычно в качестве восстановителя применяют солянокислый гидразин.

Разложение монацита хлорной кислотой удобно при определении редкоземельных элементов, тория, урана, свинца и др.; однако для полного анализа такой метод разложения непригоден: избыток оксалатов после

осаждения тория и редкоземельных элементов в присутствии перхлоратов трудно разрушается [204].

Навеску минерала 0,5 г кипятят 20—25 мин с 10 мл 70%-ной хлорной кислоты. После охлаждения добавляют при постоянном перемешивании еще 5 мл хлорной кислоты, 50 мл воды и 1 г кристаллического солянокислого гидразина, нагревают, не доводя до кипения, в течение 1 час, охлаждают и, добавив 0,5 г чистого кварца, отфильтровывают нерастворимый остаток.

Таким же способом разлагают сложный фосфат и силикат тория и редкоземельных элементов абукималит [203].

Смеси хлорной и серной кислот применяют для разложения очень устойчивых минералов, например хромшпинелей, где основными компонентами являются соединения Fe, Cr, Zn, Mn, Ti, V. Однако растворение обычной шпинели удобнее проводить сплавлением с гидросульфатом калия [204].

К указанной группе минералов относят и имеющий промышленное значение хромит FeCr_2O_4 — основное соединение хромовых руд. Смесь концентрированных серной и хлорной кислот разлагает хромовые руды медленно, но все же быстрее, чем одна хлорная кислота [195, 205]. Этот способ растворения часто применяют для определения Fe, Ca, Al, Mg; избыток хрома удаляют в виде CrO_2Cl_2 , добавляя хлорид натрия или вводя в реакционную смесь хлористый водород. При таком разложении хлорную кислоту нельзя отгонять полностью, иначе возможно восстановление хромовой кислоты и неполное отделение хрома [206].

Навеску пробы 1 г нагревают в накрытом стеклом стакане со смесью 50 мл серной кислоты (1:1), 20 мл 70%-ной хлорной кислоты и 5 г сульфата аммония до появления белых паров, свидетельствующих об окончании окисления $\text{Cr}^{\text{III}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{VI}}$. Затем стекло снимают, споласкивают стенки стакана и через раствор пропускают ток сухого хлористого водорода или в раствор добавляют небольшими порциями хлористый натрий. Содержимое стакана разбавляют 75 мл воды и кипятят, нерастворимый остаток отфильтровывают и разлагают обычным способом.

Хлорная кислота в смеси с азотной удобна главным образом для разложения и окисления сульфидов. По сравнению со скоростью разложения азотной или соля-

ной кислотой скорость разложения галенита PbS смесью концентрированных хлорной и азотной кислот много выше [207]. Разложение заканчивается в несколько минут, присутствие барита BaSO_4 или небольшого количества образующихся сульфатов не мешает. Остатки флотореагентов при анализе концентратов трудностей не вызывают. Метод разложения хорошо себя зарекомендовал при определении свинца и серебра в рудах [207—209].

Для определения висмута в свинцовых минералах целесообразно применять хлорную кислоту. Обычно галенит растворяют в 20%-ной хлорной кислоте [210]; перхлорат висмута является единственной солью висмута, которая не гидролизует в слабокислых растворах.

Разложение хлорной кислотой непригодно для антимонита и других сульфидов сурьмы, так как в процессе растворения выпадает осадок сурьмяной кислоты, затрудняющий последующее ведение анализа [209].

Предложен интересный способ определения кремнезема в барите [211], по которому сульфат бария переводят в растворимый перхлорат.

Навеску барита 0,15—0,40 г разлагают сплавлением с избытком соды, сплав растворяют 10—15 мл концентрированной соляной кислоты и смесь выпаривают до объема 10 мл. После добавления 10—16 мл 72%-ной хлорной кислоты раствор нагревают до появления белых паров и еще дополнительно 5 мин. Если выделяются кристаллы перхлоратов, добавляют хлорную кислоту и дополнительно нагревают 15 мин. Содержимое стакана растворяют в смеси 5 мл концентрированной соляной кислоты и 30—40 мл воды. Выпавшую в осадок $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ выделяют фильтрованием и обрабатывают обычным способом.

В горячей концентрированной хлорной кислоте легко растворяется алунит — основной сульфат алюминия, нерастворяющийся в других кислотах [212].

Хлорную кислоту также применяют для селективного выщелачивания сульфатов и нефтеносных сланцев с высоким содержанием органических веществ.

Навеску пробы 1 г кипятят 30 мин со 100 мл 10%-ной хлорной кислоты, нерастворимый остаток отфильтровывают и в фильтрате определяют сульфаты обычным методом. Этот способ разложения не оказывает влияния на органические вещества, серу или пириты, которые могут присутствовать в анализируемом материале [213].

Обработкой хлорной кислотой из вольфрамовых минералов выделяют вольфрамовую кислоту; такой метод разложения используется при анализе бедных шеелитовых руд. С вольфрамовой кислотой выделяются также ниобиевая и танталовая кислоты; осадок, кроме того, содержит кремневую кислоту и частично соединения олова и сурьмы.

Навеску руды 2 г тщательно размешивают с 5 мл воды, добавляют 100 мл концентрированной соляной кислоты и оставляют при постоянном перемешивании при 65°. Раствор выпаривают до объема 40 мл, добавляют 20 мл концентрированной хлорной кислоты, 1 мл концентрированной фтористоводородной кислоты, нагревают до выделения паров и дают 5-минутную выдержку при соответствующей температуре. Затем раствор разбавляют 100 мл воды, кипятят до удаления хлора и отфильтровывают выделившуюся вольфрамовую кислоту.

Смесь соляной, серной и хлорной кислот весьма энергично растворяет никелевые и железные руды.

Навеску руды 0,5 г разлагают 10 мл концентрированной соляной кислоты. После частичного растворения навески добавляют 50 мл смеси серной и хлорной кислот (1:1) и выпаривают до появления белых паров хлорной кислоты. Когда раствор (вначале зеленый) окрасится в оранжевый цвет, на горло конической колбы ставят воронку и раствор интенсивно кипятят 30 мин. Остаток в колбе растворяют в 15 мл воды, подкисленной 1 мл концентрированной соляной кислоты.

Подобным способом разлагают и марганцовые руды; для растворения обычно применяют соляную кислоту и полученный раствор выпаривают с хлорной кислотой. Разложение считают законченным, когда раствор окрасится в коричневый цвет выделившейся марганцоватистой кислотой $MnO_2 \cdot 2H_2O$. После разбавления водой это соединение растворяется при добавлении восстановителя — перекиси водорода или сернистой кислоты.

При выпаривании 0,5 мл раствора, содержащего микрограммовые количества хлора, потери хрома составляют примерно 1—3%, что объясняется, по-видимому, образованием хлористого хрома [91]. При выпаривании растворов соединений рения также наблюдаются существенные потери его; так, при нагревании 2 мл хлорной кислоты, содержащей 1 мкг рения, до появления белых паров теряется 30% общего его количества [4]. Потери селена так велики, что исключают возможность использования хлорной кислоты при его определе-

нии. При выпаривании на песчаной бане досуха 2 мл 70%-ной хлорной кислоты, содержащей следы селена, весь присутствующий селен отгоняется. В смеси с серной, азотной или фтористоводородной кислотой при дымлении теряется 74—80% селена. Хорошие результаты получают лишь в тех случаях, когда смесь хлорной и азотной кислот выпаривают на водяной бане [94]. Этот метод отличается от метода, применяемого Стантоном и Мак-Дональдом [214] для определения селена в почвах. Навеску пробы разлагают 20 мл смеси хлорной и азотной кислот (1:4) и после разложения раствор выпаривают до объема 1—2 мл. Авторы обращают внимание на то, что хлорную кислоту не следует выпаривать досуха, иначе возможны большие потери селена.

При дымлении растворов растворимых руд мышьяка с хлорной кислотой или при прямом растворении сульфидов мышьяка последний не летит, если раствор не выпаривать досуха. Такой способ разложения рекомендуется главным образом для определения мышьяка в силикатах [98] (с включениями сульфидов), в сланцах и эмалевых концентратах [215].

Навеску концентрата 1 г разлагают смесью 10 мл концентрированной соляной и 10 мл азотной кислот (уд. вес 1,33) на холоду или при слабом нагревании. После растворения добавляют 10 мл хлорной кислоты (уд. вес 1,6) и раствор выпаривают до густых белых паров.

Как следует из периодической литературы, в последнем десятилетии хлорная кислота чаще применяется не для разложения минерального сырья, а для разложения металлов и их сплавов. При правильном выборе метода хлорная кислота полностью заменяет серную, а ее окислительное действие превосходит окислительное действие азотной кислоты. Избыток кислоты выпаривается очень быстро, а образующиеся перхлораты не содержат воды и очень легко растворяются.

9. Разложение фосфорной кислотой H_3PO_4 (мол. вес 98,00)

Хотя фосфорная кислота по сравнению с другими кислотами имеет ряд неоспоримых преимуществ (высокая температура кипения, небольшая летучесть), для

разложения ее обычно не применяют. Способность фосфорной кислоты образовывать малорастворимые соединения с рядом металлов даже в сравнительно кислых растворах предопределяет ее применение лишь для некоторых специальных методов. Однако благодаря присущим этой кислоте комплексобразующим свойствам ею можно разлагать такие устойчивые материалы, как хромиты. В сочетании с другими растворителями фосфорная кислота удобна для фазового анализа. При нагревании до 100° 85—100%-ная фосфорная кислота разрушает серебряные, золотые и платиновые изделия. Действие 65%-ной фосфорной кислоты выдерживают серебро и в меньшей степени платина, золото и родий.

В концентрированной фосфорной кислоте сравнительно легко растворяются смешанные окислы четырех- и шестивалентного урана; разложение концентрированной фосфорной кислотой в сочетании с небольшим количеством азотной кислоты применяется при анализе бедных урановых руд и при определении U^{IV} в U_3O_8 . Комплекс четырехвалентного урана с фосфат-ионами достаточно устойчив, так что уран не окисляется даже после 20-минутного кипячения на воздухе. Растворитель также предотвращает возможную конкурентную реакцию трехвалентного железа с ионами U^{IV} . Для определения низших валентных форм железа и урана служит смесь кислот, используемая при определении двухвалентного железа в хромитах. Двухвалентное железо можно также определить прямым оксидиметрическим титрованием в среде фосфорной кислоты, при этом U^{IV} связывают фторид-ионами¹ [216].

¹ В растворах, содержащих ионы железа и урана различной степени окисления, окислительно-восстановительный потенциал системы Fe^{3+}/Fe^{2+} больше окислительно-восстановительного потенциала системы UO_2^{2+}/U^{4+} , что ведет к самопроизвольной реакции



В присутствии таких специфических комплексобразующих веществ, как ион F^- или PO_4^{3-} , величины окислительно-восстановительного потенциала изменяются в обратном порядке, и в результате ионы Fe^{2+} восстанавливают ионы UO_2^{2+} .

Возможность протекания указанных окислительно-восстановительных процессов необходимо учитывать во всех тех случаях, ког-

Из-за незначительной летучести фосфорной кислоты ее удобно применять для разложения пород с последующим определением углекислоты весовым методом [217] или методом газовой хроматографии [218]. Для определения органического углерода в битумах и углефицированных породах можно использовать раствор хромового ангидрида в фосфорной кислоте, так называемую смесь Диксона, которая окисляет углерод до углекислоты [219, 220].

Фосфорная, или пиррофосфорная, кислота является также активным растворителем некоторых силикатов. Ею можно разлагать некоторые гранаты, светлые слюды [221] и, по-видимому, некоторые минералы, стойкие к действию других неорганических кислот. Нагреванием с концентрированной фосфорной кислотой разлагают золу углей и используют вытяжки для определения германия [222].

Фосфорной кислотой легко разлагаются природные фосфаты редкоземельных элементов. Так, нагреванием с концентрированной кислотой при 350° разлагают монацит $(Ce, La)PO_4$ и ксенотим YPO_4 ; активным началом растворителя является пиррофосфорная кислота, которая образуется при указанной температуре. Этот раствор после охлаждения обрабатывают разбавленной соляной или азотной кислотой и нагревают до растворения солей [223]. Разложение проходит сравнительно быстро (примерно за 30 мин), тогда как при применении серной кислоты для этого требуется 3—4 час. В растворе можно определить торий [224], редкоземельные элементы, радий и свинец [225]. Фосфорная кислота используется также для разложения сложных минералов титана, ниобия и тантала при осциллополюрографическом определении урана [226].

да ставится задача аналитического определения валентных форм урана и железа в анализируемых материалах. Подробнее см. в сб. «Методы определения радиоактивных элементов в минеральном сырье», Госгеолтехиздат, М., 1958, стр. 12, а также Марков В. К., Виноградов А. В., Елинсон С. В., Клыгин А. Е., Моисеев И. В., «Уран—Методы его определения», Атомиздат, М., 1960, стр. 163. — Прим. ред.

Фосфорную кислоту с успехом применяют при отгонке фтора, например, из природных фосфатов, которые в ней растворяются [227].

При проведении анализов минерального сырья довольно часто используются смеси фосфорной кислоты с другими растворителями. Так, фосфорная кислота с добавкой азотной кислоты разлагает ряд сульфидных и окисленных соединений цинка и меди [228]. Смесь фосфорной и азотной кислот часто применяется для определения германия в сфалерите ZnS и других сульфидах [229]; разложение этой смесью проходит очень быстро и не сопровождается потерей германия [230]. Присутствие фосфорной кислоты резко снижает летучесть многих хлоридов и бромидов металлов.

Раствор хлорида олова (II) в концентрированной фосфорной кислоте является активным растворителем ряда сульфидов; сфалерита, галенита PbS , пирротина, пирита FeS_2 ; в процессе растворения количественно выделяются сероводород [231] и селеноводород [232]. Газообразные продукты из реакционной колбы вытесняют током инертного газа и улавливают в соответствующие абсорбирующие растворы, конечное определение проводят объемным или фотометрическим методом.

Смесь фосфорной кислоты и перекиси водорода или азотной кислоты — эффективный растворитель марганцовых минералов. Если руды содержат большое количество примесей силикатов, то разложение ведут при $300-350^\circ$ с добавлением фторида; разложение не следует вести слишком продолжительное время, иначе возможно образование нерастворимых пирофосфатов. В присутствии щелочного пирофосфата в среде концентрированной фосфорной кислоты происходит самопроизвольное окисление марганца кислородом воздуха в устойчивый фосфатный комплекс трехвалентного марганца. После разбавления раствора (до 20%-ной концентрации кислоты) можно определить марганец редуктометрически солью Мора, иодометрически или гидрохиноном с применением визуальной или потенциометрической индикации [186, 233, 234]. На значительной прочности фосфатных и пирофосфатных комплексов двух- и трехвалентного марганца основано объемное определение

активного кислорода и закиси железа в некоторых минералах и смешанных окислах.

Смесь для разложения готовят нагреванием концентрированной фосфорной кислоты с NaH_2PO_4 при 250° . После охлаждения прибавляют 1 г сульфата марганца и отмеренное количество стандартного раствора перманганата или бихромата и после выделения воды вносят пробу. Смесь нагревают, пока минерал не растворится, охлаждают и разбавляют; избыток окислителя определяют редуктометрически. Если определяют активный кислород, то стандартный раствор окислителя не добавляют; в процессе реакции образуется эквивалентное количество трехвалентного марганца, которое определяют также редуктометрически [235].

Таким же методом можно определить двухвалентное железо в присутствии высших окислов марганца, если проводить разложение минерала смесью фосфорной, серной и щавелевой кислот. Щавелевая кислота селективно восстанавливает соединения марганца высшей валентности, между тем как двухвалентное железо остается в первоначальном состоянии [188].

Иногда смесь хлорной и фосфорной кислот применяют как комплексобразующий растворитель вольфрамовых минералов и руд. Кроме того, эта смесь является хорошим растворителем для всех железных руд. Разложение проходит очень быстро и не осложняется образованием нерастворимых фосфатов, как это имеет место при применении одной фосфорной кислоты; кремневая кислота при этом выделяется в хорошо фильтруемой форме [236].

Навеску руды 0,3 г разлагают 20 мл смеси кислот (1:1) при кипячении с обратным холодильником. Полученный раствор разбавляют водой до 100 мл и кипятят несколько минут, чтобы удалить хлор. После охлаждения раствор подкисляют разбавленной серной кислотой; восстанавливают железо в редукторе Джонса и определяют каким-либо оксидиметрическим методом. Таким же способом можно разлагать и менее богатые железные руды для осциллополюграфического определения марганца и железа [237].

Фосфорная кислота в смеси с серной кислотой растворяет многие окисленные минералы; так, например, она очень хорошо разлагает богатые железные руды. Эту смесь применяют при определении железа, марганца и ванадия. Если материал богат кремнеземом, к смеси

добавляют фтористоводородную кислоту; если же руда содержит хром, то добавляют хлорную кислоту. В смеси концентрированных серной и фосфорной кислот (4:1) дымлением до паров серной кислоты разлагают силикатные минералы алюминия [238] и вольфрама.

Продолжительным нагреванием со смесью концентрированных серной и фосфорной кислот (1:2) можно разложить разные шпинели, если они достаточно тонко измельчены. По скорости растворения и по окраске полученного раствора можно отличить хромит FeCrO_4 от ильменита FeTiO_3 и магнетита FeFe_2O_4 [239]. При анализах хромитов разложение рекомендуется проводить в приборе с обратным холодильником до исчезновения темных частиц. По окончании разложения хром окисляют до шестивалентного нагреванием при 210° с 25%-ной хлорной кислотой и перманганатом калия [240]. Окисления можно также достичь известной реакцией с персульфатом [241].

Смесь концентрированных серной и фосфорной кислот является весьма активным растворителем некоторых силикатов, устойчивых к действию других минеральных кислот; это главным образом гранаты, амфиболы, турмалины и некоторые другие силикаты. Разложение указанной смесью целесообразно проводить при определении в этих минералах железа. Применяемая среда очень удобна для оксидиметрического определения железа; его формальный окислительно-восстановительный потенциал под влиянием фосфат-ионов настолько снижен, что железо в этой среде окисляется и четырехвалентным ванадием [242].

Для определения двухвалентного железа в указанных силикатах и шпинелях применяют смесь концентрированных серной и фосфорной кислот, содержащую значительное количество окислителя, например сульфата церия [243] или ванадиевой кислоты [244]; одновременно с растворением проходит окисление двухвалентного железа. Содержание железа (II) определяют по количеству окисленного железа или по остатку непрореагировавшего окислителя.

В другом способе определения двухвалентного железа в труднорастворяемых минералах используется окис-

лительное действие углекислоты на сильно восстановительную систему двухвалентного и трехвалентного железа в концентрированной фосфорной кислоте. Пробу разлагают в инертной атмосфере CO_2 смесью фосфорной и серной кислот (4:1) при $350\text{--}360^\circ$ в колбе для разложения. Образующиеся в процессе реакции газообразные продукты поглощают в абсорбере с известным количеством стандартного раствора бихромата. Вначале считалось [245], что при разложении выделяется сернистый газ, но позднее было установлено [246], что количество образующегося окисного железа эквивалентно количеству окиси углерода, которая затем окисляется бихроматом до карбоната; расход окислителя определяют объемными методами.

В рациональном анализе фосфорную кислоту применяют для селективного определения кварца в силикатных породах [247]. Образец разлагают нагреванием в кварцевой или другой удобной посуде при 250° в течение определенного времени¹ [248, 249].

10. Разложение органическими кислотами

Органические кислоты применяются при разложении минерального сырья лишь в единичных случаях, главным образом в так называемом рациональном (фазовом) анализе.

Наиболее часто для растворения минералов используется уксусная кислота. Для анализа смеси флюорита CaF_2 и кальцита CaCO_3 обычно применяют ее 10%-ный раствор, разложение ведут при нагревании на водяной бане. Кроме карбоната кальция, в уксусной кислоте частично растворяются некоторые другие минералы, главным образом сульфат кальция — гипс и флюорит. Величина поправки на содержание растворимого фторида зависит от общего состава анализируемой пробы и степени ее измельчения. Растворимость флюорита также зависит от общего содержания кальция и от длительности действия растворителя. Самый лучший метод определения

¹ Сравнение методов определения свободной кремневой кислоты см. Babčan I., Sborník ústavu herostných surovin v kutné hoře, Praha, 1962, s. 9. — *Прим. ред.*

величины поправки состоит в прямом определении фторид-ионов в вытяжке пробы (10%-ной уксусной кислотой).

Навеску флюорита 1 г (300 меш), содержащего 10—25% кремнезема и 60—80% CaF_2 , нагревают в течение 1 час на водяной бане с 20 мл 10%-ной уксусной кислоты, нерастворимый остаток отфильтровывают и в фильтрате определяют фотометрически фторид-ионы. При анализе проб, содержащих 36,12% фтора, в фильтрате было найдено 1,74 мг фтора, при исследовании проб с большим содержанием этого элемента (40,20%) — лишь 1,44 мг. Найденное содержание фтора используют в качестве истинного поправочного фактора. После проведения анализа 10 образцов флюорита было установлено, что в указанных условиях в уксусной кислоте в среднем растворяется от 0,2 до 0,5% CaF_2 .

Если флюорит содержит сульфиды, их окисляют 10%-ным раствором брома в ледяной уксусной кислоте [250]. В этих условиях полностью окисляются галенит PbS и сфалерит ZnS , количество растворенного флюорита составляет 6—7 мг; растворимость флюорита падает с увеличением содержания карбоната кальция.

Пятипроцентная уксусная кислота растворяет некоторые силикаты. Силикат цинка виллемит Zn_2SiO_4 растворяется в этой кислоте почти полностью, а сфалерит — лишь в незначительной степени. Для определения виллемита в присутствии сфалерита (месторождение Vrančiče) Бабчан [251] предложил следующий способ.

Навеску пробы 0,1—0,3 г нагревают с 50 мл 5%-ной уксусной кислоты на водяной бане в течение часа, нерастворимый остаток (сфалерит) отфильтровывают и в фильтрате определяют цинк полярнографическим или комплексометрическим методом.

Для селективного растворения применяется щавелевая кислота. В горячей 10%-ной щавелевой кислоте очень легко разлагается шеелит CaWO_4 ; нерастворимый остаток содержит оксалат кальция. Восстановительное действие щавелевой кислоты проявляется при растворении пиролюзита MnO_2 . Пробу разлагают известным объемом 0,2 М щавелевой кислоты в среде серной кислоты; после 30-минутного нагревания избыток кислоты определяют оксидиметрическим титрованием. О применении смеси щавелевой и фтористоводородной кислот в анализе силикатов говорилось в разд. 5.

Винную кислоту применяют в первую очередь при анализе сурьмяных руд. После растворения руды в концентрированных кислотах в раствор перед его разбавлением водой добавляют винную кислоту, чтобы предотвратить гидролиз соединений сурьмы. Растворение в азотной и винной кислотах применяют главным образом при анализе сплавов. Этот метод можно также использовать для разложения природного сплава мышьяка и сурьмы аллемонтита AsSb .

11. Разложение водой и водными растворами солей

При геохимическом изучении генезиса осадочных пород и установления солевого состава среды, в которой образовались осадки, иногда необходимо определить, какие соединения содержатся в водной вытяжке породы. Морские осадки содержат по сравнению с породами пресноводных месторождений повышенные количества хлорида натрия. В водную вытяжку переходят хлориды натрия и калия, природные сульфаты щелочных металлов и некоторые сложные минералы соляных месторождений, а также сульфаты магния, меди, цинка и др. Растворимость гипса падает с повышением температуры; в 1000 мл насыщенного раствора при 20° содержится 2 г растворенного $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Количество выщелачиваемого карбоната кальция зависит от содержания углекислоты в дистиллированной воде.

Породу в виде водной суспензии обычно выщелачивают в стакане при длительном перемешивании; более активным методом, чем перемешивание, является перколяция пробы определенным объемом воды. Длительность обработки, необходимой для количественного извлечения растворимых солей, различна для каждого типа пород [252]. Так как количество неизвлекаемых веществ со временем асимптотически приближается к нулю, то для выщелачивания обычно выбирают такой отрезок времени, когда в вытяжку перейдет по крайней мере 70% растворимых солей. Водой не извлекаются те катионы, которые сорбируются на глинистых минералах; для их вытеснения применяют растворы с большей ионной силой (хлорид или ацетат аммония). Породы со значительным

содержанием глинистых веществ могут образовывать устойчивые суспензии, поэтому их лучше всего выделять центрифугированием. Гундлах [252] рекомендует смешивать породу с чистым пылеобразным кремнеземом, который в этом случае способствует коагуляции суспензии.

При определении содержания в углях растворимых солей происходит частичная десорбция следовых количеств элементов бериллия, германия, урана и др.; по нашим данным, при часовом кипячении извлекается до 20% общего количества бериллия.

При повышенной температуре в воде растворяется ряд боратов, таких, как борацит $Mg_3B_7O_{13}Cl$, бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, колеманит $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$, улексит $NaCaB_3O_9 \cdot 8H_2O$ и др. Образование суспензии можно предотвратить, добавив к чистому растворителю несколько граммов хлористого натрия; для выщелачивания также пригоден насыщенный раствор гидросульфата калия. Часть бора, как правило, остается в нерастворимом остатке, его можно извлечь с помощью соляной кислоты.

Водные растворы карбоната натрия применяют для определения сульфатов в цинковом концентрате. Пробу выщелачивают кипячением с 5%-ным раствором карбоната, нерастворимый остаток промывают и из подкисленного фильтрата осаждают сульфаты. Раствором карбоната аммония можно извлечь сульфаты из криолита [253]. В теплом растворе соды легко растворяются минералы группы урановых черней; такое извлечение проводят главным образом при технологической переработке сырья. В растворе карбоната аммония растворяются окисленные минералы молибдена, в то время как молибденит MoS_2 в нем не растворяется. Так же действуют и едкие щелочи; из бедных вольфрамовых руд щелочью за 15 мин извлекается до 96% вольфрамата. Самым лучшим растворителем является едкое кали; 5 г руды обрабатывают 20 мл 25%-ного раствора едкого кали с небольшим количеством перекиси натрия (скорость растворения зависит от степени измельчения материала). Кипящим 5%-ным раствором едкого натра можно выделить ванадий из алунита $(K, Na)Al_3[OH]_2[SO_4]_2$ [254]. При разложении боксита $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ кипячением с 20%-ным

раствором едкого натра основное количество алюминия переходит в раствор в виде алюмината. Нерастворимый остаток разлагают сплавлением с гидросульфатом калия.

Растворы едких щелочей, карбонатов и аммиака — обычные растворители в фазовом анализе. Растворимость в них отдельных минералов изменяется в зависимости от содержания изоморфных примесей. Например, в концентрированном аммиаке, содержащем 5—10 мл 30%-ной перекиси водорода, избирательно растворяются реальгар AsS и аурипигмент As_2S_3 , а сопутствующие сульфиды железа и ртути не растворяются. Содержание элементарной серы в породах определяют посредством экстракции сероуглеродом или четыреххлористым углеродом или же обрабатывают пробы раствором сульфита натрия; в результате такой обработки образуется тиосульфат, который определяют иодометрически [255].

Известняк растворяется при кипячении со 100 мл 15%-ного раствора хлористого аммония, после чего щелочноземельные элементы определяют комплексометрическим титрованием [256].

Определение металлического железа и его окислов имеет важное технологическое значение как при обработке железных руд, так и при установлении степени измельчения в дробильных установках. Для определения железа применяют электрохимическую реакцию солей металлов с наиболее положительной величиной окислительно-восстановительного потенциала, например растворы хлорида ртути или сульфата меди. В результате реакции вытеснения образуется металлическая медь или ртуть; металлическое железо при этом переходит в раствор, в котором после отфильтровывания неразложившейся породы его определяют обычными методами. Металлическое железо также растворяется при кипячении с водным раствором хлористого свинца (1 г $PbCl_2$ в 250 мл); магнетит при такой обработке не растворяется [257].

Предложено несколько интересных методов разложения флюорита CaF_2 , связанных с образованием комплексных соединений. Большая величина константы устойчивости фторидных комплексов обеспечивает раство-

рение флюоритов. Разложение проводят, нагревая флюорит с подкисленным 8%-ным раствором хлорида алюминия на водяной бане в течение 1—2 час. Это же свойство фторидных комплексов используется при растворении флюоритов и криолита $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ в растворе нитрата бериллия, подкисленного соляной кислотой [258]; разложение проходит количественно за 10 мин. Растворение флюорита в 8%-ном растворе хлорида алюминия рекомендовано ГОСТом 7619-55 [260] при определении кремнезема и других соединений в флюоритовых концентратах. В остатке после растворения CaF_2 кремнезем определяют обычным способом.

Содержание фтора в остатке после экстракции колеблется от 0,01 до 3% в зависимости от исходного содержания (22—40%) [259—261].

ЛИТЕРАТУРА

1. Федорова М. Н., Криводубская К. С., Зав. лаб., 30, 515 (1965).
2. Fahey J. J., U. S. Geol. Surv. Profess. Papers, № 424-C, 387 (1961); C. A., 58, 5033f (1963).
3. Hurd L. C., Hiskey C. F., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 623 (1938).
4. Beyermann K., Z. anal. Chem., 183, 91 (1961).
5. Любимова Л. Н., Сочеванов В. Г., Радиохимия, 4, 701 (1962).
6. Singer E., Matucha M., Z. anal. Chem., 191, 248 (1962).
7. Lounamaa K., Z. anal. Chem., 147, 196 (1956).
8. Tindall F. M., Atomic Absorption Newsletter, 4, 339 (1965).
9. Forward F. A. et al., Trans. Inter. Mineral. Process. Congr., Group 7, Paper 40 (1960); Nature, 199, 552 (1963).
10. Greaves M. C., Nature, 199, 552 (1963).
11. Valcha Z., Pelikán J., Věstník ÚOG, 33, 244 (1958).
12. Groenewald I. D., Analyst, 89, 140 (1964).
13. Spacu P., Brezeanu M., Gheorgiu C., Cristurean E., Rev. Chim. (Bucarest), 12, 723 (1961); Z. anal. Chem., 194, 144 (1963).
14. Chan Y. K., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 33, 36 (1965); Z. anal. Chem., 194, 144 (1963).
15. Kvaček M., Chem. listy, 58, 305 (1964).
16. Hegeman F., Wick G. W., Neues Jahrbuch Mineralog., Mh., 1964, pp. 147.
17. Кундреватов А. К., ДАН СССР, 4, 42 (1934).
18. Тищенко В. Е., Райнес М. М., ЖПХ, 5, 4 (1932).
19. Richter F., Z. anal. Chem., 124, 161 (1942).

20. Lundell G. E. F., Hoffman J. I., Bur. Stand. Journ. of Research, 2, 677 (1929).
21. Янковский В. П., Янковская Л. П., Зав. лаб., 24, 538 (1958).
22. Cronkright W. A., Anal. Chem., 35, 766 (1963).
23. Glasö O. S., Anal. Chim. Acta, 28, 543 (1963).
24. Smith W. B., Drewry J., Analyst, 86, 178 (1961).
25. Gebauer W., Z. anal. Chem., 197, 212 (1963).
26. Purushottam D., Z. anal. Chem., 188, 425 (1962).
27. Jannasch P., Z. anorg. Chem., 6, 72 (1894); Ber., 24, 273 (1891).
28. Wichers G., Schlecht W. G., Gordon G. L., J. Research Nat. Bur. Standards, 33, 451 (1944).
29. Pucci J. R., Maffei F. J., Anais. assoc. quim. Brasil, 3, 61 (1944); C. A., 39, 1816 (1945).
30. Кузнецов В. И., Малофеева Г. И., Никольская И. В., Зав. лаб., 24, 1178 (1958).
31. May I., Rowe J. J., Anal. Chim. Acta, 33, 648 (1965).
32. Novak J., частное сообщение.
33. Andersen T., Knutsen A. B., Acta Chem. Scand., 16, 849 (1962).
34. Fritz J. S., Garralda B. B., Anal. Chem., 34, 102 (1962).
35. Wada I., Ishi R., Bull. Inst. Phys. Research (Tokio), 13, 264 (1934).
36. Wada I., Ishi R., Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokio), 34, 787 (1938).
37. Bock R., Kusche H., Bock E., Z. anal. Chem., 138, 167 (1953).
38. Norwitz G., Norwitz I., Metallurgia, 46, 318 (1952).
39. Goetz Ch. A., Debbrecht F. J., Anal. Chem., 27, 1972 (1955).
40. Kvaček M., Kühn P., Chem. listy, 58, 584 (1964).
41. Cuttitta F., U. S. Geol. Surv. Profess. Papers, № 424-C, 384 (1961); C. A., 58, 6186 (1963).
42. Clemency Ch. V., Hagner A. F., Anal. Chem., 33, 888 (1961).
43. Allen W. S., Bishop H. B., Ind. Eng. Chem., 11, 46 (1919).
44. Okura Y., Jap. Analyst, 9, 849 (1960).
45. Kraft G., Fischer J., Z. anal. Chem., 197, 217 (1963).
46. Kallmann S., Oberthin H., Liu R., Anal. Chem., 30, 1848 (1958).
47. Kallmann S. и др., Anal. Chem., 32, 58 (1960).
48. Bageott E. R., Willcocks R. S. W., Analyst, 80, 53 (1955).
49. Разумова В. П., Изв. вузов. Химия и хим. технология, 5, 709 (1962).
50. Hunter J. A., Miller C. C., Analyst, 81, 79 (1956).
51. Murthy A. R. V., Narayan V. A., Rao M. R. A., Analyst, 81, 373 (1956).
52. Murthy A. R. V., Sharada K., Analyst, 85, 299 (1960).
53. Vandael C., Chim. anal., 44, 295 (1962).

Глава II

МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ СПЛАВЛЕНИЕМ

1. Введение

Сплавление вещества с плавнями и другими вспомогательными материалами, протекающее при высокой температуре, является глубоким и весьма энергичным средством воздействия на структуру анализируемого материала. Этим методом разлагают главным образом вещества, нерастворимые в кислотах. Сплавление не должно вести к получению только растворимых в воде продуктов; в результате такой обработки также образуются нерастворимые в воде соединения, которые обычно легко растворяются в кислотах. Следовательно, при сплавлении обычно одновременно с разложением пробы происходит разделение некоторых элементов.

Большая эффективность разложения сплавлением по сравнению с разложением кислотами объясняется использованием при сплавлении более высоких температур, при которых гетерогенные реакции проходят много быстрее.

Гетерогенные реакции, протекающие в процессе сплавления, можно разделить на две группы: на реакции кислотно-основные и реакции окислительно-восстановительные.

✓ 1. *Щелочное сплавление* (с карбонатами натрия, калия или натрия-калия; карбонатом натрия и бурой; едким натром или едким кали).

✓ *Кислое сплавление* (с гидросульфатом натрия или калия; пиросульфатом натрия или калия; борным ангидридом; бифторидом).

✓ 2. *Окислительное сплавление* (с перекисью натрия; карбонатом натрия-калия и перекисью натрия; перхлоратом или нитратом).

Восстановительное сплавление (с карбонатом натрия, бурой, окисью свинца и углеродсодержащими веществами — крахмалом, мукой; с цианистым калием).

Сернощелочное сплавление (с карбонатом натрия, калия и серой; карбонатом натрия-калия и серой; сульфидами натрия, калия и серой).

2. Сплавление с карбонатами

Карбонат натрия Na_2CO_3	(мол. вес 105,99; т. пл. 850°)
Карбонат натрия-калия NaKCO_3	(мол. вес 122,10; т. пл. 500°)
Гидрокарбонат натрия NaHCO_3	(мол. вес 84,00)
Карбонат калия K_2CO_3	(мол. вес 138,20; т. пл. 984°)
Гидрокарбонат калия KHCO_3	(мол. вес 100,11)

Наиболее употребительным плавнем является безводная сода, которая плавится при 850°.

Ввиду того что сода обычно содержит примеси, которые при полных анализах оказывают влияние на ряд определений, при определении главным образом хлора, серы, кремнезема, окислов железа и алюминия необходимо вводить поправку на применяемые реагенты. Хольцгофф [1] рекомендует поэтому производить сплавление проб с гидрокарбонатом натрия, который легче приготовить достаточно чистым и который при 300° переходит в нейтральный карбонат. Однако в этом случае необходимо применить значительный избыток плавня (12—15 г плавня на 1 г пробы)¹.

По данным Харфама [2], при 900° карбонат натрия частично разлагается



и окись натрия реагирует с платиной с образованием платината натрия, который переходит в раствор. Это предположение подтверждается тем, что при сплавлении с содой в атмосфере CO_2 потери платины не происходит [2]. Коррозия закрытого платинового тигля начинается при сплавлении с карбонатом натрия-калия при 900° и

¹ Для аналитических целей безводную соду готовят просушиванием в муфельной печи при 300° в течение нескольких часов в платиновых чашках перекристаллизованной NaHCO_3 . — Прим. ред.

сплавлении смеси соды и поташа, взятых в соотношении 2 : 1, в присутствии малых количеств железа или свинца при 700° [3]. После плавления смеси щелочных карбонатов при 720° в течение 20 мин вес платинового тигля обычно уменьшается на 2,5 мг; так же разрушается родий. Золото, иридий и палладий разрушаются несколько меньше. Продолжительность и температура плавления значительно сказываются на качестве и сроке службы тиглей.

На платину оказывает значительное влияние расплавленный карбонат лития: приблизительно при 600° Li_2CO_3 начинает разлагаться с образованием окиси лития, которая в расплавленном состоянии заметно разрушает платину (полностью карбонат лития разлагается при 710°). Смесь двух частей соды и одной части карбоната лития плавится при 470—480° (определение калия в силикатах и почвах) [4].

Карбонатные плавни способствуют окислению многих элементов, в том числе S, Mn, Cr. Окисление Fe^{2+} в случае сплавления основных пород неполное. При разложении 100 мг Sb_2O_3 смесью поташа и буры 96,3—97,6% сурьмы окисляются до пятивалентной в течение 1 мин [5]. Окислительное действие плавней повышается в результате добавления щелочного нитрата или перхлората, а возможно, и перекиси натрия. Применяемые окислители, нитрат или перхлорат при плавлении легко выделяют кислород и переходят в продукты низшей степени окисления.

Карбонатное окислительное сплавление производят в никелевом, железном, серебряном и платиновом тиглях, но во избежание порчи тигля количество окислителя не должно быть слишком большим. При сплавлении с содой и перекисью натрия можно пользоваться платиновым тиглем. При этом сначала по внутренней поверхности тигля распределяют расплавленную соду и затем проводят сплавление, но при минимально допустимой температуре и не слишком долго.

Для разложения силикатных пород и минералов обычно применяют такие плавни, как безводная сода или карбонат натрия-калия. Перед разложением породу необходимо тонко измельчить (200—300 меш). Количество

плавня зависит от характера породы: для кислых пород достаточно 5—6-кратного (по весу) избытка плавня, для основных пород (базальт, мелафиры, пикриты, перидотиты и др.) необходимо до 15-кратного избытка плавня.

Сплавление производят следующим образом:

На дно вместительного платинового тигля помещают 3—10 г тонкоизмельченной безводной соды и 0,5—1 г измельченной породы. Смесь тщательно перемешивают (так как перемешивание имеет решающее влияние на скорость сплавления), покрывают тонким слоем плавня и плотно закрывают крышкой. Сначала смесь постепенно нагревают до 300°, чтобы удалить связанную воду из пробы и из плавня, затем температуру осторожно повышают до расплавления смеси. При быстром нагревании реакция протекает с бурным выделением углекислоты и разбрызгиванием неразложившегося материала. После растворения вещества в плавне содержимое тигля время от времени перемешивают. Если сплавление прошло полностью, выделение CO_2 прекращается. С тигля на несколько минут снимают крышку, чтобы обеспечить доступ воздуха к сплаву. Сплав распределяют тонким слоем по стенкам тигля, чтобы дно тигля осталось свободным, и проплавляют небольшое количество пробы и соды, осевшее на крышке. Содержимое тигля после охлаждения растворяют в небольшом количестве горячей воды и нагревают несколько часов на кипящей водяной бане или же оставляют на ночь. Образовавшийся раствор с неразложившейся частью сплава переносят в фарфоровую чашку или стакан. Дальнейший ход анализа зависит от характера пробы и цели анализа. Извлечение сплава можно ускорить, если в тигель до плавления поместить толстую платиновую проволоку. После сплавления и охлаждения сплав осторожно извлекают из тигля, вытягивая его за проволоку. Окраска сплава характеризует присутствие в нем некоторых элементов. Хромат окрашивает сплав в желтый цвет, марганат — от зеленого до сине-зеленого. В этом случае сплав нельзя растворять концентрированной соляной кислотой непосредственно в тигле, так как образующийся в результате окисления хлор растворяет платину¹.

Пироксены, например авгит, диаллаг и диопсид $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, разлагаются легко [6], и тонкое измельчение проб не обязательно. Быстро реагируют также кварц SiO_2 , аксинит $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_2\text{B}(\text{OH})\text{Si}_4\text{O}_{15}$, биотит $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH}, \text{F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$, мусковит $\text{KAl}_2(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$, псиломелан $\text{BaMn}^{2+}\text{Mn}_3^{3+}\text{O}_{16}[\text{OH}]$ и флогопит

¹ При анализе силикатных пород сплав в тигле никогда не следует разлагать конц. HCl , так как при этом на стенках платинового тигля образуется трудно отделимый тонкий слой безводной SiO_2 . — Прим. ред.

$\text{KMg}_3[\text{Si}_2\text{AlO}_6](\text{F}, \text{OH})_2$. Литневые слюды (цинвальдит, лепидолит $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5}(\text{F}, \text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$) с большим содержанием фтора необходимо разлагать медленно и при низкой температуре, иначе перед началом плавления происходит выделение SiF_4 . Богатые кальцием плагиоклазы разлагаются легче, чем кислые члены этого ряда; калиевые и натриевые полевые шпаты образуют сплавы без труда. Так же ведут себя и обычные амфиболы, турмалины, хлориты, фойды, асбесты, серпентин $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$, скаполит и цоизит.

Андалузит $\text{AlO} \cdot \text{AlSiO}_4$, силлиманит AlAlOSiO_4 и дистен Al_2SiO_4 необходимо измельчать очень тонко; такие минералы, как сподумен $\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$, ставролит $2\text{Al}_2\text{OSiO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$ и оливин $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$, сплавляются медленно. Обычно рекомендуется заканчивать плавление нагреванием на паяльной горелке, при этом происходит дальнейшая реакция, сопровождающаяся выделением CO_2 . Щелочные амфиболы и гранаты ведут себя иначе; это относится главным образом к глаукофану $\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$. Трудно разлагается титанит CaTiOSiO_4 ; после растворения сплава в соляной кислоте происходит выделение рутиловой модификации TiO_2 , которая внешне похожа на неразложившийся титанит. Выделяющийся в виде пленки TiO_2 покрывает стенки посуды и с трудом отделяется.

Осборн [7] изучал процесс сплавления берилла в интервале температур от 850 до 1200°. Сплав растворяли в разбавленной серной или хлорной кислоте и содержание бериллия определяли фотометрически. Применять для растворения сплава соляную кислоту нецелесообразно, так как при этом образуется малорастворимый оксихлорид бериллия. При длительном сплавлении с избытком плавня образуется α -форма гидроокиси бериллия, она плохо растворяется в кислотах и отфильтровывается вместе с кремневой кислотой. При двукратном избытке плавня по отношению к весу пробы во всем интервале исследованных температур образуется минимальное количество α -гидроокиси бериллия; следовательно, такое соотношение является оптимальным. Разложение минерала проходит количественно даже после 30-минутного сплавления. Бревер [8] установил, что α -гидроокись бе-

риллия легко растворяется в горячей концентрированной серной кислоте, если применить 4-кратный избыток плавня и вести сплавление пробы на паяльной горелке.

Наши данные по разложению берилла аналогичны данным Овенса [9], который установил, что в выделенной кремневой кислоте остается 0,1—0,85% бериллия при его общем содержании 4,45% (сплав растворяли в 6 н. HCl и кремневую кислоту выделяли обычным способом). Образование в кислотах нерастворимой гидроокиси или оксихлорида бериллия мы не наблюдали.

Сплавлением с содой легко разлагаются другие бериллиевые минералы, например фенакит Be_2SiO_4 , берtrandит $\text{Be}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, гельвин $3(\text{Mn}, \text{Fe})\text{BeSiO}_4 \cdot \text{MnS}$, миларит, смарагдит, аквамарин и др.

Циркон ZrSiO_4 при сплавлении с содой или поташом растворяется медленно с образованием щелочного цирконата. Для полного разложения минерала необходим большой избыток плавня.

Навеску измельченного минерала 0,5 г (325 меш) сплавляют в течение 25 мин с 0,7 г соды при 950°, после охлаждения добавляют еще 6—7 г соды и вновь сплавляют при 1100—1200° в течение 40 мин. Сплав разлагают 30 мл серной кислоты (1:1) и 50 мл кипящей воды. Раствор выпаривают до густых паров серной кислоты и почти полного растворения минерала. После разбавления нерастворимый остаток отфильтровывают, озоляют его в платиновом тигле и доразлагают фтористоводородной и серной кислотами. Нерастворимую часть сплавляют с гидросульфатом калия.

Сплавлением с содой не удается разложить даже незначительное количество циркона, содержащееся в изверженных и осадочных породах [10]. Разложение цирконовых концентратов сплавлением с технической содой проходит очень быстро [11—13].

0,5 г минерала и 10 г плавня сплавляют в платиновом тигле сначала на слабом пламени, а затем 30 мин на сильном водородном пламени бунзеновской горелки.

Циркон хорошо растворяется в плавне, содержащем буру вместе с содой или карбонатом натрия-калия. Соотношение компонентов плавня может колебаться от 4:1 до 1:3 [14].

Сплавление со смесью буры и соды применяют также при определении следов элементов (главным образом Fe и U) в цирконе [15, 16] и при определении малых количеств циркония в фосфатных рудах и силикатах. Добавление буры к плавню способствует разложению минералов с большим содержанием окиси алюминия, таких, как андалузит, силлиманит и дистен. В указанных условиях также разлагаются и некоторые окислы, например корунд Al_2O_3 и бадделит ZrO_2 , гидратированные окислы алюминия (бокситы), ильменит $(Fe, Mg, Mn)TiO_3$ и соединения окислов типа шпинели.

Сплавление со смесью соды и буры (3:2) применяют при определении хрома в рубинах [17]. Небольшое количество минерала (5—100 мг) сплавляют сначала на газовой горелке, а заканчивают сплавление, пользуясь горном. Длительность сплавления зависит от количества минерала, так как соединения хрома в этих условиях растворяются медленно. Хотя хромит в этом сплаве растворяется медленно, этот метод разложения рекомендован [18] как универсальный для хромовых руд всех месторождений мира.

Смесь соды и нитрата оказывает такое же действие, но для полного разложения обычно необходим многократный избыток плавня. Соотношение щелочного нитрата и карбоната в плавне не должно превышать 1:10; сплавление ведут при минимальной температуре, достаточной для плавления, так как в противном случае происходит значительное разрушение платинового тигля. Если сплавление проводят при доступе кислорода [19], хромит (0,5 г; <200 меш) полностью разлагается за одно сплавление.

Касситерит SnO_2 растворяется неполностью даже при двукратном сплавлении с содой; активность разложения значительно повышается при добавлении буры, при этом касситерит можно плавить и в платиновом тигле. Такое разложение применяется и при определении следов элементов и при проведении полного анализа минералов [20].

Окисленные минералы молибдена (повеллит $CaMoO_4$, вульфенит $PbMoO_4$, молибдит MoO_3) при сплавлении количественно разлагаются. Шеелит $CaWO_4$ реагирует с

образованием карбоната кальция и растворимого в воде щелочного вольфрамата.

Вследствие того что минеральные кислоты незначительно растворяют сульфат бария, разложение проводят сплавлением с содой. При этом сульфат бария переходит в карбонат с образованием растворимого в воде сульфата натрия, который отделяют, отфильтровывая водную вытяжку сплава; оставшийся карбонат бария легко растворим в разбавленных минеральных кислотах. Для разложения обычно берут 5—6-кратное количество плавня по отношению к навеске; разложение заканчивается за 30 мин. Осадок осторожно промывают многократной декантацией 0,5%-ным раствором карбоната аммония, нейтрализованного аммиаком, до полного удаления сульфатов. В противном случае после растворения карбоната бария в разбавленной соляной кислоте снова образуется нерастворимый сульфат бария. Даже после очень тщательной, 5-кратной декантации карбонат бария содержит значительное количество примесей, главным образом кремнезема, накапливающегося за счет образования нерастворимого силиката бария. По нашим данным, сорбированное количество ионов натрия (0,5 г чистого барита, сплавленного с 3 г соды) составляет 1—5 мг. Присутствующие в барите стронций и кальций, как и барий, количественно переходят в осадок карбонатов.

Разложение барита сплавлением с содой проводят при определении как главных компонентов, так и следовых примесей, но главным образом сплавление с содой проводят в тех случаях, когда определяемый компонент связан с кристаллической решеткой сульфата бария. Если определение производится в минерале, содержащем кремнезем, то сплав растворяют сначала в воде; кремневую кислоту определяют в осадке карбонатов и в водной вытяжке сплава. Выщелачивание проходит медленно, и его лучше проводить во вместительной платиновой или фарфоровой чашке. Стеклянные стаканы применять не следует: при длительном контакте со стеклом щелочной раствор частично извлекает из него кремневую кислоту.

При измельчении силикатных пород до обычной тонкости помола (100—300 меш) проба загрязняется металлическими примесями из дробильного оборудования, что

часто делает невозможным определение микроколичеств некоторых элементов (Fe, Сг и т. д.). В таких случаях целесообразно проводить прямое разложение обломков породы сплавлением их со смесью соды и борной кислоты [21].

Плавень готовят сплавлением 3 частей соды и 1 части борной кислоты с последующим измельчением сплава на куски по 2—3 г. Взвешенный образец породы прокаливают при 650°, чтобы удалить воду. После охлаждения в платиновый тигель вносят по 4 г плавня на каждый грамм породы, быстро нагревают до 900° и выдерживают 1—1,5 час. Охлажденный сплав растворяют в разбавленной азотной кислоте. Сплавление ряда пород (граниты, базальты, диабазы) проходит очень быстро и энергично.

Присутствие борной кислоты в смешанном плавне снижает универсальность его применения. Плавень, содержащий борный ангидрид, борную кислоту или буру, нельзя непосредственно применять, например, при определении кремнезема. Присутствие соединений бора тормозит полную дегидратацию кремневой кислоты и приводит к сорбции борной кислоты на выделенном геле. При дымлении одновременно отгоняется фторид бора, что ведет к значительным ошибкам¹.

Выделение кремневой кислоты из растворов, содержащих избыток хлоридов или перхлоратов щелочных металлов, является очень трудной операцией. Излишнее количество соды при сплавлении снижает полноту выделения. При обычно применяемом количестве плавня (6—10 г на 1 г породы) достаточно одного дымления с хлорной кислотой или 2—3-кратного дымления раствора с соляной кислотой. Чистота выделенной кремневой кислоты зависит от состава пробы и от предшествующих операций. Авторы книги используют следующий метод выделения кремневой кислоты.

Сплав помещают вместе с небольшим количеством воды в фарфоровую чашку и нагревают на водяной бане. Полученный раствор подкисляют избытком концентрированной соляной кислоты до образования почти прозрачного раствора. Коллоидную кремневую кислоту выделяют обычным двукратным выпариванием на водяной бане.

¹ Из осадка кремневой кислоты соединения бора удаляют обработкой осадка концентрированной соляной кислотой с безводным метиловым спиртом, при этом бор отгоняется в виде легколетучего борметилового эфира. См. также работу [175]. — *Прим. ред.*

Если анализируемый материал содержит значительное количество фтора (топаз, литиевые слюды), то часть кремневой кислоты теряется из-за образования летучего SiF₄. В присутствии солей алюминия SiF₄ не образуется [22]. По нашим данным, потери кремневой кислоты при анализе силикатов с большим содержанием фтора (цинквальдит) малы, если минерал содержит избыток алюминия.

Потери SiO₂ минимальны, когда весовое соотношение алюминия и фторид-ионов составляет 3:1 [23].

При определении железа сплавление с содой породы минералов нельзя проводить в платиновом тигле, так как платина при этом растворяется и мешает дальнейшему анализу.

При восстановлении железа(III) хлоридом олова раствор остается окрашенным в желтовато-коричневый цвет; если количество платины невелико, окраска появляется только после охлаждения раствора. Результаты оксидиметрического определения железа часто не воспроизводятся; в этом случае следует удалить растворимую соль платины или выбрать другой способ окончательного определения железа (комплексометрия, фотометрия)¹. Причиной более существенных ошибок служит восстановление и отложение железа на стенках платиновых тиглей. Якоб [23] предполагает, что в процессе сплавления образуется элементарное железо:



и оно сплавляется с платиной. Металлическое железо может образоваться в сплаве в результате восстановления светильным газом, который при высоких температурах диффундирует через стенки тигля. После растворения плавня в разбавленной соляной кислоте внутренняя поверхность тигля чистая; лишь после отгонки кремне-

¹ В СССР метод Циммермана — Рейнгардта для объемного определения общего содержания железа в минеральном сырье применяется сравнительно редко. Распространение получил оксидиметрический метод с предварительным восстановлением железа (III) в висмутовом редукторе. Подробнее см. в сб. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 8, изд. «Недра», М., 1965. — *Прим. ред.*

зема с фтористоводородной кислотой и прокаливания на стенках тигля появляются синие разводы окислов железа. Образование сплава железа и платины происходит более энергично в восстановительной среде (в присутствии графита, пирита) и зависит также от характера анализируемого материала (большое содержание FeO). Добавление перхлората или нитрата малоэффективно: перхлорат разлагается уже при 400° , когда температура смеси еще ниже температуры плавления. При сплавлении пробы и прокаливании выделенной кремневой кислоты в электрической печи потери железа за счет образования сплава с платиной значительно уменьшаются. У стандартного образца известняка, содержащего 1,63% Fe_2O_3 , в фильтрате и в остатке после отгонки кремневой кислоты (при прокаливании на горелке в пламени светильного газа) найдено 0,17% Fe_2O_3 [24]. При прокаливании в окислительной атмосфере электрической печи при 1200° потери Fe_2O_3 снижаются до 0,04%. При разложении полевых шпатов, слюд, глин и бокситов в обычных условиях до 50—70% присутствующего в них железа остается на стенках тигля.

Лучшим методом очистки платиновых тиглей является сплавление со смесью соды и буры. Сплав растворяют в разбавленной соляной кислоте, тигель прокаливают 1 час в электрической печи при 1000° и снова промывают разбавленной соляной кислотой. Если очистка проведена не тщательно, то возможно загрязнение других проб железом. При разложении порообразующих минералов смесью соды и буры (1:1) также происходит сплавление железа и платины. При сплавлении кордиерита $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ потери железа составляют более 50%. Наиболее надежные результаты получают при сплавлении пробы в серебряном тигле, так как железо в меньшей степени сплавляется с этим металлом [25]. Этот метод разложения пригоден для определения железа в силлиманите Al_2SiO_5 , муллите $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, кордиерите, кианите Al_2OSiO_4 , полевых шпатах, флюорите CaF_2 , боксите и др. Его можно использовать и при фотометрическом определении железа, например с производным триазина [26]. Результаты, полученные из стандартных образцов горных пород G-1 и W-1, оказались вполне удо-

влетворительными. Коллинз сплавлял 3 г образца G-1 с 5 г соды и 5 г кристаллической буры. Наши данные подтвердили наблюдения указанного автора. Таким образом, для определения небольших количеств общего железа пробу следует разлагать сплавлением с бурой и содой в серебряном тигле.

Сплавление с карбонатами щелочных металлов и последующее выщелачивание сплава водой часто применяется для группового разделения. Элементы, имеющие основной характер, остаются в осадке в виде карбонатов или гидроокисей. Амфотерные элементы (обычно высших степеней окисления) переходят в раствор в форме растворимых солей щелочных металлов. Кислотообразующие элементы также переходят в водную вытяжку сплава в виде анионов (хлориды, сульфаты, фосфаты). В раствор переходят те металлы, которые образуют устойчивые карбонатные комплексы (в основном уран и церий). Полнота разделения зависит оттого, насколько хорошо прошло разложение сплава. Если для разложения применялась смесь соды и буры (циркониевые минералы), то сплав распадается очень медленно.

Об отделении сульфатов от карбоната бария, стронция или кальция при разложении барита говорилось выше, на стр. 109. Однако для выделения малых количеств стронция (10^{-2} — $10^{-3}\%$) этот способ не пригоден [27]. В водной вытяжке сплава цинновальдита с содой содержится менее 20% общего количества стронция.

Следовые количества висмута полностью переходят в нерастворимый остаток в виде основного карбоната или гидроокиси. Это используется при полярографическом определении малых количеств висмута в граните [28]. Железо также остается в нерастворимом остатке в форме гидроокиси. Таким путем его определяют, например, в молибденовых и вольфрамовых рудах, сплавляя пробу с добавлением нитрата.

По нашим данным, в водную вытяжку сплава обычно переходит небольшая часть железа, и его можно определить фотометрически или другим удобным методом. Если анализируемое сырье содержит титан, в сплаве образуется щелочной титанат, который в водном растворе гидролизует с образованием гидроокиси. Фильтрованием

водной вытяжки титан можно отделить от основных количеств алюминия и кремния. Фосфаты и фториды переходят в фильтрат в виде анионов. Для их количественного отделения необходимо, однако, вторичное сплавление неразложившейся части сплава. Если проба содержит недостаточное количество железа, то часть титана переходит в раствор в коллоидной форме $Ti(OH)_4$; так, например, при анализе стекольных песков в раствор переходит более 90% титана. Цирконий в данном случае не является эффективным коллектором. В присутствии 40 мг $ZrOCl_2$ в пробе вместо установленных 0,095% TiO_2 найдено лишь 0,034%.

Аналогично титану ведет себя цирконий. Для количественного выделения гидроокиси необходимо добавить избыток ионов железа или титана, если их недостаточно содержится в анализируемом материале. В некоторых случаях рекомендуется подщелачивать водную вытяжку сплава раствором едкой щелочи до конечной концентрации 7—8% [29]. Для удаления мешающих фторидов, сульфатов и фосфатов рекомендуется двукратное сплавление в сочетании с полным выщелачиванием карбонатного сплава. При анализе цирконатов, содержащих тантал и ниобий, для сплавления необходимо применять поташ, чтобы образовывались растворимые в воде калиевые комплексные соли земельных кислот. Для подавления гидролиза соединений обоих элементов сплав растворяют с добавлением едкого кали, так как иначе отделение тантала будет неполным даже при трехкратном сплавлении.

При разложении касситерита сплавлением со смесью соды и буры (1 : 1) проявляется слабый амфотерный характер скандия, незначительная часть его переходит в водную вытяжку [30]. Это можно объяснить, предположив существование либо сканадат-ионов, либо карбонатных комплексов; возможно также образование коллоидного раствора в форме золя гидроокиси. При разложении касситерита с содержанием Sc_2O_3 0,11—0,15% в водной вытяжке обнаружено 5—6% общего его количества; при разложении других минералов, содержащих 10^{-2} — 10^{-3} % Sc_2O_3 , потери составляли примерно 1—2%. Если избегать продолжительного сплавления, то коли-

чество скандия в вытяжке сплава оказывается ничтожным. В качестве коллектора применялась гидроокись иттрия. Для выделения скандия и вольфрама из вольфрамита удовлетворительные результаты дает сплавление минерала с 10—20-кратным избытком соды с последующим выщелачиванием сплава водой [31].

Разложение силикатных пород сплавлением с содой после предварительного удаления кремнезема дымлением с концентрированной фтористоводородной кислотой и последующим выщелачиванием сплава часто используется для отделения ванадия от сопутствующих элементов. Вместе с ванадатом в раствор переходят молибденат, вольфрамат, хромат, комплексный карбонат урана и др. При этом в осадке гидроокисей остается менее 5% ванадия. При повторном сплавлении пробы количество переходящего в раствор ванадата ничтожно [32]. В добавлении окислителя нет необходимости. Это противоречит данным, приведенным в последней детальной работе Бока и Горбаха [33], согласно которым количество удерживаемого ванадата составляет примерно до 10%. Если ванадий в пробе имеет низшую валентность, то сплавление приводит к быстрому его окислению до ванадата.

Сплавлением со щелочными карбонатами с добавлением небольшого количества нитрата калия или перекиси натрия легко разлагаются бедные вольфрамовые и молибденовые руды [34]. При определении вольфрама или молибдена в магнетите $FeFe_2O_4$ и ильмените $FeTiO_3$ минерал перед сплавлением смешивают с кремнеземом (двукратное сплавление). К породам с малым содержанием железа и кальция перед разложением добавляют 0,2 г CaO , иначе водная вытяжка сплава будет мутной (при разложении гранита добавлять CaO не нужно). При сплавлении с содой хромит $FeCr_2O_4$ разлагается медленно и лишь в незначительной степени. Для определения изоморфных примесей хрома в минералах применяют окислительное разложение в присутствии перекиси натрия или нитрата в тигле из плавленного корунда. Если хром определяют фотометрически, при разложении применяют окислительную смесь карбоната и перхлората калия (25 : 1). Нитрат калия в этом случае непригоден,

так как образующийся в процессе сплавления нитрит калия сильно поглощает в ультрафиолетовой области (λ 370 мкм) [34]. Водную вытяжку фильтруют через бумажный фильтр, предварительно тщательно промытый раствором карбоната калия, чтобы извлечь из фильтра органические вещества с желтоватой окраской, которые поглощают приблизительно в той же области спектра. Бораты переходят в водную вытяжку сплава в форме щелочных солей [35]. При разложении минералов, содержащих большие количества бора, как, например, турмалин, рекомендуется двукратное сплавление. Количественное извлечение бората из сплава зависит от соотношения в минерале кремнезема и основных окислов металлов. При высоком содержании основных окислов к пробе добавляют 0,1—0,5 г SiO_2 и минерал разлагают сплавлением с шестикратным количеством соды.

Анализами стандартных образцов гранита и диабазы при растворении сплава в воде вновь было показано, что фториды переходят в раствор [36]. Чтобы снизить температуру плавления и предотвратить потери фтора при разложении, применяют такой пламень, как NaKCO_3 . Если исследуемый материал содержит значительное количество фтора, к плавню добавляют еще чистый SiO_2 . Для отобранного флюорита применяют двукратный избыток SiO_2 по отношению к анализируемому материалу. Так как растворимость карбоната и фторида кальция почти одинакова, то, чтобы уменьшить концентрацию ионов кальция, его переводят в нерастворимый силикат, который образуется в процессе сплавления с SiO_2 . При разложении фосфатных руд фториды не переходят в водную вытяжку количественно даже при трехкратном сплавлении [37].

Для определения фтора в корунде пробу рекомендуют сплавлять со смесью соды, кремния и двуокиси титана [38]; образующийся силикат титанила является эффективным растворителем корунда (рубина). При определении содержания фторидов в породах всегда необходимо применять чистые платиновые тигли, в которых до этого не работали с фтористоводородной кислотой, так как фториды глубоко диффундируют в стенки тигля.

Труднорастворимые фосфаты тория и редкоземельных элементов, например монацит $(\text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4$, легко разлагаются сплавлением со щелочным карбонатом; фосфаты при выщелачивании переходят в водную вытяжку сплава, и, чтобы их отделить, необходимо двукратное сплавление. Таким же способом можно отделить фосфаты от титана и циркония. Подобно фосфатам ведут себя арсенаты. Минерал сплавляют со смесью карбоната и нитрата; потери мышьяка при этом минимальные. Сульфиды окисляются при таком разложении до сульфатов и их отделяют вместе с хлоридами выщелачиванием сплава водой. Германий при выщелачивании частично переходит в раствор и частично остается в осадке гидратированных окислов и карбонатов. Содержание его в растворе зависит от состава анализируемого материала и условий сплавления [39].

Содержащийся в свинцовых концентратах иод освобождается при сплавлении со смесью карбоната и гидроокиси натрия. Сплав растворяют в горячей воде [40]. Угли необходимо предварительно озолить при 450° и лишь после этого можно проводить сплавление с поташом. При озолении потери иода не происходит [41].

Сплавление со щелочным карбонатом нельзя применять при определении таллия [42]: при таком разложении теряется 47—100% таллия. Добавляя вспомогательные плавни (SiO_2 , CaCO_3 и др.) можно снизить потери до 70%. Самым лучшим способом разложения, например, циннвальдита является растворение его во фтористоводородной и серной кислотах. При разложении теряется также большая часть таких легко летучих элементов как ртуть и селен [43].

Однако при сплавлении с содой при 950° глубоководных морских отложений, импрегнированных изотопом четырехвалентного Se^{76} , потери селена не происходит [44].

3. Сплавление с едкими щелочами

Едкий натр NaOH (мол. вес 40,00; т. пл. 328°)

Едкое кали KOH (мол. вес 56,11; т. пл. 360°)

Совершенно чистый едкий натр плавится при 328° , однако за счет содержания воды и карбонатов темпера-

тура плавления его снижается приблизительно на 10° . При температуре красного каления едкий натр начинает заметно улетучиваться. Он сильно гигроскопичен. Свойства едкого кали аналогичны. Обе щелочи являются весьма эффективными плавнями¹ [45]. Обычно их применяют в виде таблеток (гранул) весом примерно по 0,2 г; это позволяет приблизительно учитывать вес щелочи, взятой для работы. При сплавлении твердых гидроокисей, особенно едкого кали, выделяется значительное количество воды, что сопровождается вспениванием и разбрызгиванием щелочи. Чтобы избежать потери пробы, в тигле предварительно расплавляют 10—20-кратное (по отношению к весу пробы) количество плавня, затем обезвоженный таким образом пламень охлаждают и на его поверхность помещают тонко измельченную навеску анализируемого вещества. Содержимое тигля осторожно нагревают в течение нескольких минут на слабом пламени, не допуская распыления пробы, после чего температуру медленно повышают². Разложение проходит полностью за 5—15 мин. При сплавлении нельзя допускать «выползания» сплава вверх по стенкам тигля; чтобы этого избежать, тигель лучше поместить в отверстие, сделанное в асбестовой сетке. В конце сплавления еще жидкий сплав вращением тигля распределяют тонким слоем по стенкам тигля. После охлаждения сплав осторожно выщелачивают горячей водой. Если правильно проведено разложение, сплав выщелачивается за несколько минут.

Сплавление с едкими щелочами применяют для разложения, например, кварца, силикатов, стекольных песков, глин, природных окислов, вольфрамов, титанатов, фторидов, некоторых руд и пород, а также силицидов и карбидов металлов. Выщелачиванием сплава с водой легко отделяются амфотерные элементы V и

¹ В платиновой посуде сплавление с едкими щелочами производить нельзя. Золото и серебро лучше противостоят щелочам. Подробнее см. на стр. 104, 119, а также в приложении III. — *Прим. ред.*

² Поместив пробу в тигель, ее для лучшего «смачивания» щелочью увлажняют несколькими каплями раствора щелочи в спирту. — *Прим. ред.*

VI групп периодической системы, образующие в щелочной среде прочные кислотные анионы, например хроматы, вольфраматы, молибденаты и ванадаты. Окислителем обычно является кислород воздуха, а также нитраты или небольшое количество перекиси натрия.

Сплавление обычно ведут с заранее сплавленной щелочью в железных, никелевых, серебряных или золотых, но не в платиновых тиглях. При сплавлении с едким натром коррозия платиновых изделий происходит при 500° , а при сплавлении с едким кали — при температуре выше 400° [3]. При сплавлении с едким натром при 600° платиновый тигель теряет 100—200 мг веса; золотой тигель также растворяется, но значительно меньше: он теряет 30—40 мг. Родий ведет себя так же, как и золото; изделия из иридия и палладия при сплавлении со щелочами разрушаются. Золотые тигли выдерживают значительно более низкую температуру, чем платиновые, но при сплавлении щелочи разрушаются меньше, хотя при этом все же растворяется значительное количество металла, которое позднее в ходе анализа следует удалить. Лучше всего для сплавления со щелочами применять серебряные тигли. Переходящее в раствор серебро легко удаляют из него в виде нерастворимого хлорида. При таком сплавлении в пробе не происходит восстановления железа и образования его сплава с материалом тигля. Согласно нашему опыту, указанный способ является лучшим способом разложения горных пород при определении железа. Шайо [46] изучал разложение минералов, пород и некоторых видов промышленного сырья сплавлением с едким кали в толстостенной серебряной чашке. В таких условиях легко разлагаются ильменит FeTiO_3 , флюорит CaF_2 , полевой шпат, тальк $\text{Mg}[\text{OH}]_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ и серпентин $\text{Mg}_3[\text{OH}]_4\text{Si}_2\text{O}_5$, быстро реагируют также кварциты, бокситы¹ и вольфрамовые руды. Предварительное разложение применяют только для доломита и магнезита, известняк разлагают прямым сплавлением.

¹ Для разложения бокситов лучше применять не едкий натр, а едкое кали, так как в этом случае даже наиболее трудно вскрываемые диаспоровые бокситы разлагаются при $300\text{--}350^\circ$ за 10—15 мин [51]. — *Прим. ред.*

Навеску пробы 0,5 г сначала смачивают 5%-ным спиртовым раствором едкого кали, что способствует ее растворению в расплавленной щелочи. Если избыток плавня взят правильно, разложение происходит за несколько минут. Сплав быстро выщелачивается водой, раствор после подкисления соляной кислотой остается прозрачным (если не обращать внимания на небольшой осадок AgCl); кремневая кислота из него не выпадает.

Если провести предварительное восстановление окисленной руды или минерала прокаливанием их в токе водорода или даже аммиака, то щелочным сплавлением легко разлагаются и магнетит FeFe_2O_4 и лимонит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для ускорения разложения иногда навеску заворачивают в смоченную водой фильтровальную бумагу и медленно сплавляют с едким кали. Образующийся в процессе нагревания уголь оказывает восстановительное действие.

Никелевые тигли при сплавлении с едким натром или едким кали при 400° разрушаются незначительно. Их необходимо предохранять от прямого контакта с пламенем [47, 48]. При длительном сплавлении в никелевом тигле под действием кислорода воздуха или добавленных нитратов, и особенно перекиси натрия, в щелочном сплаве образуются высшие окислы никеля, которые даже после подкисления его соляной кислотой выделяют хлор, затрудняющий многие последующие операции. При разложении силикатов в сплаве происходит восстановление железа и образуется его сплав с никелем [49]. Количество сплавляемого железа зависит от его содержания в анализируемом материале.

Расплавленная смесь едкого натра и едкого кали при 350° еще не оказывает разрушающего действия на тефлон. При применении тиглей из политрифторэтилена (хостафлон) смесь можно нагревать только до 250° . Если температуру поднять выше 270° , синтетический материал разрушается полностью.

Разрушение тиглей затрудняет прежде всего определение следовых количеств элементов: с одной стороны, следы элементов удерживаются стенками тигля, с другой стороны, между материалом тигля и щелочным сплавом возможен обмен. Этой проблемой занимался Додсон [50]; он изучал определение следовых количеств

хрома, железа и кобальта в синтетических рубинах и сапфирах. Из его опытов следует, что при сплавлении с едким кали нельзя применять графитовый тигель, так как происходит адсорбция следов элементов из сплава. Серебряный тигель более пригоден, чем золотой, но даже в этом случае реакция между металлом и сплавом не исключена полностью. Никелевый тигель загрязняет сплав большим количеством примесей. Лучше всего использовать тигли из чистого циркония: они корродируют весьма слабо и обмен следовых количеств элементов между сплавом и тиглем не происходит. Сплавление производят в электрической печи при $400\text{--}450^\circ$ в течение $2\text{--}2,5$ час; 0,02 г пробы сплавляют с $10\text{--}20$ -кратным избытком едкого кали. При сплавлении в пламени газовой горелки тигель разрушается в неодинаковой степени.

Сплавление с едкой щелочью применяют для разложения ряда минералов. Кварц реагирует с плавнем очень быстро с образованием растворимого в воде щелочного силиката. Все кристаллические модификации двуокиси титана — анатаз, брукит и рутил [45] — растворимы в расплавленных едких щелочах. Щелочной титанат быстро гидролизует в воде с образованием гидроокиси титана. Корунд хорошо разлагается при сплавлении с едким кали [50], но при сплавлении больших навесок, например 1 г, разложение происходит не полностью даже при очень тонком измельчении пробы. Гидратированные окислы алюминия, например бёмит и диаспор $\text{Al}[\text{OH}]\text{O}$, разлагаются очень легко, как и большинство других бокситов [51]. Касситерит SnO_2 при сплавлении с едким кали разлагается не полностью, хотя на синтетический SnO_2 едкая щелочь действует почти так же, как и перекись натрия. При использовании большого избытка плавня (7,5 г КОН на 0,2 г пробы, измельчение — 325 меш) разлагается более 97% минерала [52]. Неполное разложение, по-видимому, обусловлено структурой минерала или образованием на зернах SnO_2 нерастворимого станината калия, который затрудняет дальнейшее действие щелочи. При добавлении небольшого количества цианида к расплавленной щелочи разложение идет легче, но при условии, что минерал тонко измельчен [45]. Сплавление не

имеет восстановительного характера; практически нельзя доказать присутствия в расплавленной массе ни станната, ни металлического олова. Реакция сопровождается бурным выделением N_2 , H_2 и NH_3 ; образующийся CO_2 поглощается сплавом. По данным Брунка и Хольтега [45], добавляемый цианид оказывает только механическое воздействие: выделение газов способствует перемещению минерала и тем самым прямому контакту с плавлением. Однако с таким объяснением нельзя полностью согласиться, поскольку цианид, например, не облегчает трудного разложения корунда или шпинели.

Навеску пробы 0,5 г помещают в никелевый тигель с 3—4 г предварительно расплавленного и охлажденного едкого натра и медленно нагревают до расплавления щелочи. После сплавления в течение 10 мин добавляют 0,05—0,1 г безводного цианида натрия и сплавление заканчивают при слабо-красном калении. Охлажденный сплав выщелачивают водой и остаток растворяют в соляной кислоте. Олово в растворе присутствует в виде хлоростанната. Бедные концентраты с содержанием олова до 15% в присутствии ильменита и вольфрамита разлагают сплавлением только с едкой щелочью. В этих же целях применяют сплавление со смесью едкого натра и буры¹.

Титанаты (ильменит) сплавлением с едким натром разлагаются уже при темно-красном калении. Также ведут себя природные фосфаты тория и редкоземельных элементов, например монацит $(Ce, La)PO_4$ и ксенотим YPO_4 . Разложение руд титана, представленных рутилом TiO_2 или ильменитом $FeTiO_3$, значительно ускоряется при добавлении борной кислоты; для 0,5 г руды берут 5 г смеси, содержащей 3,5 г KOH и 1,5 г H_3BO_3 [53]. Устойчивые минералы из группы шпинелей разлагаются сплавлением не полностью. Это относится даже к цинковой шпинели (ганит $ZnAl_2O_4$), которая частично представлена растворимыми в воде продуктами.

При разложении хромита сплав окрашивается образующимся хроматом в желтый цвет. Однако разложение

¹ Для разложения оловянных руд при сплавлении с едким натром в сплав добавляют в качестве восстановителя металлический натрий или цинк, что значительно ускоряет вскрытие касситерита. Подробнее см. в сб. «Анализ минерального сырья», Госхимиздат, Л.—М., 1956, стр. 546. — Прим. ред.

не бывает полным и при повторном сплавлении. Разложение минерала значительно ускоряется при добавлении окислителя [45, 54—57]; более эффективным окислителем по сравнению с хлоратом является нитрат или перекись натрия.

Природные сульфаты щелочноземельных элементов также разлагаются в сплавах едких щелочей. Сплав выщелачивают горячим 2%-ным раствором соды и карбонаты щелочноземельных элементов отделяют от сульфатов фильтрованием. Сплавление с едкой щелочью рекомендуется и для определения серы в природных сульфидах: пирите FeS_2 , сфалерите ZnS , галените PbS и др. Окисляют сульфиды непосредственно в процессе разложения, добавляя нитрат или перекись натрия. Если при сплавлении пламень не содержит окислителя, то образуется растворимый в воде сульфид; его окисляют в сильнощелочной среде перекисью водорода до сульфата.

Для определения молибдена или вольфрама в полиметаллических рудах анализируемый материал разлагают сплавлением со смесью едкого натра и перекиси натрия; часть меди переходит при выщелачивании сплава водой в раствор, окрашивая его в интенсивно-синий цвет. В этом случае сплав необходимо растворять в присутствии восстановителя — формальдегида или гидроксиламина. Разложение таким методом нельзя проводить при определении в сфалерите следов летучих элементов (селен и ртуть), так как значительные количества их в этом случае улетучиваются [58].

Разложение морских грубоководных глин, импрегнированных изотопом Se^{79} , показало, что при контролируемых условиях (600°) потерь селена не происходит, но в процессе сплавления селенит(IV) окисляется до селената (VI), который не соосаждается с гидроокисью железа [44].

Метод разложения силикатов зависит от структуры минерала. Глинистые минералы слоистой структуры — монтмориллонит, иллит, каолинит, хлориты и силикаты почв — реагируют очень быстро уже при $400—430^\circ$ [59, 60]. При кратковременном сплавлении полностью разлагаются также слюды, полевой шпат, кордиерит и везувиан [45]. Для разложения кианита Al_2OSiO_4 [48]

необходимо брать 40-кратное количество едкого кали и сплавление вести в течение длительного времени. Спудумен $\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$ в этих условиях разлагается медленно. Обычные амфиболы и турмалины дают после разложения небольшой остаток (2 мг на 1 г), который не растворяется в концентрированной соляной кислоте [45]. В плавне растворяется и берилл $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, причем при добавлении перекиси натрия процесс разложения ускоряется. Циркон ZrSiO_4 образует в сплаве цирконат натрия, но разлагается он неполностью. При определении циркония в глинах необходимо двукратное сплавление нерастворимого в концентрированной соляной кислоте остатка [70]. Смесь едкой щелочи с перекисью натрия или с бурой разлагают даже устойчивые минералы циркония [61].

Сплавление с едкими щелочами применяют для группового отделения металлов, которые в большинстве случаев имеют амфотерный характер. Сплавление со щелочами используется и для выделения лития из руд; гидроокись лития количественно переходит в водную вытяжку сплава с едким кали [62]. Для комплексометрического определения алюминия в бокситах [63] часто используют алюминаты, их отделяют фильтрованием от нерастворимых гидроокисей. Отделять бериллий в виде бериллоната нецелесообразно: при разложении пород основного характера значительное количество бериллия захватывается осадком гидроокисей. В кислых породах такой сорбции, как указывает Сендел [64], не происходит. По нашим данным, даже при разложении гранитоидов бериллонат не извлекается количественно при выщелачивании сплава водой.

Образующиеся при сплавлении щелочные цирконаты и титанаты гидролизуются в водном растворе с образованием нерастворимых гидроокисей. Двукратным сплавлением эти элементы можно отделить от мешающих определению ионов фторида и фосфата. Если порода содержит лишь следовые примеси циркония, то конечная концентрация едкой щелочи должна составлять 7—8%. В качестве коллектора служит гидроокись железа [29]. В то же время для количественного соосаждения гидроокиси титана рекомендуется снизить концентрацию ще-

лочи в растворе, добавляя карбонат аммония или насыщенный раствор CO_2 . В сильнощелочной среде часть гидроокиси растворяется. Водная вытяжка сплава содержит, кроме алюминия и кремнезема, ванадат, хромат, молибдат, вольфрамат, фосфат и арсенат. Для извлечения ванадия из ильменита или магнетита необходимо двукратное продолжительное сплавление с едким натром. Остальные минералы железных руд разлагаются сравнительно легко при добавлении перекиси натрия.

Бедные вольфрамовые руды легко разлагаются сплавлением; вольфрамат обычно определяют фотометрически в водной вытяжке. Такое разложение применяют и при определении примеси вольфрамит в касситерите. Богатые вольфрамовые руды удобнее всего разлагать кислотами, так как избыток ионов щелочных металлов препятствует полному выделению вольфрамовой кислоты. Однократным сплавлением шеелита CaWO_4 можно отделить следовые количества гидроокисей редкоземельных элементов от легко растворимого вольфрамата. Для разложения молибденита MoS_2 в плавень добавляют окислитель — перекись или нитрат натрия. В водной вытяжке сплава наряду с молибденом содержится незначительное количество железа. Такая же картина наблюдается при разложении некоторых пород [48]. У образцов нефелинового сиенита водная вытяжка сплава содержит до 20% общего количества железа. В молибденитах обычно присутствуют следовые количества примеси рения, который при сплавлении переходит в водную вытяжку в виде перрената [65, 66]. При сплавлении с едкой щелочью и перекисью натрия (4:1) в раствор переходит более 94% рения [67].

Небольшое количество фосфата, которое обычно присутствует в силикатах, при сплавлении со щелочью легко отделяется от избытка железа. Водная вытяжка наряду с фосфатами может содержать и присутствовавший в пробе арсенат. При исследовании стандартных образцов пород G-1 и W-1 было установлено, что в вытяжку переходит более 95% мышьяка [68].

Недавние исследования [69], проведенные с изотопом As^{74} , показали, что при сплавлении глубоководных морских отложений, содержащих следы мышьяка (7 мкг/г),

0,5% мышьяка улетучивается, а 1% удерживается в осадке гидроокисей и не переходит в водную вытяжку.

Авторы указанной работы рекомендуют такой метод: навеску силиката разлагают сплавлением с 1,5 г едкого натра в серебряном тигле в течение 10 мин. Охлажденный сплав выщелачивают 50 мл воды.

Из пробы можно также легко выделить фториды [70], причем для силикатов лучше проводить разложение сплавлением с едкими щелочами, а не с содой [71]. Одновременно с фторидами в вытяжку переходят иодиды [72] и бромиды [73]. При разложении гранита оливинового габбро, оливина и биотитового гнейса потери иода не превышают 10% (при содержании $10^{-5}\%$ I). Сплавление с едким натром в серебряном тигле удобно при определении общего содержания калия в изверженных и осадочных породах [74].

Танталаты и ниобаты при сплавлении с едким кали образуют растворимые в воде калиевые соли. Натриевые соли быстро гидролизуются, и тантал захватывается нерастворимой частью сплава. Разложение сплавлением можно применять, например, для определения радия в ниобатах с большим содержанием титана.

Сплавлением с едким натром проводят концентрирование следовых количеств ниобия в породах. Ниобий в виде нерастворимого ниобата натрия количественно остается в осадке гидроокисей [75].

Следовые количества ниобия определяют следующим способом.

Навеску породы 0,25 г озоляют в золотом тигле при 600—700°, чтобы окислить присутствующие сульфиды и органические вещества. Остаток сплавляют с 3 г едкого натра при 350—375° в течение 35—40 мин. Сплав охлаждают, выщелачивают 90 мл воды и оставляют на водяной бане. После добавления фильтровальной массы нерастворимую часть отфильтровывают и промывают разбавленным аммиаком (1:99). Осадок растворяют в 10 мл горячей соляной кислоты (1:1), а гидроокиси переосаждают разбавленным аммиаком и прокалывают в золотом тигле. После добавления 3 мг окиси магния процесс сплавления повторяют; ниобий определяют фотометрически в осадке в виде роданидного комплекса.

Указанным методом в стандартных образцах гранита G-1 и диабазы W-1 найдено соответственно $2,2 \cdot 10^{-3}$

и $9,6 \cdot 10^{-4}\%$ ниобия. Этот метод применим при анализе лабунцовита и других руд ниобия. Разложение сплавлением можно также проводить в железном и никелевом тиглях [76].

Другим очень эффективным способом концентрации следов ниобия и тантала является сорбция на выделенной кремневой кислоте [77]; используется он в основном при анализе гранита и грейзена.

После удаления кремнезема дымлением в тигле из тефлона следовые количества ниобия и тантала обогащаются в 200 раз. Конечное определение обоих металлов проводится спектроскопически¹.

Для определения активационным методом следов скандия в породах пробу и носитель сплавляют с едкой щелочью. Сплав выщелачивают водой, содержащие скандий гидроокиси осаждают и отделяют центрифугированием [78].

4. Сплавление с перекисью натрия Na_2O_2 (мол. вес 77,99; т. пл. 495°)

Чистая перекись натрия Na_2O_2 плавится почти без разложения, при темно-красном калении она разлагается с выделением кислорода. С легко окисляющимися веществами, подобными углям и опилкам (обращать внимание на чистоту образца!), алюминиевой пылью и серой она реагирует со взрывом. Хотя перекись натрия обладает хорошим разлагающим и окисляющим действием (окисляет, например, S до SO_4^{2-} , As до AsO_4^{3-} , Cr до CrO_4^{2-}), применяют ее при полных анализах сравнительно редко, так как получить Na_2O_2 в достаточно чистом виде трудно (она обычно загрязнена Si, Al, Ca, а часто и Cu, а также следами олова из полуды железной тары).

Перекись натрия используют главным образом в тех случаях, когда определяемый элемент необходимо перевести в соединение нужной степени окисления, растворимое в щелочной среде, и таким путем отделить от

¹ См., например, Русанов А. К., Алексеева В. М., Ильясова Н. В., Зав. лаб., 32, 696 (1966). — Прим. ред.

остальных элементов. Сплавление с перекисью натрия применяют для разложения руд и пород при определении серы, бериллия, олова, вольфрама, молибдена, ванадия, хрома, германия и др.

При обычном сплавлении навеску пробы тщательно смешивают с 5—15 г перекиси натрия и поверх смеси помещают 1—2 г плавня. Тигель (из подходящего материала, см. ниже) закрывают крышкой и нагревают в электрической печи при 400—700°. После расплавления массы тигель осторожно вращают, чтобы размешать неразложившиеся частицы, а затем сплавление продолжают еще 5 мин. Если сплавление ведут на газовой горелке, то сначала тигель прогревают 5—10 мин на плитке, а затем нагревают над верхним конусом пламени горелки до тех пор, пока содержимое тигля спокойно расплавится. При непрерывном помешивании смесь нагревают 5 мин при 400—600° и заканчивают сплавление, нагревая 1 мин при 700°. Сплав несколько охлаждают и разрыхляют, постукивая тиглем о железную подставку.

Чтобы избежать разрушения никелевых тиглей, Мюльберг [79] рекомендует проводить сплавление следующим оригинальным способом. Навеску пробы 0,5—1 г смешивают с 0,5—0,7 г угля, полученного из сахарозы, и 15 г перекиси натрия (уголь приготавливают сжиганием кристаллической сахарозы в закрытом фарфоровом тигле). После тщательного перемешивания содержимое тигля немного уплотняют, тигель закрывают крышкой, оставляя щель в 5—6 мм, погружают на две трети в воду и с помощью хлопчатобумажной нити зажигают смесь. После охлаждения сплав извлекают и переносят в стакан. Тигель наполняют 50 мл воды и полученный раствор выливают в стакан со сплавом; по окончании реакции раствор разбавляют до 300 мл. После растворения сплава в кислоте обычно остается небольшой нерастворимый остаток, его следует отфильтровать и вновь сплавить таким же способом со смесью угля и перекиси натрия или с содой в платиновом тигле.

Марвин и Шумб [80] изучили приведенный метод и рекомендовали использовать 15 г смеси (150 г перекиси натрия и 10 г угля сахарозы); пробу следует растереть до —100 меш. Плавнение происходит при температуре выше 1450°. Даже после многократного применения тигля вес его не изменяется.

Чаше вместо одной перекиси натрия применяют смесь соды или едкой щелочи с перекисью натрия. Добавление карбоната несколько снижает интенсивность окислительного процесса [2].

Харфам [81] предложил следующую методику сплавления в платиновом тигле.

В платиновом тигле объемом 60—70 мл и диаметром 6—7 см расплавляют примерно 15 г соды. Сплав распределяют по стенкам

тигля, в тигель вносят 8—10 г перекиси натрия и 1 г пробы и нагревают 3 мин при 650°. Полученный сплав быстро охлаждают, погружая тигель в воду, и выщелачивают.

В последние годы опубликован ряд сообщений с подробными методиками сплавления и спекания с перекисью натрия в платиновых или циркониевых тиглях [82, 83]. Замечательную устойчивость циркония по отношению к расплаву перекиси натрия обнаружил в 1951 г.

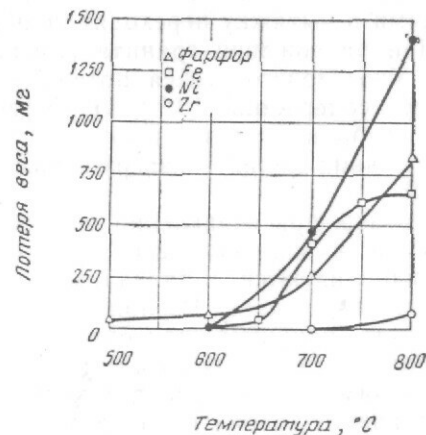


Рис. 1. Степень коррозии тиглей из различных материалов при сплавлении с перекисью натрия при температурах 500—800°.

Петретик [84]. Степень коррозии циркония зависит от его чистоты. При нагревании на открытом пламени потеря веса тигля составляет 5 мг циркония на каждый грамм перекиси натрия. По сравнению с никелевыми, железными и серебряными тиглями, которые за одну плавку с таким же количеством перекиси натрия теряют 100—200 мг веса, циркониевые тигли корродируют незначительно; применять их очень удобно. Янг и Страхам [85] изучали поведение тория, ванадия и циркония по отношению к различным плавням и подтвердили эти данные. Степень коррозии никелевых, железных, фарфоровых и циркониевых тиглей исследовали Блэк и Холбрук [86]. Полученные ими результаты показаны на рис. 1.

Антвейлер [21] применял циркониевые тигли для разложения пятиграммовых навесок проб силикатов с 20—25 г перекиси натрия и нашел, что они выдерживают до 150 плавов. Белчер [87] дополнил работу предыдущих авторов изучением коррозии циркониевых, платиновых, никелевых, железных, серебряных и фарфоровых тиглей при сплавлении с перекисью натрия в интервале

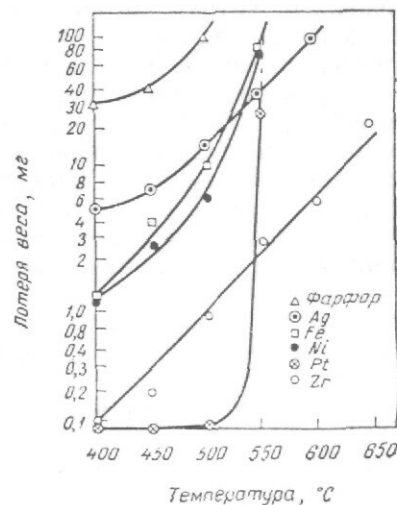


Рис. 2. Степень коррозии тиглей из различных материалов при сплавлении с перекисью натрия при температурах 400—600°.

температур от 400 до 600° (остальные условия были такими же, как и в работе Блэка и Холбрука [86]). Полученные результаты представлены на рис. 2. Кларк [88] изучал коррозию платины при 550°. Из приведенных данных о коррозии тиглей при сплавлении видно, что наиболее пригодным материалом для сплавления с перекисью натрия при температуре выше 550° является цирконий. Конечно, необходимо иметь в виду, что для таких работ нет универсального материала. Небольшие количества циркония, перешедшие в сплав, могут мешать при последующих определениях, поэтому во многих случаях удобнее проводить сплавление по приведенной выше методике Харфама [82]. Хотя в указан-

ной методике недостаточно точно указаны температура и время сплавления, она нашла применение также при работе с кварцевыми тиглями [89].

Проводя сплавление с перекисью натрия, необходимо помнить о разрушительном действии неразложившейся перекиси, которая переходит в раствор при выщелачивании сплава водой или кислотой; так, при определении хрома это приводит к ошибке в 1%. Диннин [90] устраняет влияние остаточной перекиси натрия, выдерживая раствор в течение 1 час; Белчер и Скелтон [91] разрушают перекись перманганатом калия. По данным Анибала [92], цирконий в щелочной среде образует перекисные соединения, которые после подкисления освобождают перекись водорода, восстанавливающую соответствующее количество CrO_4^{2-} .

При сплавлении с перекисью натрия или со смесью ее со щелочными карбонатами или едкими щелочами очень быстро разлагается большинство минералов группы сульфидов, полисульфидов и сульфосолей. После разложения сфалерита ZnS и его промышленных концентратов в водной вытяжке сплава можно определить, например, свинец и цинк, а из неметаллов — серу и фтор (от следов до 10%) [93]. После такого разложения небольшое количество серебра переходит в осадок гидроокисей, но почти 90% остается в растворе в форме аниона AgO^- [94]. Присутствующую в растворе кремневую кислоту выделяют, добавляя углекислый аммоний [95]. При определении в этом минерале ртути установлено, что при сплавлении с перекисью натрия потери ртути достигают 30%. Оставшаяся ртуть распределяется между водной вытяжкой сплава и осадком гидроокисей приблизительно поровну [96]. Указанный метод разложения с успехом применяется и для определения германия в сульфидном материале. Сплавлением с перекисью натрия легко разлагаются галенит PbS и другие содержащие свинец материалы. Свинец при этом переходит в раствор в виде плумбата, но если сплавление ведут в железном тигле, то он почти количественно сорбируется на образующийся гидроокиси железа. В аналитической практике это используется для отделения свинца при полярографическом определении олова [97].

Перекись натрия с успехом применяют и при разложении минералов и руд мышьяка; арсенат из водной вытяжки можно выделить либо восстановлением, либо отгонкой [98]. Соединения сурьмы и висмута также легко разлагаются перекисью натрия.

Очень часто перекись натрия применяют при определении серы в сульфидных минералах, особенно в пирите FeS_2 и марказите FeS_2 . Чтобы предотвратить слишком бурную реакцию окисления, к сплаву добавляют небольшое количество соды. Обычно сплавление проводят в железном тигле; его помещают в отверстие асбестовой пластинки, чтобы пламя горелки не соприкасалось со сплавом. Выщелачивание сплава водой протекает очень бурно и сопровождается сильным разогреванием смеси. Для восстановления продуктов окисления присутствующего марганца добавляют небольшое количество сухой перекиси натрия, избыток которой затем разлагают длительным нагреванием на водяной бане. Для определения серы обычно применяют аликвотные части вытяжки, из которой кремневую кислоту выделяют, либо выпаривая смесь с концентрированной соляной кислотой, либо снижая щелочность раствора пропусканием CO_2 . Последнюю операцию применяют и для отделения свинца. Для отделения свинца можно применить ионный обмен или при осаждении серы в виде сульфата бария замаскировать его, добавив EDTA [99].

При сплавлении с перекисью натрия до шестивалентного состояния, кроме серы, окисляются селен и теллур, при этом они переходят из сплава в водную вытяжку [100]. Перед восстановлением до металлов оба элемента предварительно восстанавливают до четырехвалентного состояния кипячением с соляной кислотой с обратным холодильником. При анализе руд для определения применяют как вытяжку, так и осадок гидроокисей.

При сплавлении с перекисью натрия легко разлагается молибденит MoS_2 ; присутствующий в молибдените рений переходит в ReO_4^- , и его определяют в вытяжке фотометрически [101]. Сплавление можно использовать и для разложения диарсенидов кобальта и ни-

келя группы сафлорит — скуттерудит. Оба элемента остаются в осадке гидроокисей, и их легко отделить от щелочного арсената, переходящего в водную вытяжку [102]. Таким же способом можно определить кобальт в молибденовых, вольфрамовых и ванадиевых минералах [103].

Различные смеси перекиси натрия со щелочными карбонатами и едкими щелочами являются эффективными плавнями для касситерита SnO_2 . Сплавление проводят в железном или корундовом тигле при 8—10-кратном избытке плавня и 800—900°. После охлаждения сплав выщелачивают водой. Если руда или концентрат не содержит других восстанавливающихся элементов (вольфрам, молибден и др.), кроме олова, его определяют иодометрически после подкисления и восстановления металлическим свинцом или алюминием аликвотной части вытяжки. В противном случае олово отделяют в виде бромид-дисцилляции из сильноокислой среды в токе газа [104]. Этим же способом разлагают бедные оловянные руды с высоким содержанием силикатов. После подкисления все находящееся в вытяжке олово адсорбируется на осадке кремневой кислоты, и таким путем его можно отделить от элементов, мешающих его определению [105]. Удаление олова выпариванием с концентрированной бромистоводородной кислотой удобно при определении сопутствующих ему элементов. Для определения элементов, образующих малорастворимые гидроокиси (например, индий или редкоземельные элементы), водная вытяжка готовится так, чтобы концентрация щелочи не превышала 5%. Осадок, содержащий весь индий, отфильтровывают на воронке Бюхнера, растворяют в соответствующей кислоте и отделяют индий экстракцией бромидного комплекса или адсорбцией хлоридного комплекса на анионите.

Сплавление с перекисью натрия удобно применять для разложения окисленных железных и титановых минералов и руд, особенно при определении хрома, серы, фосфора, ванадия, вольфрама, молибдена и некоторых других элементов.

Примерно к 5-кратному избытку перекиси натрия в железном тигле прибавляют навеску пробы, тщательно перемешивают стальной

проволокой и поверх смеси загружают приблизительно 3-кратное количество плавня. Для удаления влаги тигель нагревают сначала на песчаной бане, а затем медленно на горелке до темно-красного каления. После выщелачивания сплава водой раствор с осадком оставляют примерно на 20 мин в теплом месте для разложения перекиси натрия и окончания гидролиза титаната и цирконата. Охлажденный раствор помещают в мерную колбу, доводят до метки водой, перемешивают и берут пипеткой аликвотные части для указанных выше определений.

Минералы ниобия и тантала разлагают так же. Однако после выщелачивания сплава оба элемента частично остаются в осадке, поэтому всю смесь необходимо подкислить избытком кислоты и осадить ниобий и тантал купферомом, танином и т. п. Смесь выпаривают до паров серной кислоты, образовавшиеся сульфаты растворяют в щавелевой кислоте и выделяют кремневую кислоту желатиной.

Для анализа руд с малым содержанием ниобия и тантала навеску сплавляют в никелевом тигле с 10-кратным количеством перекиси натрия и сплав выщелачивают в полиэтиленовом стакане. После подкисления небольшим избытком серной кислоты нерастворимый остаток растворяют в смеси соляной и фтористоводородной кислот. Из полученного раствора оба элемента легко отделить практически от всех сопутствующих элементов сорбцией на анионитах [106].

Указанным способом можно разлагать двойные соединения окислов двух- и трехвалентных металлов — шпинели. Сравнительно быстро сплавляются хромиты, которые весьма трудно разлагаются другими плавнями. Разложение проводят в железных, никелевых, корундовых или циркониевых [107] тиглях. Прямое иодометрическое определение хрома из водной вытяжки не проводят, так как железо содержится в вытяжке в форме феррита, который дает положительную ошибку при определении хрома. Диннин [90] ввел в практику этот быстрый метод разложения, в указанных минералах он определял также кремневую кислоту [108]. Если для сплавления хромита применять смесь перекиси натрия и соды [109], то в осадок переходят карбонаты щелочноземельных элементов, а также гидроокиси ряда металлов, которые можно определить после отделения осадка.

В общем анализе неблагоприятное влияние оказывает алюминий; он остается в небольшом количестве в осадке, но главным образом переходит в раствор в виде алюмината.

Разложение силикатов сплавлением с перекисью натрия применяют лишь в тех случаях, если порода содержит сульфиды, арсениды, шпинели и т. п. Часто такое разложение проводят при фотометрическом определении хрома и ванадия или при определении фтора [110], селена [111], олова и висмута [112], тория [113] и редкоземельных элементов [114]. Так как некоторые элементы — бериллий, галлий и германий — в форме анионов значительно адсорбируются на гидроокисях двух- и трехвалентных металлов, то для их определения нельзя применять водные вытяжки щелочных сплавов, если работают в железных или никелевых тиглях [115]. Сплавление с перекисью натрия применяется при определении германия в его природных соединениях, и прежде всего в золе углей. В водную вытяжку переходит кремневая кислота, которая значительно влияет на дальнейшее определение. Поскольку железные тигли могут адсорбировать германий, сплавление лучше проводить в никелевых или корундовых тиглях [114].

Перекись натрия является одним из немногих эффективных плавней для природных окислов и силикатов циркония. Для сплавления применяют никелевые тигли, на стенки которых предварительно наносят защитный слой расплава соды. Водную вытяжку подкисляют соляной кислотой, и если образуется нерастворимый остаток, то его сплавляют с гидросульфатом калия. При так называемом взрывном сплавлении циркон $ZrSiO_4$ разлагают смесью перекиси натрия и чистого углерода [79] (см. выше).

В анализе силикатов нашли применение методы разложения спеканием с перекисью натрия в платиновом тигле при строго определенной температуре. Так, например, описано определение этим способом алюминия [116], тория [117], фтора [118] и «органического» углерода [119].

При определении тория и редкоземельных элементов в монацитах $(Ce, La)PO_4$ перекись натрия применяется не только как эффективный пламень, но и как вещество,

создающее среду для отделения фосфатов. Разложение минерала проходит очень быстро при 500° [120]. Подобный метод разложения пригоден для определения урана в монацитах и подобных ему минералах, кроме того, он также применяется для разложения ванадатов и их промышленных продуктов. Для разложения минералов и богатых ванадием руд достаточно провести спекание до образования однородной окрашенной в темный цвет массы.

Очень хорошо разлагаются сплавлением с перекисью натрия или ее смесью с содой или едкой щелочью минералы и богатые вольфрамом руды. Сплавление проводят в железном или корундовом тигле. Водная вытяжка сплава, как правило, содержит значительное количество марганцовистых солей, которые восстанавливают несколькими каплями перекиси водорода и после продолжительного выщелачивания при нагревании раствор с осадком переносят в мерную колбу. В аликвотных частях раствора определяют вольфрам, молибден, серу и мышьяк. Одновременно с вольфрамом в раствор переходит олово, которое мешает его определению. Дистилляционному отделению олова в виде бромида мешает вольфрамовая кислота, которая осаждается в кислой среде и способствует перегреванию раствора. Наиболее эффективным и удобным методом отделения олова является сорбция коллоидной оловянной кислоты на силикагеле, описанная Резачем [121]. Этот автор обратил внимание на значительную адсорбцию щелочного станната гидроокисью никеля, образующейся при сплавлении в никелевом тигле. В значительной степени сорбируются также ионы WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} .

Сплавлением с перекисью натрия, кроме вольфрамата, разлагают молибдаты и некоторые минералы урана [15].

Изучая разложение неизмельченных обломков пород и минералов, Антвейлер [21] исследовал возможность сплавления их с избытком перекиси натрия в циркониевом тигле. Он установил, что смесь 5 г образца и приблизительно 20 г перекиси натрия разлагается при 900° за 30—60 мин. После выщелачивания водой сплав быстро подкисляют азотной кислотой до 7,5%-ного раствора. Быстрым подкислением предотвращают выделе-

ние кремневой кислоты, в результате раствор хорошо фильтруется.

Указанный метод сплавления пригоден для разложения пород основного характера и гранатов; он обычно применяется при выполнении анализов непосредственно в полевых условиях.

Чтобы повысить эффективность действия перекиси или облегчить выделение определяемого элемента, предложены некоторые специальные смеси. Так, для разложения минерального сырья, содержащего торий, применяют смеси перекиси натрия с фторидом натрия или окисью железа [122]. Соли магния, добавленные к перекиси натрия, служат коллектором при определении индия в касситеритах SnO_2 [123]; при определении следов радия в силикатах такую же роль играют соли бария.

5. Сплавление с бурой $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (мол. вес 381,43; т. пл. 878°)

Бура является эффективным неокисляющим плавнем, применяемым для вскрытия трудноразлагаемых минералов. Обычно ее перед использованием перекристаллизуют и обезвоживают, нагревая в платиновой чашке сначала на водяной бане, а затем в муфельной печи при 800 — 900° . Часто применяют так называемую плавленную бурю, однако она сильно гигроскопична. После сплавления пробы с бурой, прежде чем приступить к собственно аналитическим операциям, бор почти всегда можно полностью удалить в виде летучего метилового эфира борной кислоты $B(ONH_2)_3$.

Бура — удобный и эффективный плавень для разложения окисленного сырья, содержащего алюминий, железо, титан, ниобий, тантал и некоторые другие элементы. Пробу смешивают примерно с 10-кратным количеством плавня и сплавляют в закрытом платиновом тигле сначала при низкой температуре, а затем при 1000° до образования прозрачного сплава. Титановые минералы необходимо сплавлять в течение почти 1 час, минералы ниобия и тантала — 2 час и более. Сплав после охлаждения обычно выщелачивают водой, а осадок растворяют в минеральной кислоте [81]. Нерастворимый

остаток отфильтровывают, прокаливают и сплавляют повторно. Так разлагают природные окислы алюминия — корунд Al_2O_3 , сапфир, рубин — и соответствующие им синтетические соединения. Из минералов титана таким способом разлагают рутил TiO_2 , ильменит $FeTiO_3$ и перовскит $CaTiO_3$, а из соединений, содержащих ниобий и тантал, — колумбит, пирохлор $NaCaNb_2O_6F$, микролит, эвксенит (Y, Ce, Ca, U, Th) $(Nb, Ta, Ti)_2O_6$ и др. В платиновом тигле нельзя разлагать ниобаты и танталаты сурьмы и висмута: окислы этих металлов легко восстанавливаются до металлов и сплавляются с платиной.

Фтористоводородную кислоту выгодно применять в качестве растворителя для плавней, содержащих буру. При продолжительном нагревании большинство металлов образует растворимые фторидные комплексы и поэтому легко отделяется от нерастворимых фторидов кальция, тория и редкоземельных элементов [124]. При выпаривании таких растворов с серной кислотой бор количественно отгоняется в виде BF_3 . Бура может служить плавнем для железных руд, в состав которых входят гематит Fe_2O_3 , магнетит $FeFe_2O_4$ и различные силикаты железа [125].

Чаще всего буру применяют для разложения циркониевых минералов, и главным образом силиката циркония [126].

В платиновом тигле предварительно плавят 4 г буры, жидкий плав распределяют по стенкам тигля и охлаждают. Затем в тигель вносят навеску пробы (0,3 г) и нагревают в течение 30 мин и более в пламени паяльной горелки (1200°). Так как расплавленная масса очень вязкая, то ее периодически помешивают платиновым шпателем. Сплавление заканчивают, когда сплав станет прозрачным и на дне тигля не останется неразложившихся частиц минерала. После охлаждения сплав выщелачивают 150 мл теплой разбавленной соляной кислоты (1:1), обмывая тигель. Полученный раствор выпаривают с 20 мл серной кислоты (1:1) до выделения обильных паров серной кислоты, разбавляют водой и отфильтровывают нерастворимый остаток.

Такой метод разложения предназначен для определения циркония осаждением купферомом, когда нет необходимости в удалении из раствора бора: если присутствующая борная кислота мешает анализу, необходимо

повторное выпаривание пробы с метиловым спиртом, насыщенным хлористым водородом [126]. Валах [127] применил этот способ разложения циркона $ZrSiO_4$ для определения следов свинца в геохронологических целях; сплав разлагают фтористоводородной кислотой и после отделения основного количества бора остаток растворяют в соляной кислоте.

В расплавленной буре очень хорошо растворяются такие трудноплавляемые силикаты, как, например, слюды и турмалины. При разложении, которое имеет характер щелочного сплавления, потеря фтора не происходит, а закисное железо кислородом воздуха не окисляется. Яннаш использовал этот метод для определения воды в минералах, которые без сплавления не теряют всю воду даже при нагревании до 1000°. Навеску минерала сплавляют с известным количеством безводной буры и после охлаждения взвешивают. Потеря веса соответствует общему содержанию воды.

Значительно чаще для разложения минерального сырья применяют различные смеси буры с содой. Их используют в основном для разложения окисных минералов и прокаленных гидратов окислов, осажденных аммиаком. Смесь буры и гидросульфата натрия пригодна для разложения флюоритов CaF_2 при отделении кремневой кислоты. В спектральном и рентгено-флуоресцентном анализе буру часто заменяют тетраборатом лития; сплавление ведут в присутствии некоторых окислов металлов, например окиси лантана [128] или окиси ванадия [129], которые служат внутренним стандартом.

Такой способ разложения применим при определении легких элементов в силикатах. Пробу смешивают с 2—3-кратным избытком плавня, сплавляют 30 мин при 950°, сплав переносят в платиновую чашку и после охлаждения измельчают до порошкообразного состояния. Порошок смешивают с фенолформальдегидной смолой и прессуют из него таблетки [130, 131].

В состав другого плавня, применяемого в рентгено-флуоресцентном анализе для вскрытия редкоземельных титанатов и аналогичных минералов, входят бура и перекись бария. В процессе сплавления перекись бария реагирует как окислитель, в то время как ионы бария помогают разрушить решетку минерала [132].

Метаборат лития пригоден в качестве плавня для вскрытия силикатов. Кроме того, им быстро разлагаются кислородсодержащие соединения, например шпинели, хромит FeCr_2O_4 , ильменит FeTiO_3 и другие стойкие минералы. Пробу смешивают с плавнем в соотношении 1:5 и сплавляют в платиновом тигле при 800° . Сплав растворяют в разбавленной азотной кислоте [133].

Аналогичный пламень применяют для разложения силикатов, анализируемых с помощью квантометра [134]. Пробу сплавляют со смесью карбоната лития и борной кислоты с добавкой соли кобальта в качестве внутреннего стандарта. Сплав измельчают до порошка; одну часть измельченного сплава используют для спектрального определения, другую взвешивают, растворяют в 2,5%-ной лимонной кислоте и используют для определения щелочных металлов методом пламенной фотометрии.

Сплавление с метафторборатом натрия описано в разд. 8, посвященном методам сплавления с фторидом.

6. Сплавление с борным ангидридом B_2O_3 (мол. вес 69,64; т. пл. 577°)

Как и бура, борная кислота является очень активным неокисляющим плавнем, и применяется она главным образом для вскрытия труднорастворяемых силикатов [135]. Борный ангидрид готовят из чистой борной кислоты, свободной от щелочных металлов; после 2—3-кратной перекристаллизации кислоту прокаливают в платиновом тигле при 1000° . Этот окисел весьма гигроскопичен, и поэтому после измельчения в агатовой ступке его хранят в плотно закрывающемся сосуде. Перед каждым разложением необходимое количество B_2O_3 тщательно растирают. В процессе сплавления борный ангидрид частично улетучивается в виде белых паров, при температуре выше 1500° потери его значительны. По данным Яннаша и Вебера [136], сплавлением с B_2O_3 можно полностью удалить из пробы фтор, отгоняющийся в виде BF_3 , не опасаясь потери кремневой кислоты. Изучая разложение криолита $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$, фторофосфатов и фторованадатов, Траверс [137] пришел к та-

кому же выводу, однако Гоффман и Ланделл [138] получили несколько другие результаты.

При вскрытии легкоразлагаемых силикатов к навеске добавляют 2—4-кратное количество плавня, а для труднорастворяемых проб количество плавня увеличивают до 5—6-кратного.

Платиновый тигель с пробой и плавнем нагревают 5—10 мин на слабом пламени, затем на полном пламени и наконец в пламени паяльной горелки. Чтобы не образовались комочки, сплав необходимо перемешивать платиновым шпателем. Полученный плав должен быть прозрачным и подвижным. Его быстро охлаждают, погружая тигель в холодную воду, растрескавшийся сплав переносят в платиновую чашку, добавляют 100—150 мл воды и 50 мл концентрированной соляной кислоты и выпаривают смесь до сиропообразной консистенции. Бор обычно мешает дальнейшему ходу анализа, поэтому его удаляют в виде летучего метилового эфира борной кислоты. Однако при применении метода Хазела [139] в производственном масштабе отделять бор не нужно.

Расплавленный борный ангидрид разрушает платину незначительно.

Борный ангидрид применяется главным образом в тех случаях, когда разложение каким-либо другим способом проходит с большим трудом. Так, борный ангидрид применяют при определении кремнезема в веществах с высоким содержанием фтора. Иногда, например при определении кремневой кислоты в флюоритах CaF_2 , флюоритовых концентратах и криолите, борный ангидрид заменяют непосредственно борной кислотой. Для повышения растворимости освобождающейся окиси алюминия к сплаву добавляют немного соды. Полное удаление фторида бора достигается при температуре примерно 1200° .

Борную кислоту можно применять и для разложения окиси алюминия при определении в ней щелочных металлов.

Навеску пробы смешивают с 1,5-кратным избытком плавня и недолго спекают в платиновом тигле на газовой горелке. Спек выщелачивают горячей водой и определяют в фильтрате щелочные металлы [140]. Для сплавления окиси алюминия применяют смесь углекислого лития и борного ангидрида; 1,25 г пробы, 1,4 г LiCO_3 и 1,7 г B_2O_3 сплавляют в платиновом тигле при 1500° [141]. Водную вытяжку сплава анализируют методом пламенной фотометрии.

Для определения азота в шлаке рекомендуется использовать эвтектическую смесь бора и окислов свинца. Смесь готовят из равных частей PbO , PbO_2 и $PbCrO_4$, смешанных с 13% B_2O_3 . Для количественного определения азота применяют 6—8-кратное по отношению к весу пробы количество плавня. Сплавление проводят в вакууме при 800—850° [142].

Изучая методы разложения некоторых минералов группы андалузита $AlO \cdot AlSiO_4$, Яннаш установил [135], что триклинный дистен (кианит) того же химического состава при сплавлении с борным ангидридом не разлагается.

7. Сплавление с гидросульфатами и пиросульфатами

Гидросульфат натрия $NaHSO_4$	(мол. вес 120, 06; т. пл. 185°)
Гидросульфат калия $KHSO_4$	(мол. вес 136, 17; т. пл. 214°)
Пиросульфат натрия $Na_2S_2O_7$	(мол. вес 222, 11; т. пл. 400°)
Пиросульфат калия $K_2S_2O_7$	(мол. вес 254, 33; т. пл. 414°)

Кислотное сплавление с гидросульфатом или пиросульфатом натрия (калия) применяется очень часто, главным образом для растворения окислов. Ввиду того что кислые сульфаты сначала необходимо перевести в активные пиросульфаты, выгоднее применять непосредственно пиросульфаты. Работать с ними удобнее, так как сплавление проходит более спокойно. При сплавлении с гидросульфатом вначале выделяется много воды, что сопровождается вспениванием и разбрызгиванием реакционной смеси.

В платиновом или кварцевом тигле (фарфоровые тигли используются редко) расплавляют плавень, дают ему немного охладиться, насыпают поверх него навеску вещества и нагревают сначала слабо, затем до темно-красного каления, чтобы получить подвижный и совершенно прозрачный сплав. При кислотном сплавлении кремнезем не разлагается, касситерит растворяется не полностью, окислы бериллия, циркония и тория растворяются с трудом. Когда сплавление закончено, еще теплый сплав выщелачивают водой или, чтобы предотвра-

тить гидролиз, разбавленной серной или соляной кислотой.

Основным действующим началом плавня является выделяющийся из пиросульфата серный ангидрид, который на стадии выделения обладает значительной реакционной способностью.

По сравнению с содой пиросульфат оказывает очень слабое окислительное действие. Он не окисляет марганец и хром, но легко окисляет железо [2, 143]. Смит [144] во многих случаях рекомендует применять вместо калиевых солей натриевые: они быстрее плавятся и образуют растворимые двойные соли с алюминием, цирконием и некоторыми другими металлами. При длительном сплавлении сплав необходимо охладить, затем добавить 1—2 капли концентрированной серной кислоты и осторожно расплавить. В тех случаях, когда значительная часть плавня разложилась до среднего сульфата (в конце сплавления и особенно при применении натриевых солей, которые разлагаются легче, чем калиевые), добавление кислоты необходимо.

При сплавлении с пиросульфатом платиновый тигель всегда разрушается и тем больше, чем дольше происходит сплавление; за одну плавку теряется примерно 1 мг платины. Часто растворенную платину необходимо удалить, так как она мешает анализу. Тем не менее таким сплавлением пользуются для тщательной очистки платиновых изделий. Золото и иридий устойчивы к действию пиросульфата при температурах до 600°, а тефлон не разрушается при температурах до 250°. Шеллер [145] и Лиль [146] рекомендуют применять для продолжительного сплавления кварцевые тигли, так как их коррозия практически ничтожна (0,16 мг за одну плавку) и сплав в контакте с неметаллическим материалом не вспенивается.

Природная окись алюминия, корунд Al_2O_3 , сапфир и рубин и сходные с ними синтетические соединения очень стойки к действию минеральных кислот и щелочных плавней. Окислительное щелочное сплавление ряда минералов можно проводить в тиглях, изготовленных из искусственной окиси алюминия. Указанные выше соединения хорошо растворяются в расплавленном пиросуль-

фате, если сплавление проводят с приблизительно 10-кратным количеством плавня в кварцевом или платиновом тигле. При сплавлении смеси необходимо ее хорошо перемешивать и нагревать до тех пор, пока она станет полностью гомогенной. Таким же способом разлагают и гидратированные окислы алюминия диаспор $Al[OH]O$ и гидрагиллит $Al[OH]_3$ — основные компоненты бокситов. Охлажденный сплав растворяют в разбавленной серной кислоте и, нагревая до паров серной кислоты, выделяют нерастворимый остаток; этот метод разложения применяют также для определения в указанном материале [147] галлия и циркония.

Оксисленные железные руды кислотным сплавлением разлагают сравнительно редко. Богатые руды в большинстве случаев растворяются в минеральных кислотах. При сплавлении раствор загрязняется материалом тигля, что может затруднить дальнейший ход определения. Чаше всего сплавление с пиросульфатом применяют для разложения нерастворимых остатков, содержащих окислы алюминия, хрома и титана и не разлагающихся кислотами. И все же Мелоан [148] считает сплавление с пиросульфатом универсальным методом разложения железных руд.

Сплавление проводят в конической стеклянной колбе, снабженной воздушным холодильником. Пробу следует тщательно смешать с плавнем, чтобы площадь соприкосновения веществ была наибольшей. Полученный в результате сплавления, которое проходит примерно за 30 мин, застывший сплав должен быть чисто-белым. После растворения в разбавленной серной или соляной кислоте железо восстанавливают каким-либо способом и определяют оксидиметрически.

Пиросульфат калия или натрия является хорошим плавнем для всех трех модификаций окиси титана — рутила, анатаза и брукита, а также «ильменорутила» и «стрюверита» [149] (разность рутила, содержащая железо, олово, ниобий и тантал), титаномагнетита и ильменита [81]. Сплавление с пиросульфатом удобно использовать для разложения богатых титановых руд и для определения титана в железных рудах и глинах. Сплавление проводят в платиновых тиглях с 6—12-кратным избытком плавня при температуре не выше

700°, чтобы избежать разложения образующегося сульфата титана. Охлажденный застывший сплав растворяют в 10%-ной серной кислоте, при этом титан количественно переходит в раствор. Выпариванием до паров серной кислоты выделяют кремневую, ниобеювую и танталовую кислоты и двуокись олова, не разложившуюся при сплавлении. Титан, как правило, определяют оксидиметрически с помощью раствора соли железа [111] после предварительного его восстановления металлическим цинком, цинковой амальгамой (в редукторе Джонса) или алюминиевой фольгой (непосредственно в растворе) [150]. При анализе отобранных минералов или рутиловых концентратов, чтобы не допустить гидролиза титана, сплав следует растворять в 5—10%-ной серной кислоте, содержащей перекись водорода или фтор-ионы как комплексобразующие реагенты. Для одновременного отделения титана от ниобия и тантала сплав растворяют в разбавленной азотной кислоте (1:1), 2%-ной по перекиси водорода. Образующиеся пероксотитановая кислота и пероксокомплексы ниобия и тантала разлагают нагреванием до 60°, при этом соединения ниобия и тантала количественно гидролизуются и выпадают малорастворимые ниобеювая и танталовая кислоты; осадок содержит лишь небольшое количество титана, который можно отделить, повторив весь процесс [149, 151]. Как и при разложении железных руд [148], титановые минералы сплавляют со значительным избытком плавня в конической колбе из боросиликатного стекла [152]. Этот метод успешно применяется для быстрого определения титана в богатом титановом сырье.

Касситерит под действием пиросульфата разлагается незначительно. Из сплава с пиросульфатом основные количества ниобия и тантала переходят в раствор винной кислоты. Сплавлением с пиросульфатом хорошо разлагаются окислы типа RO_2 . К ним относятся минералы тория бреггит и торанит ThO_2 , часто содержащие уран и редкоземельные элементы, а также окись циркония бадделит. Эти минералы сплавляют в кварцевых тиглях с пиросульфатом калия; если применять для сплавления корундовые тигли, вытяжка сплава загрязняется коллоидальной окисью алюминия [153]. Сплав удобно

растворять в горячем растворе щавелевокислого аммония. Торий обычно переходит в раствор в форме оксалатного комплекса, однако при высоком содержании редкоземельных элементов он соосаждается с осадком оксалатов.

Сплавлением со щелочными пиросульфатами разлагается большинство окисных соединений ниобия и тантала, в которых наряду с обычными металлами, очень часто присутствуют редкоземельные элементы, торий, цирконий, титан и уран. Разложение сплавлением со щелочными пиросульфатами очень эффективно, но выбирают его в крайних случаях, когда разложение серной кислотой оказывается недостаточным. Если в минералах присутствуют редкоземельные элементы или если тантала в них больше, чем ниобия, то для сплавления применяют натриевую соль плавня; в присутствии ионов калия образуются малорастворимые двойные сульфаты редкоземельных элементов, иногда фторотанталаты [106].

Навеску тонкоизмельченного минерала смешивают в кварцевом тигле с 10—12-кратным количеством $K_2S_2O_7$ (или $Na_2S_2O_7$), закрывают тигель крышкой и осторожно нагревают до начала образования жидкого сплава. Затем температуру постепенно повышают, чтобы закончить плавление при 600—700°. Разложение проходит за 1 час. Когда сплав станет прозрачным, нагревание заканчивают и сплав быстро распределяют по стенкам тигля. После охлаждения добавляют 1—2 мл концентрированной серной кислоты и осторожно нагревают до размягчения сплава. Если в процессе разложения пиросульфат превращается в сульфат, то сплав затвердевает. В таком случае добавляют необходимое количество концентрированной серной кислоты, чтобы вновь получить пиросульфат, и осторожно продолжают сплавление. Сплав растворяют в комплексобразующих растворителях, например в винной, фтористоводородной, щавелевой кислотах или в перекиси водорода.

Нерастворимый остаток, в состав которого входят кварц SiO_2 , касситерит SnO_2 , циркон $ZrSiO_4$ и другие гетерогенные примеси, анализируют отдельно. Незначительную часть ниобия и тантала, оставшуюся в нерастворенном остатке, отделяют повторным сплавлением после разложения силикатов концентрированными фтористоводородной и серной кислотами. Если сплав рас-

творяют в щавелевой кислоте, то Nb, Ta, Ti, Zr, Fe, Al и редкоземельные элементы иттриевой группы переходят в раствор в виде оксалатных комплексов, торий и уран растворяются лишь частично, а редкоземельные элементы цериевой группы и щелочноземельные элементы осаждаются в виде оксалатов.

В технологической практике этот способ разложения используют главным образом при анализе концентратов колумбит-танталита [154—156], пирохлора [157] и лопарита. При определении ниобия и тантала в породах [158] и бедных рудах [159] большую часть кремневой кислоты можно отделить предварительным разложением концентрированными фтористоводородной и серной кислотами [160]. Ниобий и тантал часто выделяют с помощью хроматографических методов [158] и ионного обмена [161]. Раствор сульфата, полученный в результате выщелачивания сплава пиросульфата серной кислотой, после установления необходимой кислотности служит фоном при полярографическом определении титана в ниобий-танталовых концентратах [162]. Небольшие количества урана можно определять методом осциллографической полярографии после подкисления вытяжки сплава фосфорной кислотой [163].

Другой группой минералов, которая количественно разлагается сплавлением с пиросульфатом, являются шпинели. Пиросульфаты в основном применяют для растворения природных алюминатов и хромитов, которые трудно разлагаются иными способами. Минералы этой группы разлагают сплавлением с пиросульфатом калия в тиглях из достаточно стойкого материала; полученный сплав растворяют разбавленной серной или соляной кислотой [164]. Подобные соединения хрома можно разлагать таким же способом, однако сплавление следует вести в течение достаточно длительного времени [165]. Температура сплавления не должна быть слишком высокой, чтобы образовавшийся средний сульфат хрома не разлагался и не переходил в малорастворимый основной сульфат. Поскольку растворимость двойного хромкалиевого сульфата меньше растворимости соответствующей соли натрия, для разложения применяют

пиросульфат натрия. Разложение можно проводить в толстостенном стакане из стекла симакс¹ [166].

Обладая окислительным действием, расплавленные пиросульфаты разлагают большинство сульфидов. Однако этот метод разложения применяют редко, поскольку обычно для разложения сульфидов достаточно кислотного разложения. Пиросульфат чаще используют при сплавлении нерастворимых остатков, полученных после разложения пробы кислотами, или при анализах колчеданных огарков, которые в основном состоят из окислов [167]. Скршиванек [168] применил этот способ сплавления для разложения пирита FeS_2 , пирротина, халькопирита CuFeS_2 и тетраэдрита при определении железа и меди. Сплав выщелачивают 10%-ной соляной кислотой, ионы окисного железа восстанавливают металлическим алюминием и железо определяют оксидиметрически. В аликвотной части кислого раствора медь отделяют от железа и других ионов осаждением аммиаком и определяют полярографически или электролитически. Сплавы сфалерита ZnS с пиросульфатом калия после охлаждения и измельчения исследуют методом рентгеноспектроскопии [169]. Сплавление с пиросульфатом целесообразно применять для разложения руд, содержащих небольшие количества серебра. Сплав выщелачивают водой и серебро определяют фотометрически [170] в аликвотной части полученного раствора после маскировки мешающих ионов EDTA.

Сплавлением с пиросульфатом разлагают флюорит CaF_2 и криолит $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$. Разложение проводят в платиновой чашке, смесь минерала с гидросульфатом и серной кислотой осторожно нагревают до появления белых паров, после чего температуру поднимают до расплавления смеси. Охлажденный сплав растворяют в разбавленной соляной кислоте и отфильтровывают нерастворимый остаток.

Сравнительно немного минералов группы силикатов разлагаются сплавлением с пиросульфатом. Лучше все-

го разлагаются очень стойкие к другим плавням силикаты алюминия, например различные кристаллические модификации соединения Al_2SiO_5 : дистен, кианит, андалузит, силлиманит; хорошо разлагаются титанаты, перовскит CaTiO_3 , псевдобрукит Fe_2TiO_5 , ильменит FeTiO_3 , пиропанит и другие силикотитанаты и несколько хуже — силикаты, содержащие большие количества циркония.

Различные типы почв и глин, в состав которых входят каолинит, тальк и другие слоистые силикаты, разлагают сплавлением с гидросульфатом при 800° . Сплавление ведут в электрической муфельной печи; смесь медленно нагревают до указанной температуры и продолжают нагревание до тех пор, пока выделяются белые пары серной кислоты и пока сплав не затвердеет [171].

Среди минералов, содержащих элементы пятой группы периодической системы, сплавление с пиросульфатом имеет наибольшее значение при анализе богатых руд и минералов ванадия. Пробы непосредственно сплавляют с гидросульфатом или пиросульфатом или предварительно кипятят с конц. H_2SO_4 и Na_2SO_4 , нагревают до сплавления с образующимся пиросульфатом и полученную смесь сплавляют до окончания реакции.

Разложение сплавлением с пиросульфатом используется при определении тория в монаците [172].

Пиросульфат легко разлагает сульфидные и окисленные соединения молибдена, который при этом окисляется до шестивалентного. Сплавление применяют для разложения молибденитовых концентратов при определении молибдена [173]. Этим же способом разлагают и минералы шестивалентного вольфрама. Сплавление выгодно применять главным образом при разделении кремневой и вольфрамовой кислот. Метод не пригоден для анализа шеелита CaWO_4 , так как при выщелачивании сплава необходимо работать с растворами такой кислотности, при которой начинает сказываться растворимость геля кремневой кислоты. Сплавление с пиросульфатом используется и при определении малых количеств урана в бедных рудах.

Сначала пробу разлагают смесью концентрированных серной и хлорной кислот, кислоты выпаривают и

¹ Чехословацкая марка химического жаростойкого стекла. —

остаток сплавляют с гидросульфатом. Уран определяют в растворе потенциометрически с применением дибензоилметана [174].

Как уже говорилось, сплавлением с пиросульфатом силикаты разлагаются плохо. Однако имеется ряд методов, в которых сплавление с пиросульфатом используется для определения гетерогенных примесей и одиночных компонентов пород. Эти методы применяются, например, при полевых анализах почв. Очень часто с пиросульфатом сплавляют нерастворимый остаток после разложения силикатов смесью концентрированных фтористоводородной и серной кислот и остаток после отгонки выделенного кремнезема. Используя оба указанных способа, можно быстро определить отдельные элементы, как, например, алюминий в глинах [175]. Вышеуказанный метод применяют обычно для фотометрического определения в породах титана (от ультраосновных до кислых пород), амфиболах, пироксенах, слюдах и более сложных ниобиевых, танталовых и редкоземельных минералах [176]. Фторид-ионы необходимо полностью выделить; с этой целью проводят повторное нагревание до паров серной кислоты и длительное сплавление при высокой температуре.

Ряд глинистых материалов при сплавлении с пиросульфатом разлагается с выделением аморфной кремневой кислоты, которая сравнительно хорошо растворяется в горячем 10%-ном едком кали. В то же время кристаллический кремнезем с обоими реагентами взаимодействует лишь незначительно, что позволяет сравнительно легко отличить его от кремнезема силикатов. Если даже часть природного кварца растворяется, то это компенсируется потерей кварца из тигля, в котором проводится определение [177].

В расплавленном пиросульфате хорошо разлагаются различные фосфориты и апатиты; после растворения сплава в азотной кислоте фосфор можно определить фотометрически. Большое значение сплавление с пиросульфатом имеет для геохимических методов разведки, выполняемых непосредственно в полевых лабораториях. Сплавление почвы или породы проводят в пробирке из боросиликатного стекла, нагревая ее на бензиновой го-

релке; одновременно с разложением происходит сжигание органических веществ.

Сплавление с пиросульфатом является способом избирательной отгонки фтора из минералов с высоким содержанием алюминия [178]. Навеску пробы сплавляют с 12-кратным количеством плавня в колбе для отгонки из кварцевого стекла. Выделяющийся фтористый водород вместе с током воздуха поступает в промывалку, наполненную 1 н. титрованным раствором NaOH. Содержание HF в этом растворе определяют объемным методом. С помощью другого варианта метода [179] (сплавление в лодочке в кварцевой трубке) фтор определяют при анализе рутила TiO_2 , брукита TiO_2 , амблигонита $LiAl(F, OH)PO_4$, боксита $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ и других минералов.

Сплавление со щелочными пиросульфатами иногда мешает дальнейшему ходу анализа. Часто в анализируемый раствор поступает большое количество щелочных металлов, что ограничивает применимость некоторых спектрографических и электрохимических методов определения. Применяемый гидросульфат бывает недостаточно чист, кроме того, раствор загрязняется продуктами коррозии тиглей. Все это затрудняет определение сопутствующих элементов и микроэлементов, содержание которых весьма невелико. Поэтому были проведены работы по изысканию плавня, который имел бы такую же, как пиросульфат, эффективность при разложении, легко выделялся из раствора, не разрушал платину и другие материалы и был легко доступен в достаточно чистом виде. Таким условиям удовлетворяет гидросульфат аммония.

Этим плавнем, как и пиросульфатом калия, разлагается большинство соединений, за исключением выделенных и прокаленных окислов ниобия, тантала и бериллия, которые разлагаются лишь при продолжительном сплавлении с гидрофторидом аммония. Плав пиросульфата аммония представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. 147°); его легко удалить дымлением при $200-300^\circ$. В тигле с хорошо закрывающейся крышкой реагент можно нагревать почти до 475° . При сплавлении из сплава отгоняются бор и мышьяк; менее летучие окислы,

например окислы молибдена и вольфрама, задерживаются в сплаве. При низких температурах гидросульфат аммония реагирует с платиной незначительно, но при высоких температурах или при продолжительном нагревании выгоднее применять кварцевые тигли [180]. Этот плавень применяют при спектральном анализе наиболее редких металлов и их соединений.

Другим специфичным плавлением, используемым в основном в пламенной фотометрии, является гидросульфат цезия, катион которого выполняет роль спектрального буфера [181]. В отдельных случаях для отделения фторида тория при анализе монацитов $(\text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4$ и других минералов, содержащих торий, в качестве плавня используется персульфат калия. Персульфаты также применяют для разложения ильменита FeTiO_3 [182].

Эффективность сплавления с пиросульфатом можно регулировать, проводя сплавление со смесями пиросульфата и других плавней или нейтральных солей. Так, например, для разложения вольфрамовых руд применяется смесь пиросульфата со щелочными карбонатами. Для разложения титановых минералов наряду с пиросульфатом удобна и смесь его с бурой, которая реагирует весьма быстро; сплав растворяют в разбавленной серной кислоте и определяют титан в растворе колориметрически [183]. Последовательным сплавлением со щелочными карбонатами и пиросульфатом можно разложить большинство минералов циркония и гафния, и главным образом стойкие силикаты: циркон ZrSiO_4 , лавенит, розенбушит и др. Если материал содержит много железа, сначала его обрабатывают соляной кислотой, неразтворимый остаток отделяют и сплавляют с содой, образующиеся растворимые силикаты выщелачивают водой и полученный в результате такой обработки остаток сплавляют с пиросульфатом. Сплав растворяют в 5%-ной серной кислоте до получения прозрачного раствора, неразложившуюся часть отфильтровывают и снова разлагают кислотным сплавлением [184].

Очень эффективным плавлением, пригодным для разложения многих окислов и силикатов, является смесь щелочного фторида и пиросульфата. При сплавлении с одним лишь щелочным фторидом сплав благодаря гидроли-

зу оказывается щелочным, и образующиеся в щелочной среде гидроокиси и оксифториды препятствуют взаимодействию фтористого водорода с кремнием. Образование гидроокиси можно легко устранить добавлением другого плавня, например пиросульфата натрия. Последовательным сплавлением очень хорошо разлагаются соединения кальция, железа, тория, а главное, алюминия; этот метод разложения универсален и пригоден для разложения циркона ZrSiO_4 , монацитовых песков, берилла $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, корунда Al_2O_3 , силикатных пород основного характера, глинистых пород, фосфатов и прокаленных при высоких температурах окислов.

К 0,5 г пробы в платиновой чашке добавляют последовательно 1 мл воды и осторожно 1 мл конц. HF . Смесь выпаривают на песчаной бане досуха, поверх остатка помещают 3 г KF , осторожно нагревают до плавления и жидкий сплав выдерживают 2—3 мин. После медленного охлаждения добавляют 0,5—1,0 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и снова плавят. Расплавленную массу распределяют по стенкам чашки, смачивают 3 мл конц. H_2SO_4 и нагревают до появления в сплаве пузырьков. Чтобы не допустить разбрызгивания, сплав быстро охлаждают и снова нагревают. Когда проба полностью разложилась, большую часть кислоты выпаривают на песчаной бане. Если в сплаве заметны неразложившиеся частички, то к смеси добавляют 4 г Na_2SO_4 и 2 мл конц. H_2SO_4 , нагревают до образования пиросульфата и проводят повторное сплавление. Сплав растворяют в 20 мл разб. HCl (1:1) и кипятят примерно 15 мин, чтобы растворить сульфаты и перевести обезвоженные фосфаты в ортокислоту. Сульфаты бария, стронция и некоторых редкоземельных элементов при этом не растворяются. Вся операция разложения длится 30 мин [185].

Описанный способ использовался при определении бериллия в метеоритах [186] и для отделения следов тория в породах [187]. Торий адсорбируется на сульфате бария, образующемся при добавлении к анализируемой пробе соли бария в качестве коллектора. Сплавление с фторидами аммония и пиросульфатом калия применяют также для выделения металлов платиновой группы из отобранных минералов ультраосновных пород [188].

Ряд ториевых минералов очень хорошо разлагается непосредственным сплавлением со смесью фторида натрия и пиросульфата (2:3) [189]. Выделенные минералы тория разлагаются очень быстро — за 2 мин. Такой же смесью можно разлагать фосфаты редкоземельных

элементов, но сплавление обычно длится 30 мин. Раствор сплава в 2%-ной серной кислоте применяют при флуориметрическом определении урана. Смесь гидрофторида калия и пиросульфата (1:10) можно применять для разложения многих минералов циркония, фторид циркония при этом не улетучивается, по-видимому, потому, что в сплаве образуется смешанный комплекс.

8. Сплавление с гидрофторидом калия KHF_2 (мол. вес 78,10; т. пл. 239°)

Гидрофториды, главным образом калия и аммония, применяют как плавни при неполных анализах для вскрытия некоторых труднорастворяемых минералов, таких, как ниобаты, танталаты или цирконы. Для определения кремния этот плавление не выгоден, так как в процессе плавки кремний улетучивается; однако гидрофторид удобно применять для разложения некоторых силикатов в тех случаях, когда необходимо определение других компонентов, кроме кремния. Сплавление ведут в платиновых тиглях при возможно более низкой температуре до образования прозрачного сплава. Сначала тигель помещают на асбестовую сетку и слабо нагревают, гидрофторид при этом переходит в нормальный фторид, что сопровождается затвердеванием сплава. Затем температуру горелки или муфеля медленно повышают до слабо-красного каления. Разложение заканчивают через 15—20 мин, более продолжительное сплавление излишне. Если за это время проба полностью не разложилась, то это указывает на слишком быстрое повышение температуры на начальной стадии сплавления (переход KHF_2 в KF). Если сплав не прозрачен, то его следует охладить, добавить несколько капель концентрированной фтористоводородной кислоты, дать возможность кислоте впитаться в сплав, высушить и повторить сплавление. Разложение сплавлением с гидрофторидом калия обычно заканчивается значительно быстрее, чем при использовании других плавней.

По своему характеру сплавление с гидрофторидами щелочных металлов и аммония относят к кислому плавлению. Реакционная активность фторида при разложе-

нии повышается, если катионы анализируемого материала образуют устойчивые комплексы, как, например, бериллий, цирконий, ниобий, тантал и т. д., поэтому щелочной фторид является замечательным плавнем для очень стойких силикатов бериллия и циркония, ряда ниобатов, окисей и др. Преимущества такого сплавления еще недостаточно оценены, хотя при проведении анализа силикатов они бесспорны. Применение гидрофторида связано, по-видимому, с тем обстоятельством, что фторид-ион довольно трудно полностью удалить из раствора, предназначенного для дальнейшего анализа. Такие трудности можно легко обойти, применяя, например, совместное сплавление с фторидом и пиросульфатом [185].

Разложение силикатов гидрофторидом рассматривают как двухфазный процесс; на первой фазе термической диссоциации выделяется фтористый водород, который на стадии образования весьма энергично разрушает решетку силиката. Эта часть разложения должна проходить при низкой температуре и настолько медленно, чтобы выделение и взаимодействие фтористого водорода длилось бы возможно дольше. После образования нормального фторида температуру повышают и сплавление продолжают при 700—800° (лучше в электрическом муфеле). На этой, второй фазе вскрываются окислы, которые переходят в комплексные фториды и оксифториды.

Из силикатных минералов таким способом чаще всего разлагают берилл $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_5\text{O}_{18}]$ и богатые бериллием минералы.

Тонкоизмельченный минерал (0,5 г) смешивают в платиновой чашке с 4—5 г гидрофторида калия и осторожно нагревают при низкой температуре до прекращения выделения паров и затвердевания массы. После чего температуру повышают до 700—800° и нагревают при этой температуре до образования полностью прозрачного сплава. Охладив сплав, осторожно добавляют 100 мл концентрированной серной кислоты и смесь нагревают. Для полного удаления фторид-ионов кислоту лучше выпарить досуха и прокалить сухой остаток в муфеле при 500°; при этой температуре происходит сплавление с образующимся пиросульфатом. После охлаждения сплав выщелачивают 70—80 мл 10%-ной соляной кислоты и кипятят для растворения безводных сульфатов.

Обычно бериллий при его содержании более 5 мг определяют весовым методом, осаждая фосфат бериллия

из раствора, содержащего EDTA¹. В этой же среде при pH 3,5 ионы бериллия можно осадить на катионите, тогда как остальные металлы, связанные в анионные комплексоны, остаются в растворе [190]. Для определения бериллия применяют и колориметрические методы [191, 192]. Сплавлением можно разлагать и бедные бериллиевые руды, однако для них рекомендуется проводить предварительную обработку фтористоводородной кислотой [193] или последующее щелочное плавление².

Сплавление с гидрофторидом применяют и при анализе стекольных песков, кварцитов и глинистых минералов с высоким содержанием кремнезема [194]. Танино [195, 196] предложил применять гидрофторид калия для разложения шлаков. Избытком плавня выделяют фторосиликат калия, который отделяют растворением сплава в смеси азотной кислоты и нитрата калия, после чего содержание кремния определяют объемным методом. Сплавление с фторидом аммония целесообразно применять для разложения берилла, турмалина и некоторых пород основного характера.

Механизм воздействия фторида аммония и его термическое разложение изучил Эрдей [197]. Он нашел, что при 145° выделяется аммиак и образуется гидрофторид, который и реагирует с силикатом. При разложении применяют 10-кратное количество плавня. Фторид-ионы удаляют двукратным выпариванием со щавелевой кислотой, которую разрушают нагреванием при 250°. Указанный метод разложения применяют при определении калия методом изотопного разбавления [198].

Сплавлением с фторидом аммония можно разложить трудновскрываемые кислотами силикаты: топаз, андалузит, кшанит и др. Перед разложением минералы целесообразно прокалить при 1000° и после охлаждения вы-

парить несколько раз с фтористоводородной кислотой. Частично разложенный минерал смешивают с плавнем и сплавляют. С фторидом аммония сплавляют концентраты шпинелей и металлов платиновой группы из ультраосновных пород. Этим методом разлагаются только силикаты, например оливин, серпентин, различные типы слюд и пироксен [188]. Гидрофторид аммония применяют также для разложения окислов ниобия и тантала [199].

Гидрофторид калия — это единственный надежный плавень для циркона $ZrSiO_4$, разложение которого происходит с одновременным образованием фтороцирконата и фторосиликата калия.

Разложение можно проводить двумя способами:

а. Навеску пробы смешивают с 4-кратным количеством плавня и очень осторожно нагревают, чтобы образовалась средняя соль. Эта начальная стадия продолжается 1 час и более. Если процесс сплавления прошел слишком быстро, сплав смачивают концентрированной фтористоводородной кислотой и нагревание повторяют. Затвердевший сплав нагревают на горелке или в муфельной печи, постепенно повышая температуру до ярко-красного каления, и плавят 30 мин.

б. Навеску сплавляют в платиновом тигле с 12—15-кратным количеством плавня на слабом пламени, периодически помешивая платиновым шпателем, затем повышают температуру до образования чистого сплава. На этой стадии сплавление прекращают, иначе возможны потери циркония из-за летучести его фторида [200].

Сплав, полученный по одному из указанных способов, растворяют в разбавленной серной кислоте (1:1) и нагревают до выделения паров серной кислоты.

Перед разложением циркона, ассоциированного с монацитовым или фосфатным концентратами, целесообразно провести предварительное разложение основных компонентов кислотой (азотной или хлорной), а затем нерастворимый остаток сплавить с гидрофторидом.

Из окисленных минералов сплавлением с гидрофторидом калия разлагают некоторые шпинели, например хромиты $FeCr_2O_4$ [201] и хризоберилл $BeAl_2O_4$. При таком сплавлении высших окислов марганца марганец восстанавливается до трехвалентного, и его после растворения сплава в фосфорной или пиррофосфорной кислоте определяют объемным методом с солью Мора. Определению мешает большое количество двухвалентного

¹ См., например, Пршибил Р., Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, М., 1960. — *Прим. ред.*

² При определении бериллия в горных породах и минералах в СССР широко используют как колориметрические, так и весовые методы после разложения материала сплавлением с гидрофторидом калия; см. сб. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 8, изд. «Недра», М., 1965. — *Прим. ред.*

марганца, поэтому указанный метод применяют главным образом для анализа пиролюзита MnO_2 , полианита и т. п. [196].

Сплавление с гидрофторидом позволяет вскрывать ниобаты и танталаты, содержащие уран и другие трудно-разлагаемые минералы урана. Уран из раствора извлекают соосаждением на фосфате титана в присутствии EDTA и определяют флуориметрически¹.

Присутствие фторид-ионов в растворе выгодно используют для отделения редкоземельных элементов и тория при одновременном разложении их минералов [202]. Так, сплавлением с гидрофторидом разлагают монациты $(Ce, La)PO_4$ [203, 204] и монацитовые концентраты. Силикатный материал до сплавления с гидрофторидами следует разложить фтористоводородной кислотой.

Сплав обрабатывают в большой платиновой чашке 5%-ной HF и нагревают 1 час, чтобы получить нерастворимые фториды редкоземельных элементов, тория и урана в хорошо фильтруемой форме. При малом содержании этих металлов их соосаждают, добавляя соли кальция.

Таковыми же активными плавнями, как гидрофториды, являются фтороборат- и метафтороборат натрия. Фтороборат натрия плавится при $400-450^\circ$, а разлагается при более высокой температуре. При сплавлении с ним хорошо вскрываются многие минералы и трудноразлагаемые горные породы. Этот способ применяют для разложения берилла при определении его весовым методом [205, 206].

Навеску пробы сплавляют с 10-кратным количеством плавня примерно при 540° до образования прозрачного сплава. После охлаждения сплав выщелачивают горячей водой. Действием карбонатов из раствора осаждают алюминий и железо в форме малорастворимых комплексных соединений. Бериллий осаждают кипячением с горячим 10%-ным раствором хлорида бария, образующемуся соединению $BaBeF_4$ дают отстояться на водяной бане, отфильтровывают, промывают горячей водой до отрицательной реакции на хлор-ионы, высушивают при $110-120^\circ$ и взвешивают.

Метафтороборат действует аналогично фтороборату; соединения готовят нагреванием фторида натрия и бор-

¹ См. сб. «Методы определения радиоактивных элементов в минеральном сырье», Госгеолтехиздат, М., 1958. — *Прим. ред.*

ной кислоты (в молярном соотношении) при $750-1050^\circ$ до образования прозрачного сплава состава $Na_2B_2O_3F_2$. Этот плавень применяют для вскрытия стойких силикатов и горных пород, трудноразлагаемых кислотами, в основном при определении закисного железа.

Пробу сплавляют с 6-кратным количеством плавня в запаянной трубке из стекла пирекс при 950° в течение 15 мин. После охлаждения сплав растворяют в разбавленной серной кислоте и определяют закисное железо объемным методом.

Указанный плавень также применяют для разложения огнеупорных материалов при полярографическом определении двух- и трехвалентного железа [207, 208].

9. Сернощелочное сплавление (фрейбергский метод)

Удобным способом разложения минерального сырья, содержащего мышьяк, сурьму, олово, молибден, германий, а иногда и ванадий и вольфрам, является сернощелочное сплавление, известное как «фрейбергский метод разложения». В процессе такого сплавления образуется щелочной полисульфид, при взаимодействии с которым указанные элементы образуют комплексные сульфиды, которые можно выщелачиванием сплава горячей водой легко отделить от нерастворимых сульфидов. Для сплавления обычно не применяют в качестве плавня непосредственно щелочной полисульфид или сульфид. Полисульфид образуется в результате взаимодействия серы и щелочного карбоната при высоких температурах в процессе сплавления.

Соотношение компонентов смеси для сплавления выбирают таким, чтобы на 3 весовых части серы приходилось 5 частей поташа; для соды это соотношение равно 3:4 (допустим некоторый избыток серы против указанных количеств карбоната). При правильно выбранных условиях сплавления нерастворимые сульфиды выделяются в хорошо фильтруемой кристаллической форме. Анализируемый материал перед сплавлением тонко измельчают. Навеску минерала смешивают с 6—8-кратным весовым количеством смеси тонкоизмельченной серы, перекристаллизованной из сероуглерода,

и безводной соды или поташа. Поверх полученной смеси помещают дополнительно примерно 2 г сернощелочной смеси. Шихту взвешивают и перемешивают непосредственно в фарфоровом тигле, который наполняют не более чем на две трети. Закрытый тигель осторожно нагревают на слабом пламени, очень медленно повышая температуру.

На этой, первой стадии плавления сера, не сгорая, образует с карбонатами и другими реакционноспособными веществами щелочной полисульфид. Через 15—20 мин температуру плавления повышают. Под влиянием высокой температуры (вторая фаза сплавления) металлы образуют сульфиды, которые в свою очередь переходят в кристаллическую форму, пока в расплаве присутствует щелочной полисульфид. После 10—15-минутного сильного нагревания тигель охлаждают. Охлаждение не следует вести слишком быстро, иначе тигель может лопнуть¹.

В процессе выщелачивания горячей водой мышьяк, сурьма и олово (молибден, ванадий, вольфрам, германий) переходят в раствор в виде сульфосоей, в то время как сульфиды остальных металлов остаются нерастворенными. Во избежание образования коллоидного сульфида железа объем раствора при выщелачивании не должен быть слишком большим (не более 100 мл). Если раствор имеет зеленый оттенок, к нему добавляют кристаллический хлорид калия или нейтрализованный раствор хлорида аммония и оставляют на водяной бане до полного осветления. Прозрачный раствор, который может иметь золотисто-желтую окраску, фильтруют, а остаток в стакане промывают 1%-ным раствором сульфида натрия и наконец горячей водой. Если, несмотря на все принятые предосторожности, фильтрат будет иметь зеленую окраску, к нему прибавляют 1 г хлорида калия и коллоидный сульфид железа коагулируют нагреванием на водяной бане. В промывную жидкость добавляют небольшое количество хлорида калия.

¹ Технику сплавления см. в работе Билльц Г., Билльц В. Количественный анализ, Госхимиздат, М.—Л., 1933, стр. 241, 321.—Прим. ред.

Если в процессе сплавления применялось много плавления, вытяжка после подкисления содержит большое количество серы. Чтобы избежать этого, к золотисто-желтому фильтрату, нагретому до 60—70°, медленно добавляют раствор цианида калия до перехода окраски жидкости в светло-желтоватый цвет. Цианид калия можно заменить сульфатом натрия, который переходит при этом в тиосульфат. Все указанные операции необходимо проводить в вытяжном шкафу!

К полученному фильтрату добавляют по каплям разбавленную соляную или уксусную кислоту, при этом выделяются сульфиды мышьяка, сурьмы и олова (молибдена, германия, частично вольфрама и ванадия); их оставляют на ночь в растворе, чтобы получить в легко фильтруемой форме. Сульфид германия образует очень устойчивую сульфосоль, которая разлагается лишь 3,5 н. HCl, а полностью выделяется даже при еще большей кислотности раствора (6—8 н.). Поэтому германий можно отделить от мышьяка и сурьмы, медленно повышая кислотность среды. Сульфиды олова и германия в присутствии фторида и оксалата не осаждаются. Хотя ванадий и вольфрам сернощелочным сплавлением можно перевести в раствор в виде сульфосоей, после подкисления сульфиды этих элементов количественно не выделяются. В присутствии винной кислоты они совсем не осаждаются; используя это, можно отделить молибден, олово, сурьму и мышьяк от вольфрама и ванадия.

В присутствии избытка солей калия в раствор частично переходит полисульфид меди. При разложении руд в качестве плавня используют главным образом смесь серы и поташа, так как не только сульфид железа, но и сульфиды никеля и кобальта имеют тенденцию к образованию коллоидных растворов. Если анализируемый материал содержит большое количество никеля и мышьяка, рекомендуется увеличить соотношение плавня к пробе (до 15:1) и вести сплавление в течение более длительного времени. При разложении проб, богатых мышьяком и ртутью, в связи с летучестью этих элементов возможны их потери, поэтому температуру необходимо повышать очень медленно и осторожно.

При указанном сплавлении нельзя пользоваться платиновыми тиглями, так как они значительно разрушаются.

Фрейбергский метод разложения наиболее целесообразно применять при анализах отобранных минералов и богатых руд. Простота отделения сульфосолей от сульфидов значительно облегчает ход анализа. Этот метод разложения применяют при анализе бурнонита $PbCuSbS_3$, джемсонита $Pb_4FeSb_6S_{14}$ и других минералов, содержащих сульфосоли свинца и сурьмы. Указанным методом хорошо разлагаются многочисленные сульфоантимониты и сульфоарсениды серебра, многие из которых, как миаргирит $AgSbS_2$, стефанит Ag_5SbS_4 , перцилит $PbCl_2CuO \cdot H_2O$, полибазит Ag_9SbS_6 , пираргирит Ag_3SbS_3 и прустит Ag_3AsS_3 , относятся к числу благородных серебряных руд.

Наиболее важными членами этой группы сульфосолей мышьяка и сурьмы являются тетраэдриты общей формулы $R_3(As, Sb)S_{3-4}$, где R — серебро, ртуть, медь, цинк, свинец, железо, висмут и др. Мышьяк-содержащие минералы этого ряда — теннантиты — легче разлагаются смесью соды и серы (5:3) при использовании 10—12-кратного избытка плавня; минералы с преобладающим содержанием сурьмы разлагают смесью соды и серы (1:1) при 8-кратном избытке плавня. При разложении фрейбергским методом теряются значительные количества ртути — основного компонента богатых ртутью минералов этой группы (шватцит, содержащий до 20% ртути), — вследствие чего ее следует определять из отдельной навески. Отфильтрованные сульфиды I и III аналитических групп можно после растворения легко разделить, например, методом ионообменной хроматографии.

Фрейбергский метод разложения часто применяют для разложения полиметаллических руд с малым содержанием сурьмы. Сульфоантимонит после отделения осадка сульфидов обычно окисляют смесью серной кислоты и перекиси водорода до Sb^{5+} , которую определяют фотометрически [209, 210]. Для определения больших количеств Sb применяют полярографический [211] или объемный [212] метод.

Кроме сульфоантимонита, указанным методом разлагают многочисленные сульфостаннаты меди и свинца, в том числе станнин Cu_2FeSnS_4 — важную сульфидную руду олова — и канфилдит $Ag_3(Sn, Ge)S_6$ — один из малоизвестных минералов германия. При анализах руд цветных металлов этим же способом разлагают небольшие количества тонкоизмельченного касситерита SnO_2 . Разложение ведут смесью карбоната натрия-калия и серы (2:1), используя 7-кратный избыток плавня. Долежал [211] и Вейсс [213] для последующего удаления серы рекомендуют окислять ее до сульфат-иона в сильнощелочной среде перекисью водорода. В полученном растворе олово можно определить полярографическим, объемным или каким-либо другим способом. Разложение фрейбергским методом применяют при определении олова в бедных оловянно-вольфрамовых и полиметаллических рудах и горных породах. Пробу сплавляют с 8-кратным количеством смеси соды и серы (4:3) и сплав выщелачивают небольшим количеством горячей воды. Олово определяют в фильтрате фотометрически с помощью роданидного метода или используя метиловый фиолетовый [214].

Сплавлением с 6-кратным избытком смеси соды и серы легко разлагаются такие минералы германия, как аргиродит $Ag_3(Ge, Sn)S_6$, канфилдит $Ag_3(Sn, Ge)S_6$ и германит $Cu_3(Ge, As)S_4$, являющиеся важными источниками для получения германия. После выщелачивания сплава водой германий в виде сульфосоли переводят в раствор и отделяют таким путем от серебра, меди и железа, являющихся главными компонентами указанных минералов. Так же легко сернощелочным сплавлением вскрывают молибденит MoS_2 , молибденитовый концентрат и бедные молибденовые руды. В аналитической практике, однако, этот способ выбирают редко. Фрейбергский метод разложения также применяют для отделения висмута от избытка мышьяка, сурьмы и молибдена при анализе висмутовых руд и для определения цинка, свинца и серебра в шлаках после выплавки металлического мышьяка и сурьмы.

Сернощелочное сплавление используется и при вскрытии многих арсенидов кобальта и никеля из группы

саффлорит — скуттерудит. Чтобы уменьшить потери мышьяка, пробу тонко измельчают и сплавляют с 20-кратным избытком смеси плавня. Этот метод разложения применяют при анализе кобальтовых минералов: смальтина, кобальтина CoAsS и др. Минералы с преобладающим содержанием никеля (хлоантит, герсдорфит NiAsS , раммельсбергит NiAs_2 и т. д.) также легко разлагаются сернощелочным сплавлением, но образующийся коллоидный сульфид никеля очень затрудняет дальнейший анализ.

10. Сплавление с восстановителями

Сплавление с восстановителем при анализе неорганического сырья применяют не так часто, как ранее указанные способы разложения. Обычно его используют для вскрытия очень стойких минералов, как, например, касситерит. Пробу сплавляют со смесью плавня и присадки-восстановителя; сплавление сопровождается восстановлением анализируемого компонента вплоть до элементарного металла. Продукт реакции обычно легко растворим в воде или разбавленных минеральных кислотах. Большинство таких реакций протекает в щелочных плавнях (едкая щелочь, карбонаты); в определенных условиях образовавшийся металл снова растворяется в плавне.

Таким путем легко восстанавливаются окислы тяжелых металлов, в основном свинца, меди, сурьмы и висмута. Этот способ обычно используют при определении драгоценных металлов (Ag , Au) и металлов платиновой группы. К пробе добавляют глет и восстановитель; восстановленный расплавленный свинец растворяет драгоценные металлы, и они вместе с каплями свинца образуют на дне свинцовый королек «веркблей». Указанный способ концентрирования драгоценных металлов в сочетании с так называемой купеляцией относится к наиболее старым аналитическим методам, известным со времен средневековья. Большой вес анализируемого материала гарантирует представительность образца руды драгоценных металлов. Поэтому эти так называемые пробирные методы применяют до сих пор для арбитраж-

ного определения серебра, золота и платиновых металлов.

Анализ ведется в три стадии. Сначала пробу смешивают с избытком смеси для сплавления и плавят в шамотном тигле в электрической или коксовой печи. При этом проба плавится и частично восстанавливаются добавленный глет и высшие окислы железа. Сода, бура и глет разлагают присутствующие алюмосиликаты с образованием соответствующих щелочных или свинцовых кремневых солей. Восстановленный жидкий свинец циркулирует по плавню, в свою очередь восстанавливая сульфиды серебра и теллуриды золота до металлов, которые растворяются в расплавленном свинце. В процессе разложения выделяются газы, которые перемешивают сплав, смачивающий стенки тигля; по окончании реакции капли свинца собираются на дне тигля. Тигель вынимают из печи и оставляют до охлаждения (или содержимое тигля выливают в приготовленную железную изложницу). Охлажденный тигель разбивают, извлекают из него веркблей и тщательно его очищают. На второй стадии анализа проводят так называемое шлакование. Королек помещают в чашку для шлакования, добавляют присадку размельченной плавенной буры и нагревают примерно до 950° . Все металлы, за исключением драгоценных, переходят в буросодержащий шлак; свинец в этих окислительных условиях окисляется до глета. В некоторых случаях шлакование производят без присадки буры, используя в качестве плавня образующийся глет. На конечной, третьей стадии королек, уменьшающийся по весу до нескольких граммов, нагревают в небольшой пористой «капели» из фосфата кальция и магния. После отгонки свинца на дне капли остаются один или несколько маленьких корошков, состоящих из металлического золота и серебра. Сплав драгоценных металлов снимают с капли, тщательно под лупой очищают и после взвешивания и растворения в смеси кислот определяют содержание золота и серебра.

Выбор состава смеси для сплавления зависит как от характера определяемого драгоценного металла, так и от состава анализируемого материала. Плавень переводит драгоценные платиновые металлы из труднорастворимой в растворимую форму, и выделившиеся металлы растворяются в расплавленном свинце. В качестве основных компонентов плавней используют соду, буру, стекло, кремнезем и глет. В качестве восстановителей лучшими оказались мука или уголь. Кислотность или основность шлака, образуемого при сплавлении, обусловлена соотношением кислородных атомов, связанных в «кислоту» (т. е. SiO_2) и основание (Na_2O , K_2O , CaO , MgO и др.). При расчетах необходимо учитывать состав навески руды [215]. Окислительный или восстановительный

характер плавня очень важен, так как он определяет количество восстанавливающегося свинца. Восстановлению введенного в шихту глета способствуют также присутствующие в анализируемой руде сульфиды. Особенно большой восстановительной способностью обладает пирит. В этих случаях окислительный характер сплава повышают добавлением нитрата калия или анализируют руду после предварительного обжига. Восстановленные в виде королек металлы содержат, кроме драгоценных металлов, медь, висмут, никель, сурьму и некоторые другие металлы, которые в процессе шлакования переходят в расплавленную буру. Образующееся в присутствии меди «борное» стекло окрашивается в интенсивный сине-зеленый цвет. При анализе медных руд применяют предварительную обработку образца азотной кислотой и последующее осаждение ионов серебра из неразложившейся части. Хлорид серебра при восстановительном сплавлении восстанавливается медленно, и шлак необходимо переплавлять несколько раз.

В отдельных случаях при анализе богатых серебряных и золотых руд применяют прямое шлакование без предварительного восстановительного сплавления. На дно чашки помещают гранулированный свинец, навеску руды и смесь кремнезема и буры (1:1). Восстановленные металлы растворяются в расплавленном свинце. Указанный способ, однако, не оправдывает себя при анализе руд с малым содержанием драгоценных металлов.

На конечной стадии купеляции королька на пористой капели происходит быстрое окисление и испарение избыточного свинца. Момент количественного выделения свинца отмечается по появлению так называемого серебряного блеска; капельки металлов, вращаясь на дне капели, как бы вспыхивают и гаснут. В этот момент капель вынимают, иначе возможна потеря драгоценных металлов.

Потери серебра в ходе анализа, как было установлено при применении радиоизотопа Ag^{110} , зависят от общего веса королька и от растворимости серебра в шлаке [216]. При купеляции часть серебра впитывается капелью, что приводит к отрицательным ошибкам, вели-

чина которых определяется толщиной стенок капели (при оптимальных условиях 2% Ag).

Потери серебра при применении восстановительного сплавления определены и другими исследователями [217, 218].

При определении платины используемое сырье обычно подразделяют на три различных типа:

а) сульфидные руды с пирротинном и пентландитом $(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$ — так называемые магматические сульфидные включения;

б) основные и ультраосновные породы (перидотиты, серпентины и др.);

в) вторичные наносы, образуемые в процессе разрушения компонентов этих пород.

Дальнейшую обработку образцов ведут в соответствии с их минералогическим составом.

Перевод платиновых металлов в свинцовый королек является весьма сложным процессом. Поэтому особое внимание уделяют плавням, которые переводят металлы в реакционную форму [219]. В качестве коллектора платиновых металлов обычно используют или порошкообразное серебро, или руду, содержащую достаточное количество серебра. Количественное выделение платиновых металлов достигается обычно в результате многократной плавки шлака.

Платина полностью переходит в расплавленный свинец, если руда не содержит значительных количеств никеля (пентландит). Сульфидные руды сначала обжигают и разлагают кислотами. Растворимую платину восстанавливают цинковой пылью или осаждают сероводородом. Главной причиной ошибок при определении малых количеств платины является сорбция ее стенками тигля, в котором производится плавка; отгонка свинца из королька потерей серебра не сопровождается [220]. Подобно платине ведет себя и палладий. В присутствии никеля рекомендуют применять пламень основного характера с избытком глета. Палладий хорошо сплавляется с серебром, и в процессе купеляции потерь его не происходит [221].

Хотя родий легко растворим в свинце, он, как было показано с помощью радиоактивных изотопов, переходит в королек неполностью [222]. Потери родия наблюдаются главным образом в тех случаях, когда первоначальное восстановительное сплавление связано с образованием малого королька. При многократной плавке шлака количественного выхода родия достичь нельзя [223]. При следовых количествах родия (50 нмг) после сокращения королька активность родия в металлическом зерне составляет только 64% общей его активности [222]. Вследствие того что родий не сплавляется с добавляемым серебром, в процессе отгонки происходит окисление металлического родия до окисла, который всасывается в стенки капли [223].

Иридий не сплавляется ни со свинцом, ни с серебром и извлекается расплавленным металлом в виде суспензии [224]. Шихта для сплавления должна быть кислой или нейтральной. Со шлаком основного характера иридий реагирует, и поэтому при многократном сплавлении выход его не будет количественным. При купеляции на поверхности королька образуется черная пленка, что способствует дальнейшим потерям иридия. При оптимальных условиях эффективность восстановительного процесса составляет примерно 80% [225].

Применив радиоизотопы, Тьерс [226] изучил поведение рутения при сплавлении и купеляции. Он установил, что рутений теряется со шлаком и в процессе получения королька; кроме того, рутений в форме окисла летуч и частично поглощается каплей.

Аналогично рутению ведет себя и осмий. В процессе купеляции за последние 15 мин улетучивается основное количество осмия в виде OsO_4 [227]; поэтому корольки обрабатывают только до веса 5 г, а затем после растворения отгоняют OsO_4 в среде хлорной кислоты. Потери со шлаком зависят от вида плавки и длительности сплавления. Лучше всего вести плавление с нейтральной шихтой: в этом случае потери осмия составляют примерно 1%. В качестве примера восстановления некоторых обычных металлов и их растворимости в расплавленном свинце приведем определение висмута в бедных

рудах: восстановленные корольки растворяют и гидролитически отделяют висмут от свинца.

Пробирный анализ, основанный на растворимости платиновых металлов в расплавленном свинце, недостаточно точен для отделения иридия, родия, рутения и осмия. Наиболее выгодным коллектором, кроме свинца, считают олово — оно легко образует внутриметаллические соединения с серебром, золотом и платиновыми металлами. Преимущество этого способа концентрирования заключается в возможности легкого удаления избыточного олова в виде летучего хлорида или бромида [228]. Одновременно с указанными металлами в расплавленном олове растворяются также медь, никель и железо, поэтому полученные из руд концентраты разлагают после предварительного обжига минеральными кислотами и из фильтрата выделяют восстановленные растворимые платиновые металлы. В качестве основных компонентов для сплавления применяют соду, буру, глет и измельченный кокс. Сплавление ведут при 1050° в течение 40—50 мин. Восстановленные оловянные корольки растворяют в концентрированной соляной кислоте, при этом интерметаллические соединения платины и палладия остаются нерастворенными; они не растворяются и в том случае, если в корольке присутствует медь.

С помощью радиоактивных индикаторов было установлено, что в указанных условиях растворяются значительные количества серебра (комплексы $AgCl_2^-$) [218]. При обработке соляной кислотой в раствор переходит 10—35% общего количества родия; его удобно выделить цементацией порошкообразным оловом [229]. Интерметаллические соединения золота и платиновых металлов легко растворимы в смеси 8 М HCl и 30%-ной перекиси водорода (3:1); избыток олова удаляют отгонкой с бромистоводородной кислотой, после чего платиновые металлы отделяют методом ионообменной хроматографии [228—230].

Другой весьма эффективный способ концентрирования платиновых металлов основан на растворимости восстановленных металлов в сплаве железа и никеля [231]. В сульфидных концентратах железа и никель содержатся

в достаточных количествах. Для сплавления применяют шихту, содержащую соду и буру, а в качестве восстановителя — угольную пыль или же используют восстановительную способность материала графитовых тиглей. Смесь плавится при 1350° ; максимальное количество сплава образуется в течение 15 мин после достижения этой температуры. В сплаве различают: собственно сплав, штейн, содержащий в основном Fe и S, и шлак. С помощью контрольных анализов было установлено, что штейн содержит следовые количества платины и 5% всего палладия. Обжигом руды можно полностью предотвратить образование штейна. Растворимость платиновых металлов в сплаве железа и никеля значительно снижает потери платины и палладия со шлаком. Никель является селективным носителем платиновых металлов, и присутствие его весьма сказывается на результатах пробирного анализа. Этот метод сплавления целесообразно применять в основном для установления содержания платины, палладия и родия в сульфидных концентратах [232—235] и для определения осмия и рутения [236]. Несмотря на низкую растворимость иридия в сплаве [237], в нем при оптимальных условиях концентрируется до 95% присутствующего иридия. Метод также пригоден для вскрытия труднорастворимых минералов, как, например, тасманский осмирид [238].

Согласно Плуммеру [239], атомный радиус свинца 3,00 Å слишком велик для образования твердых растворов с металлами платиновой группы. Величины атомных радиусов никеля, меди и железа близки к значениям таковых для платины и палладия, и поэтому эти металлы при сплавлении полностью растворяют платиновые металлы. Так как медь плавится при температуре 1083° — довольно низкой по сравнению с температурой, необходимой для образования сплава Cu—Fe—Ni, ее успешно применяют в качестве коллектора платины и палладия при определении этих металлов в медных рудах. Восстановителем в этом процессе служит графит [240]. Растворимость иридия в меди может достигать 0,48 ат. %. Экспериментальные данные [241] подтверждают, что 0,2—6,25 мг Ir почти количественно переходят в корольки меди. Иридий не адсорбируется стенками тигля. Эффек-

тивность процесса сплавления зависит от соотношения числа атомов кислорода основных и кислотных компонентов шлака.

Разложение окисленных или сульфидных минералов восстановительным сплавлением применяют в тех особых случаях, когда необходим быстрый ориентировочный анализ. Большинство соединений восстанавливается до металла, который после очистки взвешивают. Примером является восстановительная плавка с цианидом калия, применяемая для разложения руд и касситеритовых концентратов. Этим сплавлением достигается легкое восстановление SnO_2 , а возможно, и других окислов тяжелых металлов. Цианид переходит в цианат с одновременным образованием оловянного королька.

Такие же результаты получают при сплавлении с содой и тонкоизмельченным углем. Если прекратить доступ воздуха к сплаву, то восстановленное олово количественно собирается на дне тигля. Конечно, бедные оловянные руды таким способом разлагать нельзя. Лучшее всего проводить сплавление со смесью соды, цианида и окиси меди в шамотовом тигле [105]. Восстановление ведет к образованию медных корольков, содержащих все олово. Несколько необычным способом определяют свинец в концентратах галенита [242], где Pb^{2+} восстанавливают до металла сульфидом олова.

Как уже говорилось в разд. 3, касситерит SnO_2 не разлагается полностью при сплавлении с едкими щелочами. Если же к охлажденному сплаву добавить металлический натрий или цинк и провести повторное сплавление, касситерит разлагается полностью¹. Образующееся металлическое олово окисляется кислородом воздуха до окисла, который реагирует с едкой щелочью с образованием станната. Если смесь предварительно обезвожена, разложение протекает очень быстро.

Восстановительное действие расплавленных щелочных металлов используется для определения серы в угле [243].

Таким же образом реагирует плав соды со смесью металлического алюминия и угля. Присутствующие

¹ См. примечание на стр. 122. — Прим. ред.

сульфаты количественно восстанавливаются до сульфидов. Смесь соды, алюминиевой пыли и угля (5:2:1) смешивают в никелевом тигле с равным весовым количеством железной руды и сплавляют, медленно повышая температуру (из реакционной смеси улетучивается CO).

Тугоплавкие силикаты, например турмалин, можно легко разложить сплавлением со смесью едкого натра и алюминиевой пыли [244—247]. Спокойное нагревание ведет к экзотермической реакции, и минерал в течение нескольких минут разлагается. Образующийся пористый сплав легко растворим в соляной кислоте.

В стеклянную пробирку помещают 0,2 г турмалина, 0,05—0,07 г алюминия и 8—10-кратный избыток (по отношению к алюминию) сухого измельченного едкого натра и после перемешивания медленно нагревают на слабом пламени (при этом происходит выделение водорода), а затем еще 2—3 мин в светящемся пламени газовой горелки.

Указанный метод разложения применяют для определения бора в турмалине и общего содержания железа в оливине, авгите, турмалине и базальте. По-видимому, при разложении силикатов образуется алюминат натрия



который реагирует с образованием активных ионов



Сплавление в металлической трубке с порошкообразным магнием применяют при определении общего содержания щелочных металлов в сиенитах. Реакционную смесь выщелачивают 50%-ным этанолом и образующиеся гидроокиси щелочных металлов определяют алкалиметрическим титрованием [248].

Для определения железа в железных рудах, трудно-растворимых в кислотах, Квадрат [249, 250] рекомендует сплавлять их со смесью соды и оксалата калия (5:1). При нагревании из оксалата калия выделяется окись углерода, которая восстанавливает часть окиси железа до закиси и ускоряет разложение силикатов щелочным плавнем.

Навеску руды 0,3—0,5 г смешивают в фарфоровом тигле с двойным по весу количеством указанной смеси и нагревают 5 мин на слабом пламени и 10 мин при 700—800°. Смесь не плавится, а только спекается и делается рыхлой. Содержание железа определяют после растворения сплава в соляной кислоте оксидиметрически.

ЛИТЕРАТУРА

1. Holthoff C., Z. anal. Chem., 23, 499 (1884).
2. Harpham E. W., Metallurgia, 52, 45 (1955).
3. Bauer G., Z. anal. Chem., 120, 198 (1940).
4. Gieseking J. F., Snider H. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 9, 266 (1937).
5. Su Y. S., Sampell D. E., Williams J. P., Anal. Chim. Acta, 32, 559 (1965).
6. Jacob J., Chemische Analyse der Gesteine und silikatischen Mineralien, Verlag Birkhäuser, Basel, 1952, S. 21.
7. Osborn G. H., Analyst, 72, 475 (1947).
8. Brewer P. I., Analyst, 77, 539 (1952).
9. Owens E. G., Yoe J. H., Anal. Chem., 32, 1345 (1960).
10. Green D. E., Anal. Chem., 20, 371 (1948).
11. Matthes F., Boethin T., Rybak R., Chem. Technik (Berlin), 13, 530 (1951).
12. Matthes F., Boethin T., Rybak R., Chem. Technik (Berlin), 14, 242 (1962).
13. Boethin T., Matthes F., Rybak R., Chem. Technik (Berlin), 13, 306 (1961).
14. Popa G., Popea F., Cluceru D., Bailescu G., Anal. Chim. Acta, 26, 434 (1962).
15. Cuttitta F., Daniels G. J., Anal. Chim. Acta, 20, 430 (1949).
16. Cuttitta F., Warr J. J., U. S. Geol. Surv. Profess. Papers, № 424C 383 (1961).
17. Сильниченко В. Г., Грищенко М. М., Зав. лаб., 31, 657 (1965).
18. Richards C. S., Boyman E. C., Anal. Chem., 36, 1790 (1964).
19. Malhotra P. D., Analyst, 79, 785 (1954).
20. Розбианская А. А., Труды Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР, 6, 138 (1961).
21. Antweiler J. C., U. S. Geol. Surv. Profess. Papers, 424 B, 322 (1961).
22. Shell H. R., Anal. Chem., 27, 2006 (1955).
23. Czech F. W., Hrycyshyn T. P., Fuchs R. J., Anal. Chem., 36, 2026 (1964).
24. Shell H. R., Anal. Chem., 26, 591 (1954).
25. Shell H. R., Anal. Chem., 22, 326 (1950).
26. Collins P. E., Diehl H., Smith G. F., Anal. Chem., 31, 1862 (1959).

244. Stefl M., Collection of Studies of the Agricultural University, Agricultural Publ. House, Prague, 1956, p. 11.
245. Stefl M., Tulach I., Collection of Studies of the Agricultural University, Agricultural Publ. House, Prague, 1960, p. 123.
246. Stefl M., Collection Czech. Chem. Commun., 24, 1726 (1959)
247. Stefl M., Chem. listy, 52, 342 (1958).
248. Федосеев П. М., Григоренко М. Е., ЖАХ, 16, 100 (1961).
249. Quadrato O., Chem. listy, 13, 137 (1919).
250. Quadrato O., Chem. listy, 15, 195 (1921).

МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ СПЕКАНИЕМ

1. Введение

Разложение сплавлением в большинстве случаев представляет собой универсальный способ для вскрытия минерального сырья. Его применение, разумеется, ограничено чистотой плавня и методом определения анализируемого компонента. Сплавление обычно приводит к коррозии применяемых изделий и в некоторых случаях к частичному обмену следовыми количествами элементов между сплавом и стенками тигля. Поэтому в последнее время внимание исследователей сосредоточено на таких методах разложения, при которых количество плавня ограничено до минимума, когда смесь не плавится, а лишь спекается, не корродируя стенки тигля. Образующийся спек обычно легко растворим в разбавленных минеральных кислотах. Полнота разложения зависит от выбранных условий реакции: количества взятых для спекания реагентов, времени и температуры нагрева; эти основные факторы должны быть тщательно установлены для каждой минеральной ассоциации — руды или горной породы.

С физической точки зрения, реакцию спекания относят к реакциям в твердой фазе, т. е. к таким реакциям, в которых как исходные, так и конечные продукты являются твердыми¹. С физико-химической стороны эти процессы в большинстве случаев очень сложны и до сих пор мало изучены, так как они принципиально отличаются от реакций в газовой фазе и в растворе, где реагируют молекулы или ионы и где проходящие реакции можно объяснить сравнительно простыми статистическими закономерностями.

¹ См. также Бутников П. П., Гинстлинг А. М., «Реакции в смесях твердых веществ», 2-е изд., Стройиздат, 1965. — Прим. ред.

Прежде предполагали, что вещества в твердом состоянии не могут взаимодействовать между собой; однако в настоящее время экспериментально доказано, что между находящимися в твердом состоянии веществами реакции могут проходить и в отсутствие газовой или жидкой фазы при температуре ниже точки их плавления или температуры диссоциации отдельных компонентов. Так, например, некоторые металлы при взаимной диффузии образуют твердые растворы при температуре, более низкой, чем температура плавления их эвтектических смесей. В первом приближении механизм реакции такого типа можно представить следующим образом. В местах непосредственного соприкосновения двух кристаллических веществ, способных химически взаимодействовать, образуется мономолекулярный слой продукта реакции. Частица, которая входит в кристаллическую решетку, с повышением температуры колеблется более энергично. Поэтому при нагревании смеси порошков ионы или молекулы в кристаллической решетке могут за счет увеличенной амплитуды колебаний получить возможность взаимно обмениваться местами. Вероятность обмена между частицами в твердых веществах с идеальной кристаллической решеткой, естественно, очень мала. Тем не менее этот момент является началом так называемой внутренней диффузии, и отвечающая ему температура определяет начало реакции, которая затем продолжается с определенной скоростью. Установлено, что абсолютная температура начала внутренней диффузии для некоторых солей составляет 57% абсолютной температуры плавления. Из междофазного пространства продукты реакции удаляются за счет диффузии. Исходные вещества, приходя в соприкосновение, вновь вступают в реакцию. Из-за очень медленного перемешивания твердой реакционной смеси реакция между твердыми веществами протекает очень медленно и в реальных условиях обычно не доходит до конца. Реакционная способность веществ зависит: от способа их подготовки, присутствия газовой или жидкой фазы, механических факторов, присутствия посторонних соединений, а в отдельных случаях и от поляризации ионов. Так, например, выход хромита магния, образующегося в резуль-

тате реакции хромита железа и окиси магния, при одной и той же температуре меньше, чем для смеси хромита и карбоната магния. Это объясняется тем, что при разложении карбоната магния образуется более активная окись магния. Реакционная способность очень зависит от степени измельчения реагирующих веществ. Активные окислы, приготовленные, например, осторожным прокаливанием гидроокисей и карбонатов, реагируют легче окислов, полученных иными способами, так как их кристаллическая решетка по сравнению с решетками обычных неактивных окислов более «обнажена» за счет деформирования или разрушения.

Реакционная способность твердых веществ зависит от присутствия некоторых газов, хотя химическая реакция между этими газами и твердыми веществами не проходит. Газ способен проникать в кристаллическую решетку и растворяться в веществе, повышая или понижая этим его реакционную способность. Так, при образовании силиката кальция из окиси кальция и кремнезема предварительное прокаливание кварца в атмосфере серного ангидрида уменьшает активность кварца. Прокаливание кварца на воздухе или, еще лучше, в атмосфере сернистого газа или кислорода, наоборот, повышает его активность и облегчает его реакцию с окисью кальция. Аналогично действуют и другие примеси, способные образовывать с реагирующими веществами твердый раствор или промежуточный продукт.

Реакция в твердой фазе протекает значительно быстрее в присутствии газовой или жидкой фазы вследствие ускорения процессов диффузии или из-за резкого увеличения площади соприкосновения, поскольку реакционная поверхность в данном случае является суммарной поверхностью твердых частиц. Часто в результате реакции получается жидкий продукт. В местах непосредственного контакта кристаллических решеток твердых веществ образуется слой жидкого продукта, толщина которого со временем увеличивается. В данном случае направление и скорость реакции определяются как свойствами и скоростью движения частиц этого слоя, так и скоростью процессов на границах фаз, которые в конечном счете определяют характер разложения исходных

веществ. При спекании повышение скорости процесса вызывает появление незначительного количества жидкой фазы; слой сухой смеси при этом не плавится, а только спекается в сплошной агломерат.

При спекании твердых веществ возникновение газовой или жидкой фазы происходит в результате их диссоциации и плавления. В ряде случаев газообразные продукты образуются за счет реакции одного из реагирующих веществ с некоторыми компонентами присутствующего газа. Так, входящий в состав восстановительной смеси уголь реагирует с твердыми компонентами смеси только частично, главным образом он реагирует с присутствующим в газообразной фазе кислородом и углекислым газом, превращаясь при этом в окись углерода, которая затем действует как восстановитель.

Скорость реакции между твердыми веществами можно изменить в нужном направлении, добавляя вещества, способные образовывать эвтектические смеси. Выделяющегося в процессе реакции тепла в большинстве случаев достаточно для получения эвтектических сплавов. Процесс, протекающий в твердой фазе, является лишь началом реакции, он протекает очень медленно и значительно ускоряется при возникновении жидкой фазы. Однако иногда образование жидкой фазы может не ускорить процесс, а затормозить его, как, например, в тех случаях, когда твердый компонент смеси реагирует с газовой фазой, а жидкостная пленка на поверхности твердых частиц препятствует доступу газа к частицам.

Если при реакции между твердыми веществами образуются только твердые растворы, то активность всех компонентов в ходе процесса остается постоянной. Из этого следует, что (за исключением некоторых специальных случаев) такая реакция не может достичь равновесного состояния. В таких системах реакцию следует считать законченной, если полностью израсходованы исходные вещества. Реакция в твердой фазе протекает в направлении уменьшения свободной энергии системы. Реакции между твердыми веществами вызывают малое изменение энтропии, и им практически можно пренебречь, и так как эти реакции связаны со снижением

теплового баланса системы, то они всегда экзотермичны.

Реакции между твердыми веществами сопровождаются различными физическими и химическими процессами, что значительно осложняет возможность раскрытия общих закономерностей управления кинетикой процессов. В связи с тем что практически реакции всегда идут между твердыми и жидкими, а иногда и газообразными фазами и что скорость образования жидких и газообразных фаз зависит от многих условий, реакцию в твердой фазе нельзя подвести под одну схему. До сих пор нет достаточных данных для объяснения ряда качественных явлений и влияния некоторых фактов на процесс и скорость спекания.

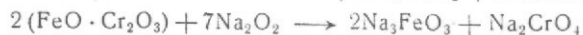
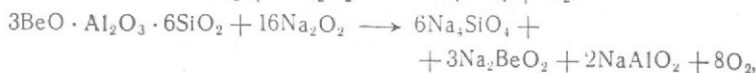
2. Спекание с перекисью натрия Na_2O_2

Высокая эффективность перекиси натрия как плавня хорошо известна, однако широкому применению Na_2O_2 препятствует значительное разрушение ею материала тиглей, особенно при высоких температурах. Детальным изучением установлено [1, 2], что вскрытие труднорастворимых минералов перекисью натрия проходит достаточно полно и при низких температурах, а полученные соединения легко растворимы в воде или минеральных кислотах. Большинство минералов можно разложить спеканием с перекисью натрия в платиновых тиглях; платина при этом корродируется незначительно, если проба не содержит сульфидов и температура спекания не превышает 500° .

Тонкоизмельченную пробу тщательно перемешивают с 4-кратным по весу количеством перекиси натрия и поверх смеси насыпают тонкий слой перекиси. Платиновый тигель со смесью помещают в электрическую муфельную печь, нагретую до $480 \pm 20^\circ$. Через 7 мин тигель вынимают из печи и быстро охлаждают.

Этим способом можно надежно разложить ряд минералов, горных пород и руд, таких, как магнетит FeFe_2O_4 , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, целестин SrSO_4 , барит BaSO_4 , вольфрамит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$, шеелит CaWO_4 , титанит CaTiOSiO_4 , кварц SiO_2 , полевой шпат, тальк $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$, гарнерит $(\text{Ni}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, берилл $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$.

родонит $Mn_3Si_3O_9$, боксит $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, базальт, риолит, трахит, андезит и др. При такой обработке вскрываются и трудноразлагаемые минералы, например циркон $ZrSiO_4$, рутил TiO_2 , касситеританталит, ильменит $FeTiO_3$ и хромит $FeCr_2O_4$; для вскрытия осмирида необходимо многократное спекание. Детальное изучение процесса плавления методом дифференциального термического анализа показало, что большинство минералов (кварц, берилл, монацит $(Ce, La) PO_4$ и т. д.) разлагается при температурах от 250 до 300°. Реакция сопровождается четким экзотермическим эффектом. У трудноразлагаемых минералов (хромита, циркона, рутила, ильменита) разложение сначала идет по эндотермической реакции, которая является ориентировочной мерой устойчивости минерала. Рифтер [2] точно определил количество кислорода, образующегося при спекании кварца, рутила, берилла и хромита:



Количество выделенного кислорода отвечало схемам предложенных реакций, при окислении хромита в согласии с приведенным уравнением кислород не выделяется. Данные рентгеноструктурного исследования сплавов показали, что присутствие метасиликатов в сплаве исключено.

Эффективность разложения спеканием в сравнении с обычно применяемыми методами сплавления вновь проверена на берилле $Al_2Be_3[Si_4O_{18}]$, ильмените $FeTiO_3$ и боксите $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$. Для полного разложения берилла его спекают с 10-кратным количеством перекиси натрия при $480 \pm 20^\circ$ в течение 30 мин. Ильменит разлагается за 15 мин при спекании с 15-кратным количеством перекиси натрия [3].

Методы разложения минерального сырья спеканием с перекисью натрия в платиновых тиглях широко применяются главным образом при определении тория [4—8].

При продолжительном спекании ($460 \pm 20^\circ$, 1 час) с 4—10-кратным количеством перекиси разлагается ряд минералов и руд, содержащих торий, например торит $ThSiO_4$, торинит ThO_2 , монацит $(Ce, La) PO_4$, эвксенит, черные пески и т. д., а также гадолинит $(Y, Ce)_2FeBe_2O_2(SiO_4)_2$. Если соблюдать температурный режим и если применять сухую неразложившуюся перекись натрия, то разрушение платиновых тиглей при спекании очень мало.

Спектрофотометрическому определению малых количеств тория в горных породах с арсеназо III мешают следовые количества платины, которая при разложении переходит в раствор. В этом случае удобнее проводить спекание в железном тигле [9], так как образующееся в процессе спекания незначительное количество гидроокиси железа играет роль коллектора гидроокиси тория.

При тщательно контролируемой температуре спекания эти методы чрезвычайно удобны для массовой работы. Они применимы, например, для разложения силикатных материалов, в которых алюминий определяют комплексометрически [10], и при микрохимическом определении кремнезема [11]. Вскрытие минерального сырья спеканием производят также при определении рубидия и цезия нейтронно-активационным методом [12].

Навеску пробы 0,1—0,25 г после облучения в реакторе спекают с добавкой носителя с 4—5 г перекиси натрия в платиновом тигле в течение 1 час при температуре не выше 470° . В этих условиях легко разлагается лепидолит $KLi_{1,5}Al_{1,5}(F, OH)_2[AlSi_3O_{10}]$, микроклин, берилл и ряд кислых и основных горных пород (габбро, диабазы, пикриты).

Трудность определения олова в грейзенах и гранитах связана с устойчивостью касситерита SnO_2 к минеральным кислотам. При сплавлении обычно значительно разрушается материал тигля, что ограничивает выбор метода разделения и метода конечного определения. При спекании касситерита разрушения тиглей не происходит, однако минерал, по нашим данным [13], разлагается не более чем на 90%. До сих пор не было надежно установлено, поддается ли полному разложению касситерит, проплавляющий анализируемые горные породы и

отличающийся по своим свойствам от чистого отобранного минерала. Вскрытие минералов спеканием особенно выгодно в тех случаях, когда нужно разложить большую навеску, что трудно выполнимо сплавлением. Для определения следов металлов платиновой группы в сульфидах, селенидах (берцелианите Cu_2Se), хромитах и в ультраосновных породах применяют указанный ниже метод [10].

Навеску руды 10 г прокалывают в токе воздуха при 600° . К охлажденному остатку добавляют 40 г перекиси натрия и осторожно нагревают 1 час при 480° . Спек выщелачивают горячей водой, раствор кипятят и гидроокиси растворяют соляной кислотой. Силикаты и хромиты таким путем можно разлагать без предварительного прокалывания.

В технике разложение спеканием применяют при анализе железных и молибденовых руд, шлаков и песков [14]. Окисление молибденита проходит полностью за 10 мин, и молибдат количественно переходит в водную вытяжку спека. Чтобы полностью предохранить платиновый тигель от разрушения, его стенки и дно покрывают слоем расплавленной соды, которая плавится при температуре на 350° выше температуры плавления перекиси [15]. В качестве предохранительного слоя можно также использовать сульфат калия [16].

3. Спекание с содой

Освоение новых методов химического анализа горных пород в последнее время постоянно осложняется из-за неудобства исходной операции — разложения пробы сплавлением с содой. Избыток щелочных солей после разложения силикатов может быть причиной значительных ошибок при применении методов комплексометрии, пламенной фотометрии и, наконец, при выщелачивании кремневой кислоты. Поэтому в последние годы в мировой литературе опубликован ряд работ, в которых рекомендуется уменьшить количество плавня, т. е. применять для разложения проб спекание. Но полученных к настоящему времени экспериментальных данных еще недостаточно, чтобы можно было оценить этот метод и срав-

нить его с классическим сплавлением с содой. Кроме того, сравнивать эти два метода можно только в том случае, когда реакцию проводят с отобранными чистыми минералами, поскольку при изоморфном замещении отсутствуют сведения об их составе. Указанные в литературе условия разложения для тех же типов руд значительно отличаются, что вызвано изменением минеральных ассоциаций анализируемого материала [17, 18].

Полнота разложения пробы зависит от степени измельчения анализируемого материала и реагента, применяемого для спекания, а также от тщательности перемешивания обоих веществ. Полное разложение пробы достигается при применении следующей методики [10].

1 г тонкоизмельченного образца горной породы тщательно перемешивают с 2 г соды, содержащей 5% селитры, и спекают в платиновом тигле 2—3 час при 800° . Спек переносят в фарфоровую чашку, смачивают 2—3 мл воды (плотные куски измельчают палочкой) и растворяют в 10 мл концентрированной соляной кислоты.

Если разложение проведено правильно, проба полностью растворяется, и студенистый гель кремневой кислоты выделяется только при выпаривании. Результаты определения кремневой кислоты в сравнении с обычным способом лучше воспроизводимы и на несколько десятых долей процента выше; очевидно, выделению кислоты не мешают щелочные соли. Чистота выделенного геля в большинстве случаев удовлетворительна, если сухой остаток несколько раз смачивают небольшим количеством концентрированной соляной кислоты, а затем раствор выпаривают досуха. Для разложения кислых пород (гранитов, грейзенов) достаточно 20 мин нагрева при 750° .

Эклогиты, габбро, тешениты и скарны разлагаются в результате 3-часового нагревания. Добавление нитрата облегчает окисление двухвалентного железа и, следовательно, способствует разрушению решетки минералов изверженных горных пород. При повышении температуры спекания до 1000° разлагается и берилл. Если для разложения породы применяют смесь соды и буры (5:1) [20], то ее сначала нагревают 10 мин при 850° , а затем 30 мин при 1200° ; образующийся продукт легко растворим в кислоте. Разложение силикатов можно проводить

в фарфоровом тигле; тигель наполняют сульфатом натрия или калия [21], делают в сульфате лунку, вносят туда смесь силиката и соды (1:1) и нагревают 2 час при 800°. Сульфаты щелочных металлов даже при высоких температурах очень медленно реагируют с силикатами, находящимися в пробе или в материале тигля, и в указанных условиях фарфоровый тигель не разрушается.

В результате 3-часового спекания пробы с 10-кратным избытком соды при 600—700° на воздухе происходит количественное окисление молибденита с образованием молибдата натрия, который затем определяют в водной вытяжке спека. Чтобы сократить время спекания, к щелочному карбонату добавляют нитрат калия (1:1) и пробу спекают с 5-кратным избытком плавня в стеклянной пробирке. При определении вольфрама в почвах [22] в смесь для спекания, кроме карбоната натрия, вводят хлорид натрия и нитрат калия (5:4:1), спек выщелачивают 4—5 мл воды и содержание обоих металлов определяют спектрофотометрически.

Спекание с содой и несколькими кристалликами нитрата применяют при количественном окислении сульфидов, находящихся в природных карбонатах. Образующиеся сульфаты определяют весовым методом после растворения спека в соляной кислоте. Для известняка такой метод разложения более пригоден, чем обычное щелочноокислительное сплавление, так как в последнем случае его сплавляют с большим избытком плавня, в связи с чем в раствор вносится большое количество хлорида натрия, который частично захватывается осадком сульфата бария.

Вместе с сульфидами окисляются селениды и теллуриды благородных металлов. При достаточном доступе воздуха к пористому спеку в нем образуется растворимый в воде селенит, а в некоторых случаях селенат натрия. В то же время теллур содержится в водной вытяжке сплава только в небольшом количестве; серебро и золото количественно остаются в нерастворимом остатке.

Согласно данным Ивановой [23], для полного разложения хромита спеканием необходимо применять очень тонкоизмельченные пробы и небольшой избыток щелочного карбоната. Хром перед комплексометрическим опре-

делением железа, алюминия, магния и кальция полностью удаляют выпариванием со смесью хлорной и соляной кислот в виде летучего хромилхлорида. Аналогично разлагают и хромомагнетит. Смесь 0,5 г хромомагнетита и 0,5 г соды нагревают 10 мин при 1000° и растворяют спек в разбавленной серной кислоте [24].

Непрерывный контроль металлургического процесса потребовал разработки методов [25—27] быстрого разложения железных руд. В работах [25—27] приведены различные способы разложения спеканием с содой, отличающиеся временем спекания, избытком применяемого реагента и температурой. Однако механизм процесса разложения в указанных работах не раскрыт и минералогическая характеристика сырья не приведена.

Для разложения железных руд применяют меньшее количество реагента, чем для разложения алюмосиликатов; весовое соотношение соды к пробе снижают от 1:2 до 1:1. Указанный метод разложения железных руд рекомендуется ГОСТом как универсальный [28].

Навеску руды 0,5 г смешивают с 0,3 г измельченной соды. Закрытый тигель ставят в муфельную печь и нагревают 1 мин при 1000—1100°. После охлаждения тигель помещают в стакан, приливают 10—15 мл воды и растворяют спек в 20—25 мл концентрированной соляной кислоты.

Таким же способом разлагают марганцовые руды. На поддоне в тиглях из некорродируемой стали можно разлагать одновременно 20 проб [25]; для одиночных проб удобнее применять платиновый тигель Смита, используемый при определении щелочных металлов в силикатах.

Для спекания не требуется платиновых тиглей и часто достаточно поместить пробу на никелевую пластинку [29].

4. Спекание со смесью щелочных карбонатов и окислов двухвалентных металлов

Разложение сульфидов, окислов, силикатов и твердых каустобиолитов часто производят спеканием со смесью щелочных карбонатов и окислов двухвалентных металлов, главным образом магния, кальция и цинка.

Состав таких смесей определяют преимущественно экспериментально и часто меняют в зависимости от условий реакции.

Обычно считают, что окислы двухвалентных металлов реагируют с кремневой кислотой и некоторыми летучими окислами с образованием малорастворимых солей, кроме того, рыхлый продукт способствует сохранению смеси в состоянии спека. Щелочные карбонаты, создавая слабощелочную среду, реагируют с некоторыми летучими окислами (SO_2 , SO_3 , SeO_2) с образованием устойчивых солей соответствующих кислот.

Смесь карбонатов натрия-калия с окисью магния применяется для разложения огнеупорных материалов в производстве металлургической керамики [30]. Плавень смешивают с пробой в соотношении 5:1, спекают 30 мин при 1200° и образующийся спек растворяют в кислотах. Разложение сульфидного материала и углей спеканием со смесью соды и окиси магния для определения селена¹ изучал Бабчан [31]. Количественное освобождение селена наблюдается только при достаточном количестве соды, в противном случае часть щелочного селенита остается сорбированной на гидроокиси железа, и его не удастся отделить выщелачиванием. Так, при разложении пиритного концентрата спеканием со смесью соды и окиси магния в соотношении 1:1 было найдено 100% присутствующего селена, а после разложения с этой смесью в соотношении 1:3 в раствор удалось перевести лишь незначительное количество селена (десятые доли процента). Адсорбцию селенитов на гидроокиси металлов можно несколько снизить, если выщелачивать спек раствором соды.

Спекания удобнее всего проводить в фарфоровых тиглях или маленьких чашках.

Тонкоизмельченную пробу тщательно перемешивают с 4—6-кратным избытком предварительно подготовленной смеси соды с окисью

¹ Белополюская Т. Л., Применение спекания для определения селена и теллура в минеральном сырье. Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР, вып. 14, Магаданское книжное издательство, 1960, стр. 165; Белополюская Т. Л., Быстрый метод определения малых количеств селена в сульфидных минералах и силикатных породах, Труды ВСЕГЕИ, новая серия, 117, 85 (1964). — *Прим. ред.*

магния (1:1—2:3) и поверх нее насыпают слой такой же смеси соды и окиси магния высотой 4—6 мм. Спекание лучше проводить в муфельной печи. Сначала пробу высушивают, а затем нагревают до 700 — 750° и поддерживают эту температуру в течение 1 час. Полученный спек, который должен быть сыпучим, переносят во вместительный стакан и в нем выщелачивают 150—200 мл горячего 0,5 М раствора соды.

Селен определяют в профильтрованной вытяжке фотометрически, объемным или весовым методом. Поведение теллура при таком методе разложения менее изучено.

Спекание со смесью соды и окиси магния применяют также и для разложения хромитов [32] и подобных им окислов.

Хромиты разлагают, нагревая их с 6—8-кратным количеством смеси окиси магния и соды (1:1) при 800 — 900° в течение 2—3 час. После окончания спекания спек — полностью рассыпчатую массу — выщелачивают горячей водой, нерастворимый остаток отфильтровывают и хорошо промывают. Основное количество хрома переходит в фильтрат в виде щелочного хромата; нерастворимый остаток после разложения в разбавленной соляной кислоте используют для определения титана, железа и марганца. Эта операция является также контрольной для установления полноты разложения. В растворе не должно быть видимых темных частиц исходного минерала. Титанат железа разлагают спеканием с более чем 20-кратным избытком смеси при 1100° ; реакция заканчивается через 20 мин, после чего спек растворяют в соляной кислоте и определяют титан и железо объемным методом.

Спекание со смесью поташа и окиси магния (3:1) целесообразно проводить при определении мышьяка в сланцах, содержащих битум и другие органические вещества [33].

Смесь соды и окиси магния (4:1) используют для разложения битуминозных сланцев при определении ванадия, его определяют в вытяжке фотометрически в виде фосфоровольфрамованадиевого комплекса [33].

В процессе спекания кислород воздуха сильно окисляет сульфидную серу до сульфатной. Для количественного

окисления серы к смеси для спекания добавляют еще окислители — хлорат, нитрат или перманганат.

Для определения серы в железных рудах навеску спекают в течение 20—30 мин при 800—900° с равным количеством смеси окиси магния, соды и хлората калия (10:5:1). Спекание проводят в фарфоровом или корундовом тигле. Анализируемую смесь помещают на слой окиси магния так, чтобы она не касалась стенок тигля. Навеску легко изолировать от стенок тигля, если ее поместить в бумажный «фунтик»¹. Смесь окиси магния, соды и селитры (2:3:1) пригодна для определения железа в пиритных огарках. Разложение проходит при 900—950° очень быстро. После растворения реакционной смеси в минеральной кислоте железо определяют комплексометрическим методом [34].

Смесь соды и окиси магния (1:2) называют обычно смесью Эшка. Вначале она применялась для медленного озоления углей при определении серы, однако ее можно использовать и для разложения сульфидов.

При определении серы или мышьяка в углях навеску пробы смешивают в платиновом тигле с 3-кратным количеством смеси Эшка и поверх полученной смеси насыпают еще 2 г смеси Эшка. Тигель помещают в холодную муфельную печь, температуру которой постепенно, в течение 1—1,5 час, поднимают до 800° и при этой температуре выдерживают 2—3 час. При определении сульфидов охлажденную смесь выщелачивают горячей водой, при определении арсенатов — теплой разбавленной серной кислотой (1:4). Отфильтровывают нерастворимый остаток и проводят соответствующие определения [35].

Спеканием со смесью Эшка можно разлагать многие сульфиды, полисульфиды и сульфосоли. Легколетучие элементы, как, например, сера, селен, теллур и германий, при разложении переходят в натриевые или магниевые соединения. Метод разложения спеканием с этой смесью проверен при определении селена и германия в пирите FeS_2 , пирротине, молибдените MoS_2 , галените

¹ Техника изготовления «фунтика» и последующего спекания подробно описана в книге Ляликов Ю. С., Ткаченко Н. С., Добржанский А. В., Сакунов В. И., Анализ железных марганцевых руд и агломератов, 2-е изд., изд-во «Металлургия», М., 1966, стр. 26. — Прим. ред.

PbS , сфалерите ZnS , халькопирите CuFeS_2 и буланжерите $\text{Pb}_2\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ [36]. Результаты определения приблизительно на 5—10% выше, чем при разложении кислотами, когда необходимо применять азотную кислоту; в присутствии азотной кислоты нельзя полностью восстановить Se^{4+} до металла.

Навеску смешивают с 10-кратным количеством смеси Эшка, покрывают 2 г этой же смеси и спекают 1,5—2 час при 800—850°. Охлажденный спек выщелачивают разбавленной серной кислотой (1:1), нерастворимый остаток отфильтровывают. Селен восстанавливают до металла, германий соосаждают на гидроксид железа и определяют после его отгонки. Если спек выщелочить горячей водой, то теллур остается в нерастворимом остатке в виде теллулата магния. Для его относительно селективного отделения можно применить фосфорную кислоту [37].

Смесь Эшка применяют также для иодометрического определения серы во многих минералах. Чтобы полностью сохранить летучие окислы мышьяка, сурьмы и свинца, пробу смешивают с цинковой пылью и несколькими кристалликами хлорида олова [38].

В некоторых методиках вместо окиси магния рекомендуют использовать окись кальция или еще лучше натронную известь. Реакционная способность смеси изучена при разложении хромитов. Полное разложение указанных соединений достигается только при условии тонкого измельчения анализируемого материала. При нагревании смеси железо и хром окисляются до высшего валентного состояния. В процессе спекания сначала образуется шпинель типа $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$, а затем — щелочной хромат. Эта окислительная реакция приводит к значительному изменению исходного материала, вследствие чего разрушается его очень прочная кристаллическая решетка. Реакция идет несколько легче в присутствии избытка окиси кальция, так как в этом случае спек сохраняет достаточно пористую форму. Образование хромат-ионов зависит от количества соды: при избытке соды образуется жидкая фаза, которая ограничивает доступ воздуха к минералу [39, 40].

Навеску хромита 0,3 г смешивают с 0,6 г натронной извести и 0,4 г соды и спекают 10—15 мин в корундовом тигле при 1100°. После охлаждения спек растворяют в разбавленной соляной или серной кислоте.

Такой же метод спекания выбран для разложения албанских гематитов, содержащих хромит (чехословацкий стандарт № 22) [41]. Разложение спеканием с содой или только с одной окисью кальция (6:1) проводят при анализе огнеупорных силикатов [30], таких, как силлиманит $Al[AlOSiO_4]$ и муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ [42]. Спекание ведут при 1200° в течение 30 мин. Разложение чистой окиси алюминия по методике вскрытия хромитов проходит неполностью.

Чаще всего разложение спеканием проводят со смесью соды и окиси цинка. Ее применяют при разложении сульфидов и анализах силикатного материала, при определении бора, галогенидов и т. д. Силикаты цинка, образующиеся при спекании, имеют сравнительно небольшую адсорбционную поверхность и весьма удобны для отделения кремневой кислоты от ряда определяемых анионов.

Смеси сода — окись цинка часто применяют для определения серы в сульфидном материале. Такой метод разложения рекомендован как стандартный. В процессе спекания происходит окисление сульфидной серы до сульфатной, при этом частично разлагается барит, а менее стойкие сульфаты кальция и железа разлагаются полностью. Разложение спеканием с этой смесью удобно и для материалов с высоким содержанием кремнезема; последний переходит в нерастворимый остаток в виде силиката цинка. Свинец остается в виде карбоната и в раствор не переходит. Определению мешают фтор и даже небольшие количества вольфрама; они количественно переходят в раствор и осаждаются в виде малорастворимых солей вместе с $BaSO_4$.

В фарфоровом тигле, дно которого покрыто небольшим количеством смеси для спекания, 0,2—2 г пробы смешивают с 8—10-кратным количеством смеси (4:1) и сверху загружают еще 1 г смеси. Тигель помещают в холодную муфельную печь и медленно повышают температуру так, чтобы за 2 час поднять ее до $800—900^\circ$. При этой температуре смесь выдерживают 1,5—2 час. Затем тигель постепенно охлаждают, спек выщелачивают горячей водой,

нерастворимый остаток отфильтровывают и хорошо промывают горячим 1%-ным раствором соды. Сульфаты осаждают обычным методом из подкисленного фильтрата.

Также поступают при определении селена в сульфидах и подобных соединениях. Хорошие результаты были получены со смесью, содержащей дополнительно 1 часть окиси магния: более 90% селена переходит в вытяжку, остальное количество селена и весь теллур остаются в осадке [43]. Изучение разложения синтетических смесей с известным количеством радиоактивного селена показало, что потери селена при спекании составляют 10—15% [44].

Смесью соды и окиси цинка (1:4) можно разлагать сульфидные соединения мышьяка и сурьмы и многие арсениды. Мышьяк количественно окисляется до арсенат-иона и переходит в водную вытяжку, откуда его можно выделить в виде серебряной или магниевой соли. Такой же смесью при определении содержания молибдена можно разлагать минералы свинца (галенит), нагревая их в течение длительного времени (до 3 час). Смесь окиси цинка и соды (2:3) удобна и для разложения бедных молибденовых руд и шеелитов. После выщелачивания спека горячей водой основная часть кремневой кислоты и металлов остается в нерастворимом остатке, вольфрамат осаждается в виде кальциевой и цинковой солей, которые не мешают дальнейшему определению молибдена в вытяжке. Основное количество шеелита разлагается при температуре $675—700^\circ$ за 2 час.

Для разложения валентинита Sb_2O_3 , сенармонтита Sb_2O_3 , роменита, сервантита Sb_2O_4 и других сурьмяных охр навеску пробы смешивают с 5—10-кратным количеством смеси для спекания в фарфоровом тигле и нагревают до $700—800^\circ$. Спек выщелачивают водой, подкисляют разбавленной серной кислотой и восстанавливают сурьму до трехвалентной, нагревая с кусочком фильтровальной бумаги до дымления. Такой же смесью можно разлагать железные руды; навеску руды спекают с равным количеством смеси при $800—900^\circ$ в течение 20—30 мин. Спек растворяют в концентрированной соляной кислоте, выпариванием досуха выделяют

¹ Муллит — высокоогнеупорный искусственный продукт, содержащийся в шамотных изделиях. — Прим. ред.

кремневую кислоту, а фильтрат используют, например, для определения меди, свинца и следов других элементов. Также поступают и при определении серы в касситерите. Спек выщелачивают горячей водой, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают 1%-ным раствором соды. Перешедшее в фильтрат олово выделяют в виде метаоловянной кислоты выпариванием с азотной кислотой; нитраты переводят в хлориды и определяют содержание сульфатов весовым методом.

Силикаты удобно разлагать спеканием со смесью соды и окиси цинка. В результате термической реакции образуется нерастворимый силикат цинка и в раствор переходят щелочные борат, фторид, фосфат и сульфат. Так, например, нагреванием при 900° со смесью соды и окиси цинка (2:1) в течение 10 мин можно количественно освободить борный ангидрид. В водной вытяжке спека содержание бора определяют титрованием бороманнитовой кислоты [45, 46]. Для освобождения фтора из решетки силикатов также достаточно реакции в твердом состоянии. Смесью для спекания ($\text{ZnO}:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1,2:6$) применяют в 7—10-кратном избытке по отношению к весу пробы. Спекание проводят в окислительных условиях в платиновом или никелевом тигле. Спек выщелачивают нагреванием с минимальным количеством воды на водяной бане, а нерастворимый остаток, состоящий в основном из кремневой кислоты, отфильтровывают. Так как при спекании большая часть алюминия переходит в раствор в виде алюмината, то фтор необходимо отделить отгонкой из фосфорнокислой среды, которая маскирует влияние алюминия [47]. В нерастворимом остатке, содержащем небольшое количество фтора (максимально 10%), можно определить кремневую кислоту [48].

При определении фтора различные минералы и горные породы разлагают смесью поташа, соды и окиси цинка (9:7:3). Их спекают на горелке Меккера в течение 45 мин, охлаждая крышку тигля водой. Спек выщелачивают небольшим количеством воды и из полученного после отделения нерастворимого остатка фильтрата отгоняют фтор. Этот метод разложения проверен

на стандартных образцах G-1 и W-1 и применяется для различных типов изверженных пород: диабазы, габбро-сиенита, тоналита и т. д. [49]. При определении иода силикатные породы спекают со смесью углекислого натрия-калия и окиси цинка (7:3) точно при 700° : более высокая температура ведет к потере иода, а при низких температурах разложение неполное [50].

В процессе спекания силикатов со смесью окиси цинка и соды при $800\text{--}850^\circ$ окисляется основное количество сульфидной серы, присутствующей в породах в аксессуарных минералах, и одновременно освобождается ион серы, связанный в решетке силикатов некоторых минералов. Спек выщелачивают и после восстановления манганата отфильтровывают нерастворимый остаток. Сульфаты в фильтрате определяют обычным способом. Также можно отделить следы молибдена из почв, горных пород и бедных руд [51] и определить содержание серы и молибдена в вольфрамитовых и флюоритах. В первом случае вольфрамат, перешедший в раствор, можно замаскировать лимонной кислотой.

Иногда целесообразно добавлять к соде окиси металлов. Так, например, тройные смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--ZnO--Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--ZnO--MgO}$ (4:1:1) используются для разложения сульфидных руд при определении селена и теллура. Образцы руд, тщательно смешанные с 5-кратным избытком смеси, постепенно нагревают до 700° и дают при этой температуре 3-часовую выдержку. Примерно 90% селена переходит в водную вытяжку после выщелачивания спека; теллур количественно остается в нерастворимом остатке. Для разложения силикатов при определении хлора и фтора [52] также применяют смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--ZnO--MgO}$ с соотношением компонентов 7:2:1. Спекание ведут при 800° в течение 30 мин; применять газовую горелку нельзя. При нагревании смесь не плавится, а лишь спекается. Хлорид-ионы в водной вытяжке определяют потенциометрически [53].

Для разложения спеканием некоторых минералов применяют ряд других реагентов кислого и основного характера. Так, например, содержащие бериллий минералы разлагают, нагревая с равным количеством

СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ

1. Термическое разложение

Термическое разложение в анализе минерального сырья имеет различное применение. Целью его может быть, например, выделение некоторых аналитических компонентов (CO_2 , H_2O), ускорение растворения материала и связанное с этим упрощение дальнейшего хода анализа и т. д.

Термическое разложение проводят нагреванием вещества на воздухе, в некоторых случаях в инертной, окислительной или восстановительной атмосфере, или в присутствии других веществ, способствующих разрушению кристаллической решетки анализируемого материала. С указанным процессом связано изменение физических и химических свойств минералов, например удельной теплоемкости, теплопроводности и, безусловно, изменение структуры и веса. Основными физико-химическими методами, с помощью которых исследуют и контролируют эти процессы, являются дифференциальный термический, весовой термический и рентгено-структурный анализы.

При нагревании минерала в основном происходят:

1) дегидратация (потеря влаги или кристаллически связанной воды),

2) окисление (сульфидов, минералов Fe^{2+} и Mn^{2+} , графита, органических веществ),

3) термическая диссоциация природных карбонатов (кальцита CaCO_3 , магнезита MgCO_3 , сульфатов тяжелых металлов и т. д.),

4) переплавка и перекристаллизация соединений в том числе:

а) с изменением структуры и

б) без изменения структуры (каменная соль NaCl , сильвин KCl),

5) перекристаллизация аморфных веществ (опал $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, коллоидальные окислы; например, образование кристаллического $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ из его геля).

6) реакции в твердом состоянии (образование силикатов кальция и магния при нагревании карбонатов, содержащих SiO_2),

7) энантиотропные и монокотропные изменения (обычно изменение модификаций, например обратимое превращение α -кварца в β -кварц).

Термическое разложение чаще всего применяют при определении содержания воды в неорганических материалах; воду выделяют нагреванием вещества в фарфоровом или платиновом тигле при определенной температуре. При самых точных анализах пробу в лодочке помещают в кварцевую трубку, нагреваемую в электрической печи. Через трубку пропускают газ-носитель CO_2 , N_2 или воздух, который увлекает водяные пары в предварительно взвешенные поглотительные трубки, наполненные P_2O_5 , CaCl_2 или $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Чтобы ускорить дегидратацию и снизить температуру разложения, измельченную пробу минерала или горной породы смешивают со вспомогательным плавнем, который ускоряет разрушение кристаллической решетки минерала и позволяет полнее извлечь воду. Для анализа пород применяют обычно простой, достаточно хорошо известный метод Пенфелда [1], разработанный в конце прошлого столетия. При применении этого метода воду выделяют, нагревая пробу в трубке из тугоплавкого стекла [2—4], имеющей два шарообразных расширения. Навеску породы при помощи микроворонки с тонким отводом помещают в нижний шарик, смешивают с плавнем и осторожно нагревают в пламени газовой горелки. Выделяющаяся вода конденсируется в охлаждаемом снаружи верхнем шарике. Часть трубочки вместе с конденсатом отрезают (отплавляют), взвешивают и высушивают. Содержание воды устанавливают повторным взвешиванием.

Каждый из приведенных методов имеет свои недостатки. Наименее точным из указанных способов является первый; в нем содержание воды определяют по потере веса пробы после прокаливании. Такая «потеря при

прокаливании» (п. п. п.) выражает лишь результат ряда реакций, которые связаны с уменьшением и увеличением веса; при прокаливании происходит разложение карбонатов, окисление сульфидов и органических веществ, одновременное окисление закисного железа и образование летучих веществ.

Разложение по Пенфелдлу применимо для установления содержания воды в тех минералах, которые количественно отдают воду за 15—20 мин. Увеличение времени разложения эффекта не дает: трубочка слишком нагревается и конденсация водяных паров происходит не количественно, даже если трубочку снаружи охлаждать. Чтобы снизить температуру дегидратации минерала, к пробе добавляют плавень, например PbO , Pb_2O_4 , PbO_2 , $PbCrO_4$ и Na_2WO_4 . Вводя окислительные плавы, можно ускорить выделение воды и одновременно связать летучие соединения (S, F). Водяные пары можно задерживать плоской фильтровальной бумаги, помещенной в устье трубочки. Применять метод Пенфелдла невыгодно, если порода содержит мусковит $KAl_2[OH]_2AlSi_3O_{10}$, церусит $PbCO_3$, литиевые слюды, тальк $Mg_3[OH]_2Si_4O_{10}$, хлондрит, амфибол, а также ставролит $2Al_2OSiO_4 \cdot Fe[OH]_2$, топаз $Al_2(F, OH)_2SiO_4$, турмалин, эпидот $Ca_2(Al, Fe)_3[OH]O[Si_2O_7][SiO_4]$ [5]. Для анализа слюд и амфибола используют усовершенствованный метод: вещество прокалывают при 1600° в кварцевой трубке, верхнюю часть которой охлаждают твердой углекислотой [6]. Если минерал содержит соединения закисного железа, то к пробе добавляют окислитель (Pb_2O_4 , $PbCrO_4$), чтобы предотвратить выделение газообразного водорода за счет разложения воды.

Лучше всего определять воду с помощью термического разложения пробы в изолированной системе (обычный элементарный анализ). Образующийся водород окисляют в кварцевой трубке, наполненной медной сеткой и окисью меди. Необходимым условием для получения правильных результатов является выделение воды из минерала при температуре, которую можно получить в электрической или газовой печи. Прокаливанием при температуре до 1200° в токе азота за 20—40 мин удается выделить всю воду из топаза, лепидолита $KLi_{1,5}Al_{1,5}$

$(F, OH)_2[AlSi_3O_{10}]$, ставролита, флогопита $KMg_3[Si_3AlO]_{10} \cdot F[OH]_2$ и талька [7], находящуюся в этих минералах прежде всего в форме гидроксильных групп. Если минерал содержит фтор, то навеску покрывают слоем окиси магния. Амфибол теряет воду лишь после разрушения кристаллической решетки, когда он переходит в оливин $(Mg, Fe)_2SiO_4$ и авгит. Температура термического разложения амфибола зависит от его химического состава [8]; она колеблется в широком интервале (600°). Волокнистый амфибол разлагается при 1000° , а базальтный амфибол трудно разложить и при 1300° . Такие данные частично противоречат работе Рилея [7], разложившего роговую обманку при 1200° . Добавление плавы облегчает и в этом случае разрушение решетки и снижает температуру разложения. Смешением измельченного материала в фарфоровой или платиновой лодочке с равным весом количеством сплавленного вольфрамата натрия можно понизить необходимую для разрушения минерала температуру до 800° . Количественное выделение воды происходит и в случае гидроксипатита [9], если смесь содержит, кроме вольфрамата, еще и кремневую кислоту.

Смесь сплавленного карбоната и хлорида натрия (3 : 1) применяют для разложения мусковита, церусита, биотита, фенгита и некоторых амфиболов. Добавление хлорида натрия снижает температуру плавления смеси, и разложение проводят в платиновом тигле, помещенном в специальный прибор из кварца [5].

Выделение воды в процессе термической реакции за счет гидроксильных групп ведет к глубокому изменению структуры минерала. Эти процессы, которые можно легко исследовать при помощи рентгеновского или дифференциального термического анализа, часто связаны с изменением растворимости минерала в разбавленных неорганических кислотах. Например, каолинит, подвергнутый дегидратации в интервале 500 — 600° , теряет конституционную воду, и образующийся продукт растворяется в разбавленной соляной кислоте.

Следует особо указать, что прокалывание каолинита при более высокой температуре ведет к образованию минералов муллитовых структур, очень устойчивых к

действию кислот. Аналогично каолиниту разлагаются при прокаливании другие силикаты, такие, как эпидот, везувиан и лепидолит. Термическое разложение циркона начинается только при 1450—1900° [10].

При прокаливании сподумена $\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$ в течение 2—3 час при 1050° он переходит из α -формы, в которой обычно встречается в природе, в β -форму, более легко растворимую во фтористоводородной и серной кислотах. Упомянутый метод применяют при определении изотопного соотношения Li^6/Li^7 . Лепидолит разлагают аналогичным способом [11].

При прокаливании тонкоизмельченных минералов на воздухе происходит окисление закисных соединений железа и марганца, но оно проходит незначительно, особенно в случае пироксенов и пород основного характера с преобладанием темноокрашенных соединений.

Термическая обработка проб в аналитической практике целесообразна при удалении сульфидной серы, при этом образуется сернистый газ и небольшое количество серного ангидрида. На этом принципе основано определение серы. Пробы прокаливают в токе кислорода¹, а образующийся SO_2 поглощают раствором йода. Этот способ отделения сульфидов непригоден для флюоритового концентрата, так как SO_2 реагирует с нагретым веществом и частично вытесняет фтор [12]. Сульфиды, содержащие платину (канадские концентраты пирротина и пентландита $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$, после прокаливания образуют продукт, в котором значительную часть платины и палладия можно растворить соляной кислотой. Платиновые металлы выделяют из кислого раствора восстановлением цинковой пылью [13].

Арсениды кобальта и никеля легко разлагаются прокаливанием, причем мышьяк летит в виде окисла. Однако его полного выделения достичь не удастся. Органические вещества при прокаливании при 600—700° также разрушаются. Этот способ рекомендован для определения основных и следовых компонентов осадочных пород, главным образом при определении железа. Если поддерживать температуру 375—400°, то 90—95% органических

¹ Или воздуха (подробнее см. стр. 220). — *Прим. ред.*

веществ переходит в неактивный углерод. Двухвалентное железо глинистых минералов при этом не окисляется; его окисление происходит только при разложении сидерита [14]. Если минеральное сырье содержит молибден, то температуру прокаливания нельзя поднимать выше 500°, а при наличии вольфрама — выше 700° [15], поэтому связанную в виде сульфида серу нельзя выделить только прокаливанием молибденового концентрата. Флотационные реагенты разлагаются при прокаливании до 300°.

Графит прокаливанием на воздухе окисляется очень незначительно.

Термическое разложение природных карбонатов в изолированной системе ведет к установлению равновесного состояния. Состояние равновесия реакции зависит от парциального давления углекислоты. При давлении 1 атм разложение сидерита FeCO_3 наступает при 430°, магнезита MgCO_3 при 540° и кальцита CaCO_3 при 900°. Стронцианит SrCO_3 разлагается при 1289°, витерит BaCO_3 — при 1360° [7]. Термическая диссоциация карбонатов используется для их определения. Если температура в печи достигает 1200° и выделяемый углекислый газ из реакционного пространства удаляется током азота, то разложение минералов, включая стронцианит, заканчивается через 35 мин [7]. Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ангидрид CaSO_4 диссоциируют при 1200°, а барит BaSO_4 — при 1510°. Но если в барите присутствует достаточное количество кремнезема, то при высоких температурах одновременно с SO_3 образуется легко разлагаемый силикат бария. Аналогично реагирует и окись железа.

Прокаливание флюоритов, содержащих кварц, ведет к потерям кремния:



Образующийся CaO снова переводят во флюорит, растворяя во фтористоводородной кислоте [16].

Окислы металлов, образующиеся при термической диссоциации карбонатов, особенно окислы магния и кальция, обладают замечательной реакционной способностью и могут реагировать с кремнеземом [17, 18]. При выгодных соотношениях обоих компонентов может образовываться легкоразлагаемый силикат. Однако это

наблюдается не так уж часто: прокаливание ведет в основном к кристаллизации аморфных соединений (гели гидроксидов алюминия и железа) или к изменению кристаллической модификации, что, наоборот, обычно сопровождается изменением растворимости веществ в кислотах.

Термическое разложение применяют и для отделения следовых количеств свинца в гранитах и метеоритах.

Пробу смешивают со спектрально чистым углем в вакууме в кварцевой трубке. Сублимированный металл растворяют в азотной кислоте и содержание свинца определяют полярографически или фотометрически с дитизоном [19, 20].

К трудным проблемам относят разложение органического вещества при определении следовых количеств элементов (Ge, As, Re) в углях. Методы, которые авторы рекомендуют для определения германия, можно разделить на две группы:

а) методы прямого сжигания углей без добавок [21—23],

б) сжигание углей с добавками основных окислов, их солей, а иногда и окислителей.

Подводя итоги, можно сказать, что потери германия при прямом сжигании минимальны, если температуру повышать постепенно ($3,5^\circ$ в 1 мин) и если большая часть органического вещества сожжена при обильном доступе воздуха при $400\text{—}500^\circ$. Однако наиболее удобным следует считать сжигание с добавкой карбоната натрия, кальция или магния. Окислению помогает раствор азотно-окислого кальция или магния, которым смачивают пробу угля.

Для определения рения в углях нельзя пользоваться золой, полученной сжиганием органического вещества при $500\text{—}800^\circ$ [24]. Потери рения в этих условиях достигают до 50% общего его количества. Для разрушения органических веществ и выделения рения лучше всего проводить спекание пробы с окисью кальция и перманганатом калия (см. гл. III, разд. 5).

2. Разложение в токе газа

Разложение неорганических веществ в токе газа является весьма удобным методом химического анализа. Прежде всего реагирующий компонент — газ — посту-

пает в достаточно чистом виде, не внося в пробу загрязнения. Кроме того, в некоторых случаях током газа выносятся образующиеся продукты реакции, так что одновременно с разложением происходит разделение продуктов реакции. В некоторых случаях анализируемое вещество переводится в такое состояние, когда его легко разложить обработкой минеральными кислотами или сплавлением.

В качестве носителя продуктов реакции газ используется, например, при определении ртути в рудах методом прокаливании [25].

Чаще этот метод термического разложения применяют в токе кислорода, который вызывает повышение температуры и очень эффективно реагирует с рядом элементов. Так, применяя кислород, можно разделить сульфиды ртути — киноварь HgS и метациннабарит [26] — и одновременно определить серу. Прокаливанием в токе кислорода в кварцевой или стеклянной трубке отгоняют ртуть в элементарном виде и конденсируют ее на охлаждаемой поверхности трубки. Окислы серы поглощают раствором брома в 3 М HCl , где проходит окисление их до серной кислоты.

Сжигание в токе кислорода применяют при определении органических примесей в минеральном сырье, а также при анализе графита и твердых каустобиолитов. Определение основано на количественном переведении углерода в углекислый газ сжиганием в трубке в присутствии соответствующего катализатора. В классическом методе сжигания в качестве катализатора применяют окись кобальта или марганцевоокисное серебро. Образующийся углекислый газ затем обычным способом связывают в сосуде для поглощения натронной известью, аскаритом и хлористым кальцием или ангидроном. Сжигание в электрической печи ведет к термической диссоциации карбонатов, в результате чего можно определить общее содержание карбонатов разложением проб нелетучей минеральной кислотой в склянке Фрезениуса и вычсть количество углекислоты или углерода из найденного его общего количества. При определении графита, загрязненного пиритом FeS_2 , одновременно с углекислотой летит и сернистый газ, который также реагирует с

натронной известью. Если содержание сульфидов мало, для удержания серы достаточно часть трубки для сжигания наполнить хромовокислым свинцом или марганцевокислым серебром.

При определении углерода в пиритах или сильно пиритизированных графитах перед поглотительными трубками необходимо поместить промывалку с хромовой смесью, которая окисляет сернистый газ SO_2 до серного ангидрида SO_3 и одновременно поглощает его. Ток вводимого при сжигании газа должен быть медленным, чтобы нежелательные примеси полностью удалялись из образующейся смеси газов. В случае сильно углефицированных известняков пробу предварительно разлагают разбавленной соляной кислотой, нерастворимый остаток отфильтровывают в специально подготовленный тигель, который затем помещают в трубку для сжигания. Предварительное отделение карбонатов обработкой минеральными кислотами применяют и тогда, когда органический углерод присутствует в виде графита. В осадочных породах часто присутствуют битумы и углеводороды, которые под действием кислот разлагаются или образуют летучие соединения. Такую породу рекомендуется анализировать методом газовой хроматографии или другими специальными методами.

Очень часто для определения сульфидной серы минерал или породу сжигают в токе воздуха или кислорода. При $1000-1300^\circ$ образуется преимущественно сернистый газ, его поглощают водой, содержащей несколько капель стандартного раствора иода и крахмала в качестве индикатора, и полученную сернистую кислоту обычно титруют стандартным раствором иода до устойчивой синей окраски. Этот метод применяют при выполнении серийных производственных анализов, в частности при производстве серной кислоты и т. п. Полученные результаты могут иметь как положительные, так и отрицательные ошибки.

Сульфаты тяжелых и щелочноземельных металлов при высоких (примерно 1000°) температурах диссоциируют с образованием SO_3 , который в свою очередь должен распадаться на SO_2 и кислород. Равновесие при диссоциации сульфатов может быть сдвинуто присутствующей

щей кремневой кислотой в сторону их полного разложения и увеличения количества SO_2 . На такое влияние кремневой кислоты при анализе гипса и барита обращают внимание Ворличек и Чейхан [27], и они не рекомендуют применять этот метод для определения серы. При определении общего содержания серы смесь обоих окислов пропускают через окислительную среду, в которой SO_2 окисляется до SO_3 , и полученный SO_3 определяют объемным или весовым методом. Часто серу определяют и по способу Гротто-Греклера с использованием перекиси водорода в щелочной среде¹.

При сжигании сульфидов в токе кислорода, содержащего окислы азота, селен и теллур окисляются до летучих четырехвалентных окислов, которые можно поглотить разбавленной (1:1) соляной кислотой. Этот метод разложения главным образом пригоден для руд с высоким содержанием железа и малым содержанием селена и теллура.

Летучесть окисла рения используется для его отделения от молибдена. Пробу прокаливают в кварцевой трубке при 800° в токе кислорода. В процессе разложения удаляется более 98% присутствующего рения; его поглощают небольшим количеством насыщенного раствора соды, затем экстракцией выделяют ассоциат рения с тетрафениларсонийхлоридом и определяют фотометрически [28]. Разложение молибденита MoS_2 прокаливанием в токе кислорода можно ускорить, если к 1—3 г анализируемого минерала добавить 1 г карбоната бария. Разложение при 600° полностью заканчивается за 40—45 мин [29].

Газообразный азот применяют в химическом анализе в основном для отделения газообразных продуктов, образующихся при прокаливании пробы. Так, его часто применяют при определении воды и углекислоты в силикатах, карбонатах и других соединениях [30, 31]. Газообразным азотом также отделяют адсорбированный кислород из измельченного анатаза TiO_2 после измерения

¹ Подробное описание метода определения серы «сжиганием» см. Файнберг С. Ю., Филиппова Н. А., Анализ руд цветных металлов, Металлургиздат, М., 1963, стр. 454. — *Прим. ред.*

его магнитной восприимчивости [32]. С током азота можно также отделить газообразный фторид бериллия, образующийся при прокаливании пробы, смешанной с фторидом церия при 1000°. Фторид бериллия конденсируется на охлаждаемой поверхности трубки, и после окончания разложения содержание бериллия в налете определяют спектрографически [33]. Разработаны очень чувствительная методика определения следов серы. Сульфидную серу сжигают при 800—950° с V_2O_5 и образующийся SO_3 током чистого азота продувают через медную сетку, где SO_3 восстанавливается до SO_2 , который поглощают известным количеством титрованного раствора иода в иодистом калии. После окончания поглощения количество непрореагировавшего окислителя титруют тиосульфатом или содержание SO_2 определяют фотометрически по поглощению в растворе тетраоксида ртути [34]. Этот способ был проверен при определении серы в ряде стандартов NBS¹ и применялся для анализа многих других пород от кислого до ультраосновного характера.

Прокаливание в токе водорода удобнее всего применять для разложения природной двуокиси олова касситерита, который можно иначе разложить лишь энергичным окислительно-щелочным сплавлением. В токе водорода при сравнительно низкой температуре окисел легко восстанавливается до металлического олова, которое растворимо в соляной кислоте и поэтому его легко отделить от нерастворимого остатка [35].

Такой же способ применяют при полярографическом определении индия в касситерите. В нерастворимом остатке после растворения олова остаются незатронутые минералы ниобия и тантала, которые можно разложить сплавлением с гидросульфатом калия после предварительного отделения кремнекислоты. В этой же фракции концентрируются соединения редкоземельных элементов и скандия. При анализах вольфрамовых концентратов после растворения олова вольфрамовую кислоту из нерастворимого остатка рекомендуется выщелочить аммиаком.

¹ Стандарты США. — Прим. перев.

Восстановление водородом при 850° используется также при анализе танталит-колумбитовых руд [36].

Окислы железа, являющиеся основными компонентами железных руд, восстанавливаются водородом при темно-красном калении. Образующееся металлическое железо растворяют затем в соляной кислоте в инертной атмосфере и определяют Fe^{2+} оксиметрически. Способность к восстановлению при прокаливании в токе водорода у различных минералов неодинакова, и это можно использовать для фазового анализа минералов железа. Например, возможна идентификация в породах силикатного и «рудного» железа. Последнее легко восстанавливается до металлического и селективно растворяется в растворе сернокислой меди, в то время как пириты при такой обработке восстанавливаются лишь частично [37]. Хлориты и псевдохлориты также различаются по восстановительной способности: последние восстанавливаются селективно; поэтому обе группы минералов можно отличить друг от друга [38].

Точно так же титанит $CaTiOSiO_4$ можно отличить от ильменита $FeTiO_3$, нагревая образец в токе водорода при 800° в течение 4 час. После разложения восстановленного остатка соляной кислотой титан (соответствующий титаниту) и железо (соответствующее ильмениту) растворяют и по количеству оставшейся нерастворимой двуокиси титана определяют количество ильменита [39].

Прокаливанием в токе водорода восстанавливают до металла соединения цинка, кадмия и свинца, затем эти металлы отгоняют в токе азота при высокой температуре, осаждают на холодной поверхности прибора и растворяют царской водкой или смесью другой кислоты и окислителя и используют эти растворы для непосредственного определения металлов. При определении цинка в минералах и пиритных огарках навеску прокаливают 30 мин при 1050—1100° с равным количеством измельченного графита [40], добавляя порошкообразное железо, чтобы сера в процессе прокаливания не улетучивалась. Кадмий легко восстанавливается в токе водорода даже при 300°, и его можно отделить от цинка отгонкой при 800° [41]. Это используется для определения кадмия в бокситах, флюорите CaF_2 , хромите $FeCr_2O_4$ и

касситеритах SnO_2 . Отгонкой в токе смеси водорода и азота при 1100° определяют свинец в колумбите, цирконите, породах основного характера и метеоритах для геохронологических целей [42].

К другой группе методов разложения газами относят метод хлорирования. Элементарный хлор или его газообразные соединения образуют с рядом элементов легко летучие хлориды, которые отгоняются из реакционной смеси. Так, например, под действием газообразного хлористого водорода при относительно низких температурах образуются летучие хлориды молибдена и ванадия, в то время как хлорид вольфрама летуч только при $625-650^\circ$. Этот способ применяется и для количественного отделения элементов. Под действием безводного хлористого водорода при 650° за 30 мин разлагается однограммовая навеска шеелита CaWO_4 ; вольфрам при этом полностью отделяется [43].

В токе сухого хлористого водорода при 1000° разлагается барит BaSO_4 ; остающийся в лодочке хлорид бария совершенно не летуч. В присутствии окислов никеля, железа и кобальта разложение замедляется, при содержании примесей до 10% полное разложение наступает лишь после часового прокаливания [44]. Если разложение барита вести при $1000-1500^\circ$ в токе водорода насыщенный хлористым водородом, сульфат восстанавливается до сероводорода, и его можно определить нодометрически или косвенным комплексометрическим методом [27].

Аналогично действуют и пары четыреххлористого углерода, который легко разлагает вольфрамовые руды [45]. Одинаково летучи и оксихлориды молибдена [46] и ванадия и хлориды мышьяка, сурьмы, германия, железа и т. д. Действующим началом в процессе разложения является хлор, образующийся при термической диссоциации четыреххлористого углерода. В то же время введение газообразного хлора в пары четыреххлористого углерода в процессе термической диссоциации ослабляет эффективность разложения [47]. Хлорированием четыреххлористым углеродом при $500-600^\circ$ можно также отделить алюминий и железо от редкоземельных элементов. Этот метод разделения применяют при определении

малых количеств редкоземельных элементов в породах [48].

Нагреванием при 900° в токе четыреххлористого углерода из железных руд (гематит Fe_2O_3 и магнетит FeFe_2O_4) отделяют германий. После конденсации хлориды разделяют отгонкой из 6 М HCl [49].

Большой эффективностью и реакционной способностью обладает сухой хлор, свободный от хлористого водорода. При хлорировании даже при низкой температуре образуются летучие хлориды различных элементов. Из них наиболее трудно летучи хлориды меди, серебра, никеля, кобальта и свинца; средней летучестью характеризуются хлориды железа и цинка, и очень легко отгоняются хлориды серы, мышьяка, сурьмы, олова, ртути, висмута и селена. Однако, так как большинство минералов сульфидной группы легко разлагается в минеральных кислотах, применять разложение хлорированием лучше в тех случаях, когда это наиболее выгодно, как, например, при исследовании арсенида никеля, тетраэдрита и минералов группы селенидов (берцелианит Cu_2Se , умангит Cu_3Se_2 , клаусталит PbSe и т. д.). В токе хлора легко разлагаются сульфосоли; разложение тетраэдритов проходит даже на холоду. Легколетучие хлориды серы, мышьяка, сурьмы и ртути отгоняют и улавливают разбавленной соляной кислотой (1:1). Железо, висмут и цинк сублимируются частично.

В лодочку берут навеску 0,5—1 г тонкоизмельченной пробы и вносят в трубку для прокаливания. На расстоянии 4 см от конца трубки помещают диффузионную пробку, которая предохраняет от потери за счет проникновения хлоридов металлов против тока хлора. Трубку соединяют с абсорбционной склянкой Фольгарда и свободный хлор, содержащий поглощенные хлориды, нейтрализуют смесью соляной и винной кислот. Реакция хлора с минералом сопровождается выделением тепла, и хлориды сублимируются. Осторожным прогреванием трубки удаляют хлориды в поглощательный сосуд. В конце разложения трубку вблизи лодочки нагревают до 500° и затем дают охладиться в токе хлора. Наконец, всю систему очищают, продувая через нее углекислый газ. После извлечения диффузионной пробки и лодочки осевшие на трубке хлориды растворяют в смеси соляной и винной кислот.

Этим же методом пользуются для разделения сульфидов мышьяка и сурьмы. При высоких температурах

с хлором реагируют пирит FeS_2 , галенит PbS , халькопирит CuFeS_2 , борнит Cu_5FeS_4 и другие сульфиды. При 500° в токе хлора летят хлориды селена и теллура, которые поглощаются серной кислотой. Разложение под действием хлора удобно для силикатов с включением сульфидов. Таким же путем разлагают и редчайший сульфид германит $\text{Cu}_3(\text{Ge, As})\text{S}_4$ при выделении германия, который от одновременно перешедших хлоридов отделяют фракционной отгонкой [50]. Хлорирование при $250-300^\circ$ с успехом используют при рациональном анализе каменных метеоритов — сидеритов и мезосидеритов. С помощью метода хлорирования различают некоторые сплавы (никелевое железо), сульфиды и фосфиды силикатные минералы (оливин, пироксены и полевые шпаты) и кислые руды в этих условиях не разлагаются. Разложение проходит полностью даже при содержании никеля до 18%, но если никеля в железе более 34%, то разложение вообще не происходит [51]. Хлорированием хорошо разлагаются и некоторые соединения платиновых металлов, их концентраты и природные сплавы.

Пробу смешивают с хлоридом натрия и хлорируют при 700° в течение обычно 1 час. Летучие платиновые металлы улавливают 6 н. HCl в нескольких вместительных промывалках. Хлорирование повторяют. При разложении осмирида дополнительно ставят промывалку с сернистой кислотой [52]. В присутствии хлорида натрия и активированного угля платиновые металлы можно отделить от ряда летучих элементов.

Большое значение имеют реакции наиболее редких элементов с газообразным хлором. Легколетучие хлориды образуют бериллий, пентавалентные ниобий и тантал и шестивалентный хром, в то же время торий и редкоземельные элементы образуют менее летучие хлориды. Это часто используют для выделения редкоземельных элементов из минералов группы тантало-ниобатов. Хлорированием можно разложить фергусонит, самарскит, иттротанталит $(\text{Y, U, Er})(\text{Ta, Nb})\text{O}_4$, пирохлор $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$, поликраз, эвксенит $(\text{Y, Ce, Ca, U, Th})(\text{Nb, Ta, Ti})_2\text{O}_6$ и другие минералы и их концентраты [53, 54].

Ввиду того что хлорид циркония летуч при температуре выше 600° , его можно отделить от хлорида железа

и других элементов, что и используется при определении циркония в породах и песках с высоким содержанием железа.

Пробу смешивают с графитом и хлорируют при 350° ; при этой температуре летит большая часть железа. Отгонкой при 650° количественно отделяют хлорид циркония и улавливают его водой. Определение проводят амперометрическим титрованием раствором купферона. Силикатный материал перед хлорированием разрушают нагреванием с концентрированной фтористоводородной кислотой [55].

Практически такой же способ применяется при получении металлического циркония из циркониевых песков или бадделитовых концентратов. Восстановление угольной пылью дает карбид циркония, который затем хлорируют. При хлорировании вначале отделяется хлорид железа; хлорид циркония улетучивается при более высокой температуре, его поглощают водой и он гидролизует до цирконилхлорида. Содержание гафния в продукте можно свести до минимума повторной дистилляцией.

3. Пиролиз

Пиролиз, или гидропиролиз, по своему характеру подобен разложению в токе газа. В процессе пиролиза материал в реакционной трубке разлагается при высокой температуре водяными парами или влажным воздухом. При этом образуются как основные окислы — нелетучие продукты пиролиза, так и кислоты, которые можно из анализируемой пробы количественно отделить. Это прежде всего галогеноводородные кислоты, серная, фосфорная, кремнийфтористоводородная и борная кислоты; их улавливают подходящим способом (обычно конденсацией или абсорбцией) и полученный раствор используют для дальнейшего определения. Этот метод нашел применение в основном в аналитической химии фтора. Его развитие связано с разработкой контрольных методов при производстве металлического урана для целей ядерной промышленности [56]. Общий реферат опубликован в известной серии отчетов о «Манхеттенском проекте» [57], а позднее стали известными и детали этого метода [58]. В общем можно сказать, что разработка и применение

метода пиролиза связаны с развитием ядерной химии [59]. Однако еще ранее пиролиз нашел применение как контрольный метод при получении и переработке минерального сырья, содержащего фтор, и при электрохимическом производстве металлического алюминия [60, 61].

Определение в большинстве случаев выполняют в платиновой аппаратуре, состоящей из двухсекционной трубки и присоединенного к ней холодильника. Необходимый для разложения пар получают в парообразователе, которым служит обычно стеклянная колба с двумя тубусами; через один из них пополняют запас воды, а второй служит для отвода пара в реакционную смесь. Реакционная трубка нагревается двумя передвижными нагревателями; один из них используется для получения пара, а второй — для нагревания пробы. Перед собственно анализом оба нагревателя доводят до заданной температуры, при этом подключают в систему пар. Когда необходимая температура достигнута, переднюю часть трубки быстро открывают, вносят в реакционное пространство лодочку с навеской, трубку снова соединяют (конец трубки осторожно надевают на внутренний конус) и начинают пропускать пар. Количество поступающего пара или скорость подачи пара определяется температурой нагревания. Пар проходит через реакционную трубку и конденсируется в присоединенном платиновом холодильнике, охлаждаемом водой. Конденсат принимают в стакан из тефлона или в платиновую чашку и используют его для определения отогнанной кислоты [58].

Вследствие того что платиновая аппаратура слишком дорога, были проведены экспериментальные работы по замене платины другим пригодным материалом, не разрушающимся при определении фтора. Оказалось, что с успехом можно применять никелевую трубку со сферическим затвором на переднем конце, куда вкладывается лодочка с навеской, а остальные части аппаратуры можно изготавливать из нержавеющей стали. Возможность применения такого материала подтверждена анализами 5000 проб на содержание фтора (работа продолжалась примерно 350 час), при этом трубка несколько не разрушилась (при нагревании до 1000°) [62, 63]. Очень часто для изготовления аппаратуры с успехом применяют пла-

вленный кварц [64—68]. Предложена также полностью стеклянная аппаратура, изготовленная из специального стекла, содержащего 96% SiO_2 [69, 70]. В работе [71] описывается проведение в такой аппаратуре пиролиза малых количеств высокорadioактивных проб.

Скорость и полнота пиролитического разложения зависят от температуры нагревания пробы, скорости потока пара, химического характера анализируемого материала и присутствия ускорителей. Обычно говорят, что скорость разложения непосредственно зависит от температуры. Однако при разложении некоторых веществ повышение температуры сказывается отрицательно и время, необходимое для полного разложения, увеличивается. Это наблюдается в тех случаях, когда проба содержит большое количество щелочных металлов (например, криолит $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$) и нагревается в течение длительного времени.

Материалы, в которых фтор определяют пиролитически, можно разделить на две группы. К первой группе принадлежат соединения, быстро разлагающиеся при температурах около 1000°; это двойные фториды AlF_3 , BiF_3 , MgF_2 , ThF_4 , UF_4 , UO_2F_2 , VF_3 , ZnF_2 , ZrF_4 , ZrOF_2 и фториды редкоземельных элементов. Ко второй группе относят фториды щелочных и щелочноземельных металлов, фториды бериллия и щелочные соли некоторых сложных фторидов, которые пиролитически разлагаются очень плохо [58]. В присутствии этих элементов образуются окислы основного характера. Эти окислы сразу же поглощают выделяющуюся фтористоводородную кислоту, поэтому их необходимо связать с нелетучими соединениями кислого характера (кислотообразующими соединениями), щелочные соли которых достаточно прочны или малорастворимы. Такие вещества называют ускорителем (аксельратором). К ним относят кремневую кислоту, TiO_2 и WO_3 для щелочноземельных металлов, Al_2O_3 и U_3O_8 для щелочных металлов и сложных фторидов. Пробу хорошо растирают в агатовой ступке с ускорителем, переносят в лодочку и покрывают сплошным слоем ускорителя.

Конечное определение фтора в конденсате проводят для простых соединений титрованием раствором щелочи

с фенолфталеином [58]. Если присутствуют другие анионы кислот, фторид титруют солью тория [72] или определяют подходящим фотометрическим методом [66]. При пиролизическом разложении флюорита CaF_2 конденсат всегда содержит небольшое количество кремнефтористоводородной кислоты, которую нужно титровать в горячем состоянии. Для определения фтора применяют косвенный комплексометрический метод, основанный на выделении фторидов цериевой солью с последующим комплексометрическим титрованием избытка этой соли [73].

Пиролизом чаще всего определяют фтор во фторидах урана [67, 74—77], фториде алюминия [64, 78], фториде плутония [69] и фторидах редкоземельных элементов [79]. Эти пиролизические процессы ведут в отсутствие ускорителя. Жидкие пробы отмеряют в лодочку, наполненную ускорителем [63, 73], и пиролиз проводят после того, как ускоритель пропитается пробой. Силикатный материал, который, как правило, содержит большое количество щелочноземельных металлов, разлагают или с большим избытком ускорителя, или заменяют пар влажным воздухом, а иногда и кислородом. Разложение фторидов проходит в этом случае значительно быстрее, так как условия для образования реакционноспособных оксидов оказываются менее неблагоприятными. Ускорителями разложения силикатов являются WO_3 , U_3O_8 [80].

Такой же метод разложения применяют при определении фтора в горных породах, амфиболе, слюде [90] (он был проверен на стандартных образцах W-1 и G-1), в глинистых материалах и опаловом стекле в присутствии безводного вольфрамата натрия и окиси вольфрама [81]. Удобным ускорителем для разложения силикатного материала служат также окись алюминия [82] и окислы урана [69].

Разложение с применением влажного воздуха используют при определении фтора в материалах покрытия электродов для электросварки [83] и в плавнях для автоматической сварки [84], содержащих более 30% фторида кальция. В качестве ускорителя применяют окись вольфрама.

При высокой температуре (примерно 1350°) в токе водяного пара количественно отщепляется борная кис-

лота и сосредоточивается в конденсате, где ее легко можно определить. Разложение этим методом применяют при анализе стекол; при этом в качестве ускорителя необходимо добавлять U_3O_8 , Na_2SiO_3 , а для удержания свинца необходимо вводить хромшпинелевый шлак [85]. При температуре примерно 1100° бор можно пиролизически отделить от некоторых металлов, например циркония и его сплавов, нержавеющей сталей, и выделить из карбида бора [86]. Пиролиз влажным воздухом используют для одновременного отделения бора и фтора из природного фторобората бериллита $\text{Be}_2\text{OH}[\text{BO}_3]$ [87]. Остальные галогеноводороды пиролизически отщепляются легче фтора, и этот метод, применяют, например, для определения хлора в металлическом титане [88].

В присутствии ускорителей разлагаются такие природные сульфаты, как ангидрит CaSO_4 , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и барит BaSO_4 , что может быть источником ошибок при пиролизическом определении фтора во флюоритовых флотационных концентратах [89].

4. Разложение с использованием ионитов

Для разложения некоторых малорастворимых природных и синтетических веществ можно применять иониты. Этот метод, не нашедший, однако, до сих пор широкого практического использования, имеет по сравнению с другими способами то преимущество, что при его применении в анализируемую пробу не вносятся никакие загрязнения и большого количества солей. Более того, при разложении указанным способом одновременно с разложением происходит разделение катионов и анионов исходного соединения.

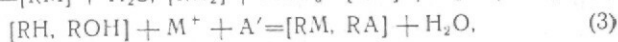
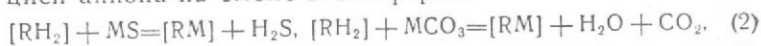
Для растворения твердой фазы пригодны сильноокислые или высокоосновные ионообменные смолы. При разделении плохо растворимых соединений в водной суспензии устанавливается равновесие между твердой фазой и ее насыщенным раствором. Это равновесие определяется при данной температуре растворимостью продукта реакции. Если один из ионов анализируемого соединения удаляется из раствора, он замещается другим ионом, образующим растворимое соединение с ионом той

же системы противоположного знака, и равновесие восстанавливается благодаря растворению и диссоциации других молекул твердого компонента. Этот процесс повторяется до тех пор, пока вещество полностью не растворится. Состояние равновесия между сильнокислым катионитом в H^+ -форме (RH) и насыщенным раствором плохо растворимого соединения (MA) можно выразить в виде следующего уравнения:

$$K = \frac{a_{RM} \cdot a_{H^+}}{a_{RH} \cdot a_{M^+}} \quad \text{или} \quad K' = \frac{[RM][H^+]}{[M^+]}, \quad (1)$$

где K — термодинамическая константа равновесия, K' — концентрационная константа равновесия, a — активность, $[]$ — концентрация.

Из этого уравнения следует, что эффективность растворения зависит от значения коэффициента распределения K_D , выражающего отношение количества металла, содержащегося в единице объема твердой и жидкой фазы. Растворение проходит быстрее, если ионы водорода непрерывно удаляются из раствора взаимодействием с анионом, как в случае карбонатов, сульфидов и металлов (2), или нейтрализацией с одновременной адсорбцией аниона на смоле в OH-форме:



где M — двухвалентный металл, $[]$ — твердая фаза.

На возможность использования ионитов как растворителей обратил внимание Самуэльсон [91, 92], который при помощи катионитов растворил цинковую пыль, карбонат кальция и сульфид цинка. Аналогичная методика описана также Коблянским [93]. Аналитическим применением этого способа растворения занимался Брокман-Ганссен [94], изучивший влияние времени, температуры и количества ионита на полноту растворения. Иониты используются для разложения сульфата кальция, бария и свинца и для определения висмута в его основной азотнокислой соли. Чаще всего этот метод разложения применяется при определении содержания сульфата кальция в гипсе [95, 96].

Навеску тонкоизмельченной пробы 0,2—0,3 г взбалтывают с 200 мл горячей воды, добавляют 20 г сухого сильнокислого катионита (катекса) в H -форме и перемешивают при 90° в течение 30 мин. Затем суспензию отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции вытекающего фильтрата и свободную серную кислоту, содержание которой эквивалентно исходному содержанию сульфатов, определяют объемным методом.

Для приготовления ионообменной смолы любой сильнокислый катионит (например, дауэкс-50, амберлит IR-120, катекс S, леватит S-100, вофатит KPS-200, церолит-225 и т. д.) с относительно низким содержанием дивинилбензола помещают в колонку, промывают вначале 300 мл 3 М HCl, затем водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат смолу на воздухе.

Метод растворения сульфата бария применяют для определения серы в органических веществах [97]. Материал озоляют по способу Кариа (Caria), образующийся сульфат выделяют в виде соли бария и затем проводят анализ, как указано выше. Интересно применение катионитов как растворителей при определении кремневой кислоты в стекле [98].

Навеску стекла разлагают во взвешенной платиновой чашке смесью фтористоводородной и серной кислот и после отгонки SiF_4 остаток медленно прокаливают до постоянного веса. Сульфаты щелочных металлов растворяют, нагревая нерастворимый остаток в течение 10 мин с катионитом при 70° . После фильтрования и промывки смолы содержание сульфатов определяют объемным методом. Полученные результаты с учетом первоначальной потери веса дают истинное содержание SiO_2 в анализируемом материале.

Разложение сульфата бария можно значительно ускорить, если вести одновременно обработку и катионитом и анионитом [99]. При определении содержания SO_3 в ярозите $RFe_3^{3+}[OH]_6[SO_4]_2$ для растворения выделенного сульфата бария были применены соответствующие иониты в Na- и Cl-формах в соотношении 1 : 3. Разложение легче проходит при $80—90^\circ$. В фильтрате определяют содержание хлоридов, умеренные количества SO_3 титруют по Мору [100]. Этот же метод разложения сульфата бария приводится в работе Дедека [101].

Для такого метода растворения смешивают катионит в H -форме и анионит в Cl-форме в соотношении 1 : 1.

В этом случае необходимо соблюдать невысокую температуру, так как применяемые смолы (получены конденсацией фенола) имеют тенденцию при 80° частично растворяться с образованием коллоидного раствора. После установления равновесия (около 30 мин) остается менее 1% исходного количества нерастворимых сульфатов. По проведении разложения смолу переносят в колонку проточного типа и сульфаты элюируют 1 н. NaOH. Затем колонку промывают водой и барий (или радий в случае его присутствия) элюируют 1 н. HCl.

Иониты применяют также в качестве растворителей для труднорастворимых фосфатов [102, 104] и фторофосфатов [103], например апатита.

В полиэтиленовый сосуд емкостью 100 мл помещают навеску образца 0,05 г, приливают 35 мл горячей воды, добавляют 5—10 г катионита в Н-форме и взбалтывают несколько часов на механическом встряхивателе. После окончания разложения смолу количественно переносят в колонку из синтетического материала, спускают жидкость до верхнего слоя смолы и промывают водой до нейтральной реакции элюата. В объединенных элюатах определяют фосфорную и фтористоводородную кислоты. Металлы, сорбированные катионитом, элюируют 100 мл 3 М соляной кислоты.

Катиониты применяют для определения карбоната кальция и магния при изучении сорбционной емкости почв [105]. В работе [106] описано разложение с помощью ионообменных смол доломита $\text{Ca, Mg}[\text{CO}_3]_2$, боратов и ашарита MgOHBO_2 .

5. Особые методы

В заключение кратко упомянем еще о таких методах разложения, которые в связи с их специфическим характером нельзя включить ни в одну из предыдущих глав. Эти методы разложения предусматривают использование нескольких необычных плавлен и ряда веществ, повышающих скорость разложения анализируемого материала.

Для отделения следов олова используют высокую летучесть иодида олова.

Пробу смешивают с иодидом аммония (на 0,2—0,5 г породы берут 0,5—1 NH_4I) и прокалывают в стеклянной или кварцевой трубке.

В осаждающемся на охлаждаемом конце трубки сублимате фотометрически определяют содержание олова по реакции с галенином (4,5-диоксифлуоресцеином) или с дитиолом.

Указанный способ концентрации малых количеств олова целесообразно применять главным образом при анализе пород и почв для металлометрической съемки [107—109]. Одновременно с иодидом олова отгоняется и иодид ртути. Так как образующаяся ртутная соль ограничено растворима в воде и минеральных кислотах, сублимат обрабатывают смесью EDTA, роданида аммония и гидразина, растворенного в ацетатном буфере. Конечное определение проводят с дитизоном. Этот метод успешно применяют для определения ртути в почвах [109]. В рудных материалах ртуть определяют несколькими другими способами.

С помощью воронки на дно стеклянной пробирки в указанной последовательности помещают навеску руды 0,1—2 г, 0,5 г железных опилок и 0,2 г смеси, содержащей 10 г F_2O_3 и 0,2 г KI. Пробирку нагревают в горизонтальном положении над пламенем горелки до красного каления. Холодную часть пробирки, где оседает HgI_2 , отрезают (отплавляют) и растворяют иодид ртути в 5—10 мл раствора иода (к 40 г KI в 60 мл воды добавляют 4 г иода, после растворения иода вводят 70 г ацетата натрия и доводят объем полученного раствора до 500 мл). Содержание ртути определяют полярграфически¹.

Прокаливание силиката с фторидом аммония ведет в ряде случаев к ускорению процесса разрушения силикатной решетки. Для разложения минерала необходим 5—10-кратный избыток реагента; реакция проходит при температуре 300—400°. При повторном добавлении фторида аммония легко разлагаются даже такие стойкие силикаты, как турмалин и берилл $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. Избыток фторида удаляют прокаливанием с щавелевой кислотой. Этот способ разложения применяют для определения щелочных металлов в указанных минералах или для

¹ Указанный метод определения ртути в минеральном сырье разработан в 1957 г. Г. А. Волковой и В. Г. Сочевановым. См. сб. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 5, Госгеолтехиздат, М., 1959. — Прим. ред.

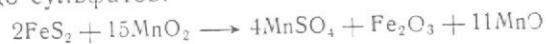
определения следовых количеств галлия в нефелине [110, 111]¹.

При термическом разложении смеси хлорида и нитрата аммония выделяются аммиак, хлористый водород и окислы азота. Если смешать указанные аммонийные соли с пиритом FeS_2 или цинковым концентратом (10:1), сразу же после сплавления происходит энергичное окисление руды.

Навеску 0,3—0,5 г перемешивают в сухой мерной колбе с 3 г указанных выше тонкоизмельченных солей (1:1). После 7-минутного нагревания на песчаной бане происходит интенсивное выделение газов и смесь плавится. Разложение заканчивается за 30—60 сек. Остаток после охлаждения растворяют в 8 мл концентрированной соляной кислоты. Содержание меди, кадмия и цинка определяют полярографически [112, 113].

Бромид аммония в сравнении с аммонийными солями других галогенидов имеет ограниченное применение. Известно только о его применении при разложении силицида кальция [114].

Эффективным способом разложения является спекание природных сульфидов с двуокисью марганца [115]. В спекаемой массе происходит быстрое окисление сульфидов до сульфатов:



Кроме сульфидов, в этих условиях полностью разлагается гипс CaSO_4 , а барит BaSO_4 разлагается только на 20% [116].

Для выделения малых количеств ртути из углей применяют двуокись свинца — соединение с аналогичным окислительным действием.

Пробу смешивают с двукратным весовым количеством двуокиси свинца и нагревают в стеклянной трубке. Ртуть, конденсирующуюся на холодных стенках трубки, после растворения определяют фотометрически [117].

¹ Разложение силикатных пород прокаливанием с фторидом аммония предложено в 1959 г. П. Н. Быковым для ускоренного определения радия. См. сб. «Методы определения радиоактивных элементов в минеральном сырье», 2-е изд., Госгеолтехиздат, М., 1960, стр. 99. — Прим. ред.

Полевой шпат, боксит, серпентин и глинистые породы разлагают сплавлением с NaNH_2 при 330° ; разложение обычно заканчивается через 2—3 час. Хотя разрушение никелевого тигля при этом не очень велико, этот способ неудобен тем, что необходимо применение большого избытка плавня (40-кратный избыток) и что сплавление ведется в атмосфере аммиака [118].

К особым способам разложения относятся сплавление барита BaSO_4 с метафосфатом [119], сплавление хромита FeCr_2O_4 со смесью соды и гидроокиси бария [35] (гидроокись действует как переносчик кислорода), а также сплавление окисленных сурьмяных руд с безводным тиосульфатом натрия [120] и сплавление силикатов с хлоридом цинка [121].

Флюорит растворяют при помощи SiF_4 в присутствии хлорида железа, который каталитически влияет на реакцию. Этот способ разложения применяют для определения следов главным образом редкоземельных элементов. Реакцию проводят в полиэтиленовом сосуде при 60° ; соль железа(III) реагирует как носитель для гидроокисей, осаждаемых гидролизом [122].

Из восстановительных методов разложения необходимо упомянуть о восстановлении барита металлическим кальцием в присутствии щавелевой кислоты. С помощью этой реакции определяют содержание общей серы в сульфидных рудах [123]. Для установления содержания кислорода в некоторых минералах пробу прокалывают в вакууме с пиритом и выделенные газы анализируют [124].

Новым восстановителем является гидрид алюминия-лития, который в среде тетрагидрофурана разлагает пирит с образованием сероводорода. Эта реакция была впервые описана Лавроном [125] и применена для установления форм серы в нефтеносных сланцах [126], содержащих пирит, органически связанную серу и сульфаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Penfield S. L., Am. J. Sci., 48, 31 (1894).
2. Shapiro L., Brannock W., Anal. Chem., 27, 560 (1955).
3. Wiskont K., Alimarin I. P., Z. anal. Chem., 79, 271 (1929).
4. Patrovskiy V., Chem. listy, 56, 182 (1962).

Приложение I

ТЕХНИКА РАБОТЫ И АППАРАТУРА ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В СТЕКЛЯННЫХ АМПУЛАХ¹

Для разложения под давлением и повышенной температуре применяют трубки из жаропрочного стекла. Для этой цели в свое время фирма «Шотт» выпускала специальные трубки с синей или красной полосой. В Советском Союзе для разложения под давлением применяют трубки из термостойкого пирексового стекла² с внутренним диаметром от 12 до 18 мм и толщиной стенок примерно 2 мм. Теоретически ампулы из такого стекла способны выдержать максимум 280—170 атм³.

Подготовка трубок. Трубку длиной примерно 250 мм тщательно моют и сушат струей сухого воздуха. Очистка трубок твердыми предметами не допускается.

Один из концов трубки запаивают так, чтобы образовалось закругленное дно, как у пробирки; стенки дна должны быть равны по толщине стенкам цилиндрической части трубки (рис. 1, а).

В полученную пробирку с помощью сухой воронки с оттянутым концом осторожно вносят навеску тонкоизмельченной пробы, следя за тем, чтобы пылинки пробы не осели на стенках пробирки выше $\frac{1}{3}$ ее высоты.

К открытому концу трубки припаивают стеклянную палочку и на расстоянии 150—160 мм от дна производят

сужение трубки в виде «шейки» (рис. 1, б) с таким расчетом, чтобы через суженное отверстие можно было бы в дальнейшем ввести оттянутый конец стеклянной воронки. Для этого, наметив восковым карандашом место сужения, трубку, держа двумя руками за концы, вводят в слегка наклонном положении в пламя паяльной горелки

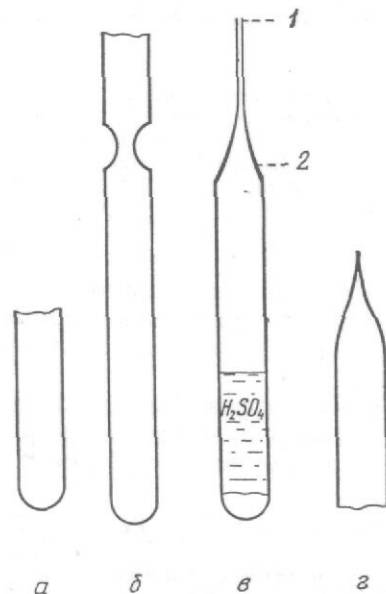


Рис. 1. Стадии изготовления ампулы из стеклянной трубки.

а — правильно запаиваемое дно трубки, б — форма шейки на стеклянной трубке, в — трубка с оттянутым верхним концом, г — правильно запаиваемая трубка — ампула.

и, медленно вращая, нагревают место шейки до тех пор, пока стекло не размягчится и не станет спадаться. Растягивать трубку при этом нельзя. Когда на трубке образуется шейка нужного размера с несколько большим, чем это нужно, внутренним просветом, ее выводят из пламени и, не выпуская из рук, дают ей остыть.

Заполнение трубки и запаивание. В пробирку с пробой с помощью воронки с оттянутым концом вносят необходимые реагенты. Вынимая воронку следят за тем,

¹ Составлено по литературным данным и опыту лабораторий: см., например, Алимарин И. П., Об определении закиси железа в породах, содержащих шпинель, Минеральное сырье, № 3, 372 (1930), а также Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И., Практическое руководство по неорганическому анализу, Госхимиздат, М., 1957, Hecht F., Dopan G., Anorganische Mikrogewichtsanalyse, Wien, 1940.

² Веселовский С. Ф., Стеклодувное дело, Академиздат, М., 1952.

³ Novak J., Chem. listy, 61, № 5, 581 (1967).

чтобы она не прикасалась к стенкам запаиваемой трубки. Если необходимо, то оставшийся в трубке воздух вытесняют углекислым газом.

Объем, занимаемый реагентами и пробой, должен быть не больше $\frac{1}{5}$ объема пробирки¹.

Для запаивания открытого конца трубки место сужения осторожно нагревают на небольшом пламени паяльной горелки, держа трубку под углом 45° , и, когда стекло размягчится, быстро вытягивают шейку в узкий капилляр (рис. 1, в). После того как трубку отломали около отметки 1, ее нагревают в месте 2; когда же стекло здесь размягчится, трубку немного вытягивают, нагревают несколько ниже отметки 2, вновь оттягивают и т. д. до тех пор, пока не образуется постепенный толстостенный переход от цилиндрической части трубки в остроконечный конус. Теперь узкую часть конуса нагревают на сильном пламени, при этом размягчившееся стекло спадается и образует толстостенный капилляр, который оплавливают посредине (рис. 1, г).

По окончании запаивания нагретую часть трубки постепенно охлаждают в светящемся пламени, пока она не покроется слоем сажи.

При работе с особо тугоплавким стеклом запаивание трубок следует производить в газокислородном пламени.

Разложение под давлением при нагревании

Запаянную стеклянную трубку вкладывают в железную обойму (рис. 2), свернутую из железной жести толщиной 0,5—1 мм в виде трубки по размеру отверстия в бомбе (рис. 3). Нижнее отверстие обоймы закрывают загнутым концом жести и на дно обоймы кладут кусочек асбестовой ваты. Высота обоймы должна быть такой, чтобы трубка была закрыта лишь до стеклянного конуса. В верхней части обоймы оставляют полоску жести, позволяющую извлекать обойму с трубкой из бомбы.

¹ Следует иметь в виду, что каждый грамм воды, переходящий в газообразное состояние, при объеме ампулы 35 мл и температуре 237° создает давление около 70 атм, поэтому содержание воды в реагентах должно быть минимальным.

Трубки с обоймой (их всего четыре) помещают в бомбу, закручивают крышку бомбы до упора, вставляют в центральное гнездо термометр и постепенно нагревают бомбу в пламени газовой горелки или электрическим током до заданной температуры (не выше 300°) и поддерживают эту температуру в течение времени, необходимого для полного разложения материала. Разложение

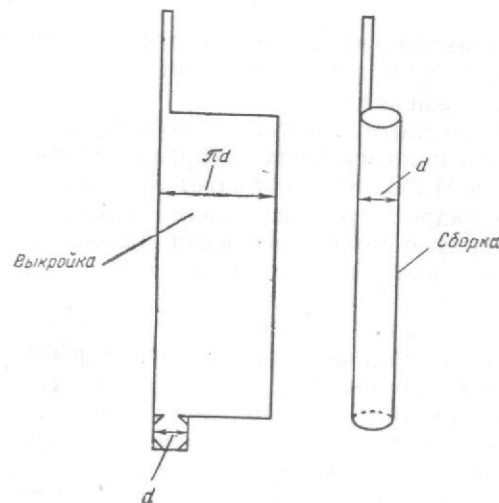


Рис. 2. Обойма и способ ее изготовления.

лучше производить, располагая бомбу с трубками в горизонтальном положении.

В процессе разложения пробы при повышенной температуре и после него с **невскрытыми трубками необходимо обращаться осторожно**. До вскрытия трубки не разрешается вынимать ее из железной обоймы.

Вскрытие трубки. После полного охлаждения бомбы отвинчивают ее крышку и с помощью пинцета вынимают обойму с трубкой. Во время вскрытия трубки ее следует держать так, чтобы в случае разрыва трубки никто не был бы ранен. Обойму с трубкой берут, надев предварительно на руку толстую перчатку или обмотав обойму несколько раз полотенцем.

ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ
С ХЛОРНОЙ КИСЛОТОЙ¹

В наших аналитических лабораториях хлорная кислота еще не получила того широкого применения, которого она заслуживает.

Хлорная кислота сочетает в себе лучшие свойства наиболее распространенных неорганических кислот — HCl , HNO_3 и H_2SO_4 . Она образует легкорастворимые в воде слабо гидролизующиеся соли, обладает слабыми комплексообразующими свойствами, проявляет высокие окислительные свойства. Она не ядовита. Соли ее легко растворяются в органических растворителях.

Основным недостатком концентрированной хлорной кислоты и ее безводных солей является **взрывоопасность**. Неосторожное применение хлорной кислоты без соблюдения необходимой предосторожности не раз приводило к несчастным случаям. Так, например, описаны случаи взрыва хлорной кислоты при регенерации спирта из маточных растворов после выделения KClO_4 , при растворении висмута и некоторых сталей, при окислении соединений трехвалентной сурьмы и при взаимодействии хлорной кислоты с органическими веществами.

В настоящее время свойства хлорной кислоты хорошо изучены и разработаны достаточно безопасные способы ее применения.

Сохранившееся до настоящего времени нежелание работать с хлорной кислотой в значительной степени основывается на предубеждении. Так, например, если ранее обработка хлорной кислотой каучука вела неизменно к взрыву, то сейчас разработаны методы, позволяющие со-

вершенно безопасно проводить минерализацию этого вещества в присутствии хлорной кислоты.

Первая сводка безопасных методов работы с хлорной кислотой была опубликована в 1959 г. в Англии Комитетом по аналитическим методам (Analytical Methods Committee)¹.

Некоторые свойства хлорной кислоты и условия
ее применения

1. Безводная хлорная кислота (HClO_4 — мол. вес 100,47; уд. вес 1,768; т. пл. -112° ; т. кип. $16^\circ/18 \text{ мм}$) представляет собой дымящую, сильно гигроскопическую жидкость, которая при нагревании до 90° разлагается со взрывом. С водой HClO_4 образует ряд гидратов и легко смешивается с ней в любых отношениях. Гидрат $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (72%) имеет уд. вес 1,71; т. пл. $-17,8^\circ$, т. кип. 203° .

Разбавленная кислота вполне устойчива и не проявляет окислительного действия.

HClO_4 очень сильная кислота.

Промышленностью хлорная кислота поставляется в виде водного раствора, содержащего от 30 до 70% HClO_4 .

2. При концентрации менее 85% чистая хлорная кислота при обычном способе хранения совершенно устойчива.

3. Азеотропная смесь с водой содержит 72,5% HClO_4 ; при давлении 760 мм такая смесь кипит при 203° . Таким образом, выпаривание водного раствора чистой хлорной кислоты не может привести к получению взрывоопасной концентрации. **В присутствии солей** хлорную кислоту никогда не следует выпаривать досуха на открытом пламени.

4. Пары хлорной кислоты в смеси с горючими газами образуют взрывчатую смесь, поэтому всегда следует принимать все необходимые меры предосторожности, чтобы такие смеси не могли образовываться.

¹ Сокращенный перевод статьи Ф. Влачила [Vlácil F., Chem. listy, 54, № 5, 467 (1960)] с дополнениями редактора. — Прим. ред.

¹ См. Analyst, 84, 214 (1959). — Прим. ред.

5. Горячая 60—72%-ная хлорная кислота является энергичным окислителем и окисляет любые органические вещества. Она полностью теряет свои окислительные свойства при охлаждении и разбавлении водой. Перед смешиванием с хлорной кислотой всегда следует учитывать состав и свойства обрабатываемого материала. Скорость окисления обычно можно легко регулировать, однако вещества, содержащие спирт, глицерин и эфир, **нельзя нагревать** ни с одной хлорной кислотой, ни со смесями, содержащими эту кислоту. В виде исключения такую операцию можно выполнять лишь после соответствующей экспериментальной проверки.

6. Всегда, где это только возможно, при окислении хлорной кислотой в реакционную смесь следует вводить азотную кислоту. Ее нужно прибавлять в реакционную смесь до хлорной кислоты или, по крайней мере, перед нагреванием и выпариванием до дымления хлорной кислоты.

Азотная кислота замедляет скорость окислительного действия хлорной кислоты, так как она сама окисляет обрабатываемые вещества при более низкой температуре. Это не относится к органическим циклическим соединениям, содержащим азот и трудно окисляемым азотной кислотой, поэтому такие вещества следует предварительно окислять каким-либо другим способом.

7. Некоторые неорганические вещества, например такие, как фосфористая кислота и соединения трехвалентной сурьмы, образуют с горячей хлорной кислотой взрывчатые смеси. Поэтому при окислении неорганических веществ всегда необходимо вводить большой избыток азотной кислоты.

8. Хлорную кислоту нельзя применять для окисления таких органических веществ, с которыми она быстро реагирует и при этом не полностью с ними смешивается. В таком случае место реакции ограничено лишь областью соприкосновения фаз и в результате возможны перегревы. Хлорную кислоту нельзя применять для окисления жиров до тех пор, пока их большая часть не будет удалена или разрушена. Окисление других веществ, например серы, протекает медленнее и легко контролируется.

9. Если хлорная кислота применяется как обезвреживающее вещество, например при определении кремневой кислоты, и выделенный осадок отфильтровывается через бумажный фильтр, то осадок на таком фильтре, прежде чем его озолиить, необходимо предварительно хорошо отмыть от хлорной кислоты разбавленной соляной кислотой.

10. При работе в лаборатории с концентрированной хлорной кислотой рекомендуется защищать лицо предохранительными очками или козырьком из плексигласа.

Обращение с хлорной кислотой

1. Хлорная кислота поставляется в толстостенных стеклянных склянках с притертыми пробками; в таких склянках ее и следует хранить.

Во избежании несчастного случая хлорную кислоту нельзя хранить совместно с органическими веществами или другими легко окисляющимися веществами, как, например, спирт, глицерин, фосфорноватистокислые соли и т. д.

Склянки с хлорной кислотой не разрешается хранить непосредственно на деревянных полках или столах. Хлорная кислота, смачивая шлиф стеклянной пробки, благодаря капиллярным силам «выползает» из склянки и, стекая на деревянный подстил, пропитывает дерево, которое в результате может воспламениться.

Склянки с хлорной кислотой должны ставиться на стеклянные или фарфоровые поддоны. Столы, полки и пол в помещении для хранения лучше облицевать керамической плиткой или невпитывающим материалом, чтобы кислоту легко можно было смыть водой, если разобьется бутылка с хлорной кислотой.

2. Кислоту, пролитую на рабочем месте, необходимо разбавить водой и затем вытереть тряпкой из трудновоспламеняющегося материала (например, шерстяными концами и т. п.), но ни в коем случае не хлопчатобумажными или целлюлозными тряпками.

3. Если при хранении хлорная кислота окрасилась (под влиянием загрязнений), ее следует разбавить водой и вылить в канализацию.

Вытяжка, вытяжные шкафы

При больших объемах работ, связанных с выпариванием хлорной кислоты, на стенках вытяжных шкафов и вытяжных трубах может сконденсироваться значительное количество хлорной кислоты. Если вытяжные устройства изготовлены из дерева, не покрытого кислотоупорными лаками, то дерево, впитывая большое количество хлорной кислоты высокой концентрации, может стать огнеопасным и легко воспламениться от тепла нагревательных приборов, устанавливаемых в тягах.

Поэтому во избежание несчастных случаев:

1. Вытяжные шкафы и вытяжные трубы следует изготавливать или облицовывать негорючими кислотоупорными материалами, как то: керамика, стекло и пр.

Подвижные части вытяжных шкафов можно изготавливать из плотных сортов дерева, пропитанного парафином и покрытого кислотоупорными лаками, изготовленными, например, на основе эпоксидной смолы.

2. Во избежание конденсации паров хлорной кислоты в вытяжных шкафах и воздуховодах должна быть обеспечена хорошая вытяжная вентиляция.

3. После окончания выпаривания хлорной кислоты вентиляция должна продолжать работать до полного удаления паров хлорной кислоты из всей вытяжной системы.

4. Деревянные части вытяжных шкафов следует периодически промывать водой, а трущиеся части пропитывать парафином.

5. Нельзя допускать накопления в вытяжных устройствах грязи и пыли.

6. Нельзя присоединять вытяжные шкафы к системе общей обменной вентиляции или дымовым трубам.

7. Для заделки трещин в шкафах нельзя применять замазки из легкоокисляющихся материалов, например глетно-глицериновую замазку.

Указанные правила безопасной работы с хлорной кислотой выполнимы практически во всякой аналитической лаборатории.

Очень важно, чтобы возможность применения хлорной кислоты для анализа материала нового типа или для анализа вещества, полученного новым способом, всегда была предварительно изучена достаточно квалифицированным персоналом, который мог бы с полной ответственностью решить, удовлетворяет ли рабочая инструкция всем правилам безопасной работы с хлорной кислотой.

ТЕХНИКА РАБОТЫ С ИЗДЕЛИЯМИ ИЗ ДРАГОЦЕННЫХ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ¹

Платина, золото, серебро и некоторые их заменители

Платина плавится около 1760° и почти не размягчается при температуре ниже указанной, поэтому она является незаменимым материалом в аналитической практике. Платина проявляет высокую химическую стойкость по отношению к обычным кислотам, в том числе и плавиковой. Она растворяется в царской водке и растворах, выделяющих хлор и другие галогены.

Платина относительно устойчива к действию расплавленных карбонатов щелочных металлов (калия и натрия, но не лития), гидросульфатов и нитратов натрия и калия, которые все-таки несколько разъедают платину. Едкие щелочи, гидроокись бария, перекись натрия, цианиды и некоторые другие вещества действуют на платину разрушающе.

Металлы — серебро, ртуть, свинец, олово, медь, висмут, сурьма, цинк, кадмий, а также элементарные мышьяк, сера и фосфор — образуют с платиной легкоплавкие сплавы или соединения, разрушающие изделия из платины.

Для увеличения механической прочности и химической стойкости изделия обычно изготавливают не из чистой платины, а из ее сплава с родием.

Золото химически индифферентный металл, оно лучше, чем платина, противостоит действию расплавленных щелочей и их перекисей.

Температура плавления золота 1060° ; это необходимо всегда иметь в виду при замене им платины.

¹ В этом разделе приведено сокращенное изложение правил пользования лабораторной посудой и изделиями из драгоценных металлов, составленных в 1956 г. Л. Л. Окулич-Казариновым (под ред. В. И. Титова) для лабораторий геологической службы с дополнениями редактора. — *Птим. ред.*

Изделиями из золота можно пользоваться во всех случаях (кроме прокаливания при высокой температуре), где применимы изделия из платины, соблюдая те же предосторожности, что и при работе с платиной.

Серебро плавится при 960° . Серебряные изделия нельзя нагревать на открытом пламени газовой горелки или в сильно накаливаемой муфельной печи. При нагревании серебряные изделия покрываются слоем окиси серебра, поэтому они непригодны для взвешивания осадков.

Серебро легко растворяется в азотной кислоте, царской водке и других окисляющих кислотах.

Серебряные изделия применяют главным образом для сплавления с перекисью натрия, едкими щелочами, едким баритом и т. п. В этих случаях серебро несколько разъедается на границе поверхности сплава, где он соприкасается с кислородом воздуха.

При сплавлении в серебряных изделиях следует опасаться «выползания» сплава из тигля.

Никель плавится примерно при 1450° и при накаливании на воздухе окисляется. Никелевые изделия нельзя применять в тех случаях, если осадки после прокаливания нужно взвешивать и если переходящий в сплав никель мешает дальнейшему проведению анализа.

Никелевыми тиглями и чашками широко пользуются при сплавлении с перекисью натрия и едкими щелочами. Особенно стойки к щелочам изделия из чистого никеля. При температурах до $400-500^{\circ}$ в сплав переходит ничтожное количество никеля.

Из сплавов никеля и хрома (нихром и др.) изготовляют термостойкие предметы: треугольники, сетки и т. д.

Железо плавится при 1530° . По своей химической стойкости оно уступает никелю. Железные изделия широко применяют для сплавления с перекисью натрия и щелочами. Недостатком этих изделий является их большая изнашиваемость, а также то, что они загрязняют анализируемый материал большим количеством железа.

Для изготовления тиглей следует применять чистое железо, не содержащее хрома и ванадия и других металлов, которые часто входят в железо в качестве легирующих присадок.

Кварц является отличным заменителем платины. Он термостоек, на него почти не действуют большинство кислот (за исключением плавиковой) и растворы щелочей. В кварцевых тиглях можно проводить озоление и прокаливание осадков до постоянного веса.

При работе с кварцевыми изделиями необходимо иметь в виду, что после нагревания кварц делается хрупким; раскаленные тигли нельзя ставить на холодные предметы.

Чистка изделий из платины

Все лабораторные изделия из платины должны быть чистыми и иметь ровную блестящую поверхность как с внутренней, так и с наружной стороны.

Как правило, тигли и чашки прежде всего очищают кипящей водой или разбавленной (1 : 1) соляной кислотой. Если этого недостаточно, то в тигле или чашке в течение 5—10 мин сплавляют гидросульфат калия, буру или соду, стараясь при помощи круговых движений смочить стенки тигля расплавленной солью. Наружную часть тигля можно очистить следующим образом: в чашке расплавляют соду или гидросульфат, опускают туда тигель и осторожно поворачивают его. Хорошо также расплавить в тигле борофторид калия или лучше смесь его с равным количеством борной кислоты, так как один борофторид калия довольно прочно пристает к стенкам платиновой посуды и потом трудно отмывается. Во всех случаях после окончания сплавления жидкий сплав выливают на железную или каменную плитку или лист асбеста, а оставшийся сплав смывают водой (лучше горячей) или же кипятят в слабой соляной кислоте. При неполном удалении сплава операцию повторяют.

Другой способ очистки заключается в том, что в платиновой посуде сплавляют при 1100—1200° двойную соль хлорида магния и аммония (удобно производить в силитовой печи), охлажденному сплаву прибавляют воду и кипятят. Очищенная таким образом платина становится белой и блестящей.

Платина мягка, и поэтому при чистке легко можно не только помять тигель, но и совсем продырявить его, поэтому для удаления приставших частиц пользуются стек-

лянными палочками с каучуковым наконечником. Кремневую кислоту, которая после сильного прокаливания часто приплавляется к стенкам тигля, что ощущается при прощупывании пальцем шероховатости внутри тигля, и другие остатки удаляют сплавлением с содой или бурой, а труднорастворимые в кислотах окислы металлов удаляют сплавлением с пиросульфатом щелочного металла.

Чтобы удалить с поверхности тигля бурый налет, состоящий из окиси железа, рекомендуется нагреть тигель в крепкой соляной кислоте, содержащей небольшое количество металлического олова или 1—2 мл раствора хлорида двухвалентного олова.

Применяемая с целью очистки платины соляная кислота не должна содержать окислителей, например азотную кислоту или нитраты, галогены и т. п., так как в этих условиях происходит растворение платины. Поэтому часто практикуемое кипячение в крепкой соляной кислоте грязных тиглей, содержащих в осадке железо и марганец, недопустимо, так как при этом может выделяться хлор, разрушающе действующий на платину.

После каждой чистки изделие полируют до блеска, осторожно обводя пальцем, на котором находится смоченный тальк, морской песок или кремневая кислота, оставшаяся от анализов. Морской песок для полировки платины просеивают через сито 0,1 мм. Обработку тиглей морским песком производят обычно после каждых 6—10 прокаливаний. Полированные тигли более устойчивы, чем неполированные. Все остатки продуктов после чистки платины (песок, кислоты и т. д.) необходимо собирать и сохранять для регенерации из них платины.

Очищенным платиновым изделиям — тиглям, чашкам и т. п., — перед тем как работать с ними, следует придать правильную форму. Выправлять деформированные изделия можно только при помощи деревянных матриц соответствующих размеров и только опытным лицам. Деформированные изделия следует во время исправлять, так как запущенную деформацию исправить гораздо труднее.

При хранении чистые и выправленные платиновые тигли и чашки близких размеров часто вкладывают друг

в друга и иногда в результате длительного хранения, особенно новых изделий, они входят настолько плотно, что их не удастся разъединить. Во избежание этого рекомендуется перекладывать изделия у краев кусочками бумаги. Если все же это случится, то ни в коем случае нельзя разъединять их каким-либо инструментом, а нужно поместить изделия вверх дном в сосуд с водой так, чтобы края их более чем наполовину погрузились в воду, и нагревать дно сверху горелкой в течение нескольких минут. Чашки или тигли при этом сразу отстают друг от друга. В противном случае им дают охладиться и, когда вода немного войдет между стенками внутрь сосудов, изделия переворачивают в нормальное положение, ставят на плитку (лучше на треугольник) и нагревают горелкой; образующийся пар легко разъединит их.

Прокаливание платиновых изделий

К прокаливанию допускаются отполированные (блестящие) платиновые изделия, вполне очищенные как изнутри, так и снаружи. При прокаливании тигель или чашку помещают на чистый треугольник в кольцо штатива. Треугольник должен быть платиновым (правда, такие треугольники легко прогибаются и деформируются) или железным, причем железный треугольник обертывают листовой платиной или на него надевают тонкие кварцевые или фарфоровые трубочки. Допускается также применение треугольников из нихрома с надетыми на них кварцевыми трубками. Без защитных трубок треугольниками из одного нихрома пользоваться нельзя.

Треугольники всегда должны быть чистыми, на них не должно быть остатков плавней, и размеры их непременно должны соответствовать размерам тиглей.

Асбестовые сетки прежде, чем ставить на них платиновые тигли или чашки, необходимо покрывать тонким листом асбеста, так как железная сетка на них часто бывает оголенной, а накаливаемая платина в соприкосновении с железом (как и с многими другими металлами) может образовывать сплавы. По этой же причине накаливаемую платину следует брать только щипцами с платиновыми наконечниками. При температуре ниже крас-

ного каления тигли можно брать щипцами с наконечниками из чистого никеля или из нержавеющей стали.

Чтобы избежать образования хрупкой углеродистой платины, нельзя нагревать тигель из платины, касаясь его синим конусом пламени горелки, или держать ее в коптящем пламени или пламени с небольшим светящимся язычком.

Прокаливание и сплавление осадков; упаривание растворов в платиновой посуде; извлечение сплавов из тиглей

В платиновой посуде нельзя прокалывать вещества и выпаривать растворы неизвестного состава.

При прокаливании осадков в платиновом тигле на пламени газовой (бензиновой) горелки надо иметь в виду, что, если пламя окружает тигель полностью, атмосфера внутри него вследствие диффузии представляет собой смесь азота, продуктов горения газа и водяного пара (главная составная часть). Прокаливание восстанавливающих веществ, например двуокиси олова, иногда проводят так, что пламя целиком охватывает закрытый тигель. Это недопустимо в связи с присутствием в пламени не вполне сгоревших газов даже в том случае, когда внешний вид пламени указывает на полное сгорание газа.

В таких случаях для создания окислительной атмосферы необходимо производить прокалывание на горизонтально наклонном паяльном пламени, направленном только на нижнюю часть тигля, или же вставлять тигель при прокаливании в отверстие асбестового картона. Вероятно, таким неправильным использованием пламени можно объяснить то, что в некоторых руководствах рекомендуется очень длительное прокалывание для превращения в окиси, например, таких осадков, как щавелевокислый или углекислый кальций, между тем как в надлежащих условиях это превращение завершается в течение нескольких минут.

При малых количествах осадка после взвешивания следует проверить вес тигля, поскольку надо иметь

в виду летучесть платины при высоких температурах, особенно при длительном прокаливании.

В платиновой посуде нельзя сплавлять и выпаривать едкий натр и едкое кали, гидроокиси бария и лития и их окиси, перекись натрия, гидросульфит натрия (или калия), нитраты, нитриты и цианиды щелочных металлов, сульфиды и вещества, выделяющие галогены, серу или фосфор. В некоторых случаях для этого применяют золотые, серебряные, никелевые или железные тигли.

Нельзя сплавлять и прокаливать в платиновой посуде соединения серебра, ртути, свинца, олова, меди, висмута, сурьмы, цинка, кадмия, мышьяка, серы и фосфора, соединения, которые в присутствии восстановителей (углерода, фильтра, водорода и окиси углерода газового пламени, пирита и т. п.) легко могут выделять металлы, образующие с платиной легкоплавкие сплавы. Сера и фосфор при этом могут образовывать фосфид платины или соответственно сульфид платины.

В платиновой посуде не следует проводить сплавления веществ с пиросульфатами щелочных металлов, так как это приводит к разрушению платины. Поэтому всегда, где только это возможно, следует применять тигли из кварца или же фарфора. Сплавление с пиросульфатом при чистке платиновой посуды необходимо производить при возможно более низкой температуре.

В платиновых тиглях можно проводить сплавление с карбонатами и гидрокарбонатами калия и натрия, но не лития. Хотя платина при таком сплавлении почти не корродируется, некоторое количество ее в конечном результате все же переходит в раствор. При точных анализах перешедшие в раствор следы платины необходимо удалять, осаждавая ее сероводородом, иначе это может привести к заметным ошибкам.

Нельзя обрабатывать платиновые изделия кислотами или выпаривать в них жидкости в таких условиях, когда выделяются свободные галогены (хлор, бром, йод). Так, в платиновых тиглях нельзя выпаривать царскую водку, соляную кислоту с перекисью марганца, нитритами, хроматами, перманганатом калия, бертолетовой солью и вообще с окислителями, например с хлорным железом, а также смеси галогеноводородных солей (хлориды, бро-

миды) с окислителями. Нельзя допускать продолжительного контакта платины с большим количеством кислого раствора хлорида железа, особенно при нагревании (выпаривание, кипячение). Нельзя кипятить в платиновой посуде концентрированную серную кислоту, так как она действует как растворитель. Для устранения этого действия надо вводить избыток сернистого газа или добавлять уголь или серу, образующие с кислотой сернистый газ.

Если необходимо произвести сплавление веществ, содержащих много железа и других тяжелых металлов, вначале следует удалить последние путем растворения в кислотах. Только после этого сплавлять нерастворившуюся часть в платиновом тигле.

Нельзя погружать в воду раскаленный тигель или чашку, особенно со сплавом.

Нельзя при извлечении сплава мять тигель, удалять сплав при помощи ножа и т. п. или измельчать крупинки вещества в платиновой посуде, пользуясь стеклянной палочкой или каким-либо другим твердым предметом.

Имеется несколько способов извлечения сплава из тигля, но не все они дают нужный эффект. Первое условие для наилучшего извлечения сплава — это гладкий и недеформированный тигель. Погружение раскаленного тигля со сплавом в холодную воду, как иногда практикуется, недопустимо, так как от этого портится тигель, а кроме того, это не всегда приводит к достижению цели. Извлечение сплава надавливанием или постукиванием портит тигель и поэтому также недопустимо.

Для извлечения сплава удобно пользоваться прочной платиновой проволокой, конец которой согнут в виде спирали, опускаемой в расплав. Когда сплав остынет, тигель снова нагревают так, чтобы расплавилась только наружная часть сплава (вблизи стенок тигля). После этого сплав легко вынимают из тигля вместе с проволокой, а оставшуюся часть сплава удаляют обработкой водой или какой-либо кислотой.

Общеприменимый метод извлечения сплава состоит в следующем. Осторожно вращая тигель, жидкий сплав распределяют по внутренней поверхности тигля таким образом, что он застывает тонким слоем по стенкам

тигля. Затем легким прокатыванием между ладонями вызывают растрескивание сплава, после чего весь сплав отстает; остаток извлекают с помощью растворителей. Если же остаток никак не удается извлечь, то лучше всего его подсушить и сплавить с небольшим количеством соды.

Для извлечения нерастворимых сплавов, например пиросульфатного или содового сплава сульфатов при анализе баритов, гипса и т. д., хорошо зарекомендовал себя следующий способ. В стакан наливают воду и на край стакана подвешивают стеклянную палочку, изогнутую в форме буквы S. Тигель наполняют водой, погружают в стакан, под водой переворачивают вверх дном и навешивают на крючок. После этого доливают воду так, чтобы весь тигель был под водой. Образующийся в результате выщелачивания более тяжелый раствор соли вместе с нерастворимым осадком спускается на дно стакана и постоянно заменяется новыми порциями воды. Благодаря такой циркуляции содержимое тигля выщелачивается быстро. После этого тигель вынимают и тщательно ополаскивают водой.

К часто практикуемому способу, когда тигель со сплавом опускают в стакан или в чашку с кислотой, которую нагревают до полного растворения сплава, следует относиться осторожно, так как при этом возможна потеря платины за счет ее растворения.

Применение щипцов с платиновыми наконечниками

Платиновые наконечники, насаживаемые на концы железных или стальных щипцов, служат для того, чтобы захватывать ими нагретый платиновый тигель, снимая его с огня или загружая в горячую муфельную печь. Нельзя, держа тигель в таких щипцах, прокалывать его при высоких температурах и длительное время, как иногда практикуется в лабораториях. Особенно это недопустимо при чистке тиглей сплавлением с гидросульфатом, так как железные (стальные) части щипцов забрызгиваются сплавом, увеличиваясь при этом в объеме, что приводит в конечном счете к разрыву платиновых наконечников, которые быстро раззедаются. По этой

же причине совершенно недопустимо погружать концы щипцов в кислоту, особенно горячую, например доставать щипцами тигель, погруженный в кислую жидкость, и т. п. Нельзя также класть щипцы на стол, тем более загнутыми концами вниз, так как при этом можно загрязнить исследуемые вещества. Недопустимо также захватывать щипцами платиновые крышки тиглей, иначе как за специально предназначенную для этого часть крышки. В противном случае крышки быстро деформируются.

Не рекомендуется брать щипцами за края чашки, наполненные жидкостью или другими веществами, так как это приводит к разрывам платины. В этом случае чашки следует брать руками или, если они горячие, переносить на подставке (подносе).

ПЕРЕЧЕНЬ ОБЩИХ РУКОВОДСТВ

1. Аналитическая химия урана, Изд-во АН СССР, М., 1961.
2. Analyse der Metalle — Schiedsverfahren, Springer, Berlin, 1942.
3. Берль-Лунге, Справочник по основной химической промышленности, ОНТИ, Л., 1937.
4. Бетехтин А. Г., Курс минералогии, Госгеолтехиздат, М., 1961.
5. Бильц Г., Бильц В., Количественный анализ, Госхимиздат, М.—Л., 1933; Biltz H., Biltz W., Ausführung quantitativer Analysen, S. Hirzel, Lipsko, 1942.
6. Cihálik J., Potenciometrie, NCSAV, Praha, 1961.
7. Doležal J., Zýka J., Polarometrické titrace, SNTL, Praha, 1961.
8. Dragomirecký A., Mayer V., Michal J., Řeřicha K., Příručka anorganické kolorimetrické analýzy, SNTL, Praha, 1963.
9. Файнберг С. Ю., Филипова Н. А., Анализ руд цветных металлов, 3-е изд., Металлургиздат, М., 1963.
10. Felix V., Chemické rozbory neželezných kovů a slitin, Průmyslové vydavatelství, Praha, 1952.
11. Fresenius W., Jander G., Handbuch der analytischen Chemie, I—VII Gruppe, Springer, Berlin, 1940—1957.
12. Furman N. H., Standard Methods of Chemical Analysis, I, Van Nostrand, New York, 1962.
13. Гровс А., Анализ силикатов, ИЛ, М., 1953.
14. Jakob J., Chemische Analyse der Gesteine und silikatischen Mineralien, Birkhäuser, Basilej, 1952.
15. Jarkovský J., Analýza silikátových hornin, SVTL, Bratislava, 1960.
16. Jílek A., Kůta J., Vážková analýza a elektroanalýza, I, II, Česka chemická společnost pro vědu a průmysl, Praha, 1946, III. díl: Tech. věd. vyd. SNTL, Praha, 1951.

17. Heyrovský J., Kalvoda R., Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom, Akademie-Verlag, Berlin, 1960.
18. Гиллебранд В. Е., Ланделл Д. Е., Практическое руководство по неорганическому анализу, Госхимиздат, М., 1957.
19. Анализ минерального сырья, ред. Книпович Ю. Н., Морачевский Ю. В., 2-е изд., Госхимиздат, Л., 1956—1959.
20. Литий, его химия и технология, Госатомиздат, М., 1961.
21. Люликов Ю. С., Ткаченко Н. С., Добржанский А. В., Сакунов В. И., Анализ железных, марганцевых руд и агломератов, 2-е изд., Металлургиздат, М., 1966.
22. Malát M., Kolorimetrie, NCSAV, Praha, 1956.
23. Mayer V., Rozbory rud, strusek a žarovzdorneho materiálu, SNTL, Praha, 1956.
24. Meites L., Handbook of Analytical Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1963.
25. Методы анализа минерального сырья, Труды Всесоюзного научно-исследовательского геологического института, том 117, Л., 1964.
26. Методы химического анализа минералов, Изд-во АН СССР, М., 1961—1962, вып. I, II.
27. Методы химического анализа минерального сырья, выпуски 1—7, Госгеолтехиздат, М., 1956—1963 и выпуски 8—10, изд-во «Недра», 1965—1966.
28. Методы определения и анализа редких элементов, Изд-во АН СССР, М., 1961.
29. Методы определения радиоактивных элементов в минеральном сырье, Госгеолтехиздат, М., 1961.
30. Методы полярографического анализа минерального сырья, Госгеолтехиздат, М., 1960.
31. Мур Р., Химический анализ редких металлов, ГНТИ, Ленхимсектор, Л., 1931.
32. Моррисон Дж., Фрейзер Г., Экстракция в аналитической химии, Госхимиздат, Л., 1960.
33. Окнина В. А., Методы химического анализа фосфатных руд, Госхимиздат, М., 1961.
34. Патровский В., Аналитическая химия редких элементов, Госгеолтехиздат, М., 1960.
35. Пономарев А. И., Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, Изд-во АН СССР, М., 1961.
36. Пшибил Р., Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, М., 1960.
37. Реми Г., Курс неорганической химии, изд-во «Мир», 1966.
38. Рений, Изд-во АН СССР, М., 1961.
39. Аналитическая химия тория, Изд-во АН СССР, М., 1960.
40. Сендел Е. Б., Колориметрическое определение следов металлов, 2-е изд., М., 1964.
41. Scott N. W., Standard Methods of Chemical Analysis, New York, 1946.
42. Шеллер В., Поуэлл А., Анализ минералов и руд редких элементов, 3-е изд., Госгеолтехиздат, 1962.
43. Соболева М. В., Пудовкина И. А., Минералы урана, Госгеолтехиздат, М., 1957.

44. Сочеванов В. Г., Понемунская М. А., Методы ускоренного определения свинца и их применение в анализе руд, Госгеолтехиздат, М., 1952.
45. Spálenka M., Příručka anorganické polarografické analýzy, SNTL, Praha — Bratislava, 1961.
46. Spálenka M., Pokroky v hutnické polarografii, SNTL, Praha, 1956.
47. Svasta J., Doležal J., Sulcek Z., Chemické rozbory nerostných surovin, sešit 10 (Odebírání a rozklady vzorků nerostných surovin), NCSAV, Praha, 1955.
48. Тредвел Ф. П., Хол В. Т., Курс аналитической химии, Госхимиздат, М.—Л., 1946.
49. Lach V. a kol., Rozbory surovin pro silikátový průmysl, SNTL, Praha, 1956.
50. Weinig A. J., Schoder W. P., Technical methods of ore analysis, J. Wiley, London, 1947.
51. Елинсон С. В., Петров К. И., Цирконий. Химические и физические методы анализа, Атомиздат, М., 1960.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ благородных металлов. Труды 6-го совещания по анализу благородных металлов, ред. О. Е. Звягинцев, И. Ф. Барышкин, Цветметинформация, М., 1965.
2. Буданова Л. М., Володарская Р. С., Канаев Н. А., Анализ алюминиевых и магниевых сплавов, изд-во «Металлургия», М., 1966.
3. Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М., Практическое руководство по аналитической химии редких элементов, изд-во «Химия», М., 1966.
4. Гинзбург С. И., Гладышевская К. А., Езерская Н. А., Ивонина О. М., Прокофьева И. В., Федоренко Н. В., Федорова А. Н., Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота, изд-во «Наука», М., 1965.
5. Методы анализа веществ высокой частоты, ред. акад. И. П. Алимарин, изд-во «Наука», М., 1965.
6. Пономарев А. И., Методы химического анализа железных, титаномагнетитовых и хромовых руд, ред. Э. А. Остроумов, изд-во «Наука», М., 1966.
7. Ручик А. С., Методы анализа мышьяковых руд и продуктов их переработки, ред. В. И. Титов, Госхимиздат, М., 1958.
8. Соингина О. А., Амперометрическое титрование, 2-е изд., «Химия», М., 1967.
9. Финкельштейн Д. Н., Борецкая В. А., Методы анализа минерального сырья, Госгеолтехиздат, М., 1958.
10. Химический анализ минералов, Труды ВСЕГЕИ, том 125, под ред. Ю. Н. Книпович, Н. П. Попова и И. А. Столяровой, изд-во «Недра», Л., 1966.
11. Щербов Д. П., Флуориметрия в химическом анализе минерального сырья, изд-во «Недра», М., 1965.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Элементы или их соединения

- Азот**, определение 40, 72, 142
- Алюминий**
определение 80, 124, 135, 150, 187
отделение 151, 224
разложение материала 75, 80, 81, 83, 88, 92, 108, 119, 135, 138, 141, 144, 147, 149, 153, 185, 195
- Барий**
определение 234, 337
отделение 61, 73, 109
разложение материала 73, 81, 109, 185
- Бериллий**
определение 106, 128, 135, 153, 155, 158, 200, 222
разложение материала 106, 128, 155, 157, 158, 185, 189, 199, 207, 226
- Бор**
определение 172, 196, 198
отделение 139, 151
разложение материала 21, 47, 66, 92, 116
- Бром**
определение 196
разложение материала 126
- Ванадий**
определение 23, 63, 87, 128, 133, 135, 193, 224
отделение 119, 160
разложение материала 60, 92, 115, 125, 128, 136, 149, 160
- Висмут**
определение 16, 31, 57, 81, 113, 135, 232
отделение 57, 163
разложение материала 57, 113
- Вода**
определение 139, 213, 214
отделение 213
разложение материала 213, 214
- Вольфрам**
определение 24, 25, 60, 63, 115, 122, 125, 128, 133, 135, 190
отделение 24, 25, 59, 74, 82, 119, 160, 224
разложение материала 23—25, 54, 74, 82, 87, 88, 90, 108, 115, 125, 128, 136, 152, 160, 185, 206
- Галлий**, определение 31, 48, 135, 144, 236
- Германий**
определение 19, 85, 86, 128, 131, 135, 194, 208, 218, 225
отделение 19, 160
разложение материала 47, 85, 86, 128, 160, 163, 194, 218
- Железо металлическое**
определение 93
разложение материала 32
- Железо (II)**
определение 13, 14, 41, 43, 44, 70, 71, 75, 84, 87, 88, 159
разложение материала 14, 42, 71
- Железо общее**
определение 30, 58, 80, 87, 88, 108, 110—113, 119, 121, 144, 148, 172, 193, 194, 216
отделение 82, 223, 224
разложение материала 13, 58, 80, 82, 87, 112, 113, 119,

- 138, 144, 157, 172, 185, 191, 194
- Литий**
определение 40, 200, 205, 209, 216
разложение материала 37, 124, 200, 205, 209
- Золото**
определение 67, 164
отделение 51, 55, 169
разложение материала 67
- Индий**
определение 56, 133, 137, 222
отделение 19, 30, 133, 137
- Иод**
определение 196, 199
разложение материала 117
- Иридий**, определение 168
- Кадмий**
определение 56, 223, 236
отделение 32, 223
- Калий**
определение 36, 38, 40, 104, 126, 141, 156, 172, 202, 235
отделение 39
разложение материала 37, 202, 235
- Кальций**
определение 73, 80, 93
разложение материала 12, 80, 89, 93
- Кислород активный**
определение 34, 70, 87, 90
разложение материала 90
- Кобальт**
определение 58, 121, 133
разложение материала 23, 48, 164
- Кремнезем**
определение 26, 42, 77, 81, 89, 105, 141, 150, 156, 187, 189, 198, 233
отделение 35, 68, 77, 105, 132, 150, 196
разложение материала 21, 26, 28, 36, 37, 42, 77, 105, 110, 122, 155, 157, 172, 189
- Лантаниды**
определение 79, 85, 135, 226, 237
отделение 85, 158
разложение материала 72, 79, 85, 158
- Магний**
определение 80
разложение материала 12, 80
- Марганец**
определение 48, 70, 86, 87, 157
разложение материала 12, 14, 30, 64, 75, 82, 86, 185, 191
- Медь**
определение 31, 48, 56, 63, 148, 198, 236
разложение материала 58, 64
- Молибден**
определение 48, 54, 63, 115, 122, 128, 133, 136, 149, 190, 197, 199, 224
отделение 119, 160
разложение материала 64, 92, 108, 115, 128, 136, 160, 188, 190, 197, 206, 207
- Мышьяк**
определение 46, 83, 136, 193, 194, 218, 225
отделение 19, 29, 57, 58, 160, 225
разложение материала 18, 29, 31, 57, 58, 73, 76, 93, 125, 132, 160, 197
- Натрий**
определение 36, 40, 141, 172, 202, 235
отделение 39
разложение материала 37, 202, 235
- Никель**
определение 58, 133
отделение 23, 82
разложение материала 48, 82, 164
- Ниобий**
определение 126, 134, 146
отделение 114, 126, 127, 222

- разложение материала 49,
70, 73, 74, 85, 127, 137,
145—147, 155, 157, 206,
223, 226
- Олово**
определение 53, 128, 132,
133, 163, 234
отделение 15, 19, 29, 53, 59,
136, 160, 171, 222
разложение материала 15,
27, 29, 65, 108, 121, 128,
133, 160, 163, 164, 171,
187, 222, 234
- Осмий**, определение 168
- Палладий**
определение 167, 188, 216
отделение 149, 226
- Платина**
определение 164, 167, 188,
216
отделение 51, 56, 111, 153,
160, 226
разложение материала 56,
68, 153
- Радий**
определение 126, 137, 234
отделение 137
- Рений**
определение 14, 54, 132,
206—208, 218, 221
отделение 14, 58
разложение материала 14,
125, 132, 206, 208
- Родий**
определение 168, 188
отделение 169, 226
- Ртуть**
определение 56, 62, 122, 200,
219, 225, 235, 236
отделение 52, 200, 201, 225,
235
разложение материала 74,
161, 200, 201, 235
- Рубидий**
определение 187, 205
разложение материала 37,
205
- Рутений**
определение 168, 188
отделение 169, 226
- Свинец**
определение 16, 18, 48, 64, 81,
85, 131, 163, 198, 218, 223
отделение 16, 131, 218, 223
разложение материала 58,
64, 131, 195, 197
- Селен и теллур**
определение 63, 64, 83, 86,
112, 132, 193, 194, 197, 199
отделение 19, 53, 63, 86
разложение материала 53,
65, 69, 132, 192, 194
- Сера**
определение 18, 32, 33, 61,
62, 64, 65, 86, 92, 122, 128,
131, 132, 136, 171, 190, 194,
196, 198, 199, 216, 219, 220,
222, 224, 232, 237
отделение 52, 86, 114, 216
разложение материала 19,
31, 65, 81, 93, 128, 194, 199,
233, 236, 237
- Серебро**
определение 17, 48, 49, 66,
81, 148, 163, 164
отделение 169
разложение материала 48,
148, 162
- Скандий**
определение 127
отделение 114
разложение материала 75
- Стронций**
определение 40
отделение 113
разложение материала 113,
185
- Сурьма**
определение 52, 69, 73, 162,
197, 225
отделение 19, 29, 160, 225
разложение материала 31,
48, 53, 65, 69, 73, 91, 160,
195, 197
- Таллий**
определение 16, 31, 48, 56,
58, 69

- отделение 30
разложение материала 117
- Тантал**
определение 134, 146
отделение 114, 127, 222
разложение материала 49,
70, 73, 85, 127, 137, 145—
147, 155, 157, 206, 223
- Титан**
определение 50, 144—146,
150, 152, 193
отделение 114, 223
разложение материала 71,
73, 74, 85, 122, 124, 137,
139, 140, 144, 149, 152, 185,
206
- Торий**
определение 59, 79, 85, 135,
149, 186
отделение 152
разложение материала 27,
49, 72, 79, 137, 153, 186, 187
- Углекислота**
определение 20, 71, 85
разложение материала 13,
217
- Углерод**
определение 85, 135, 219
разложение материала 207
- Уран**
определение 28, 62, 63, 79,
84, 85, 108, 135, 147, 149,
150, 154, 158
разложение материала 13,
16, 28, 49, 54, 59, 65, 74,
79, 84, 136
- Фосфор**
определение 22, 48, 133, 234
отделение 54, 60, 114, 117, 136
- разложение материала 60,
125, 234
- Фтор**
определение 22, 79, 90, 116,
131, 135, 150, 151, 198,
200, 226, 230, 234
отделение 20, 38, 45, 79, 86,
94, 114, 140, 150, 151, 156
разложение материала 22,
39, 69, 72, 76, 79, 94, 116,
126, 148, 150, 198, 237
- Хлор**
определение 196, 199, 231
разложение материала 126
- Хром**
определение 108, 110, 115,
121, 128, 131, 134, 135, 237
отделение 80, 119
разложение материала 28,
70, 80, 84, 87, 108, 115, 122,
128, 140, 144, 147, 157, 190,
193, 195, 226
- Цезий**
определение 187, 205
разложение материала 37,
205
- Цинк**
определение 48, 56, 131, 163,
223, 236
отделение 19, 32, 223
разложение материала 12,
58, 64, 90
- Цирконий**
определение 124, 138, 144,
226
отделение 114, 226
разложение материала 41,
71, 107, 108, 124, 135, 138,
152, 153, 155, 157, 186

II. Горные породы, минералы и руды

- Абукималиит 72, 80
Авгит 105, 215
Азурит 13
Аквамарин 107
Аксинит 36, 40, 105
Алабадин 18
Аллемонтит 68, 91
- Алмандин 28
Алунит 81, 92
Альбит 28
Амблигонит 72, 151
Амфибол 28, 43, 88, 106, 123, 150,
214, 215, 230
Анальцим 26

Анатаз 74, 121, 144, 221
 Ангидрит 217, 231
 Англезит 61
 Андалузит 36, 106, 108, 142, 149, 156, 204
 Андезин 34
 Андезит 28, 186
 Андрадит 26, 37
 Анкерит 12
 Аннабергит 23, 72
 Анортит 28, 34, 47
 Антимонит 18, 29
 Антофиллит 37
 Апатит 10, 21, 54, 60, 63, 72, 79, 150, 234
 Арагонит 12
 Аргиродит 163
 Арсенаты 60, 72, 117, 125, 132, 194
 Арсениды 23, 31, 56, 58, 64, 68, 135, 163, 197, 216, 225
 Арсенопирит 23, 29, 31, 58, 68
 Асбест (хризотил) 106, 205
 Аурипигмент 32, 93
 Ашарит (диоптаз) 26, 234

Бадделейт 41, 108, 145, 227
 Базальт 45, 105, 110, 172, 186
 Базальт (обломки) 45
 Барит 17, 20, 32, 61, 73, 81, 109, 185, 196, 217, 221, 224, 231, 236, 237
 Бёмит 121
 Берилл 26, 28, 37, 41, 106, 124, 153, 155, 185, 186, 187, 189, 206, 235
 Бериллонит 72
 Берtrandит 107
 Берцелланит 188, 225
 Биотит 43, 105, 204, 214
 Бирюза 22, 72
 Битовнит 28
 Боксит 15, 28, 59, 75, 88, 92, 108, 112, 119, 121, 124, 144, 151, 186, 223, 237
 Борацит 21, 92
 Борнит 226
 Бравойт 58
 Бреггерит 145
 Брукит 121, 144, 151
 Буланжерит 162, 195

Бура 92
 Бурнонит 162

Валентинит 197
 Ванадаты 23, 54, 136, 140, 149
 Ванадинит 23
 Везувиан 123, 205, 216
 Виллемит 26, 75, 90
 Висмут 53
 Висмутин 53
 Витерит 12, 217
 Волластонит 26
 Вольфраматы 25, 73, 118, 149
 Вольфрамит 25, 54, 60, 185, 199
 Врбаит 58
 Вульфенит 60, 108

Габбро 47, 187, 189
 Габбро оливин 126
 Гадолинит 26, 187
 Галенит 15, 16, 17, 32, 52, 57, 64, 65, 81, 86, 90, 123, 131, 194, 197, 226
 Гамбергит 231
 Ганит 122
 Гарниерит 185
 Гаусманит 14
 Гаюин 26, 205
 Гейландит 26
 Гельвин 107
 Гематит 13, 29, 58, 138, 196, 225
 Гемиморфит 26
 Гетит 13
 Германин 163, 226
 Герсдорфит 23, 68, 163
 Гидраргиллит 144
 Гилс 20, 89, 91, 185, 217, 221, 231, 232, 236
 Глаукофан 43, 106
 Глинистые минералы 123, 150, 217
 Глины 12, 28, 112, 118, 150
 Гнейс 40, 43
 Гойацит 58
 Горные породы 43, 47, 85, 90, 104, 115, 126, 135, 147, 148, 150, 152, 156, 157, 163, 189, 204, 214, 215, 226, 235
 Горные породы (обломки) 45, 110, 136

Горные породы (осадочные) 45, 84
 Гранаты 26, 41, 43, 59, 85, 88, 106, 137, 204
 Гранит 37, 43, 45, 110, 113, 115, 127, 187, 189, 218
 Гранит (обломки) 45
 Гранит (стандартный образец G-1) 44, 112, 125, 126, 199, 230
 Гранит с турмалином 36
 Графит 12, 37, 217, 219
 Грейзен 127, 187, 189
 Гюбнерит 25, 60

Датолит 26
 Деклуазит 23
 Десмин (стильбит) 26
 Дестинезит 22
 Джемсонит 162
 Диабаз 45, 110, 199
 Диабаз (обломки) 36
 Диабаз (стандартный образец W-1) 42, 44, 112, 125, 126, 199, 208, 230
 Диаллаг 105
 Диалогит (родохрозит) 12
 Диаспор 121, 144
 Диопсид 105
 Диорит 44
 Дистен 36, 106, 108, 149, 204
 Доломит 12, 77, 119, 234
 Дюмортьерит 28

Железо 32, 93

Заратит 13

Известняк 10, 12, 93, 112, 119
 Иллит 123
 Ильменит 14, 37, 41, 88, 108, 115, 119, 122, 125, 138, 140, 144, 149, 152, 186, 223
 Ильменорутит 144
 Иттриалит 26
 Иттроцерцит 69

Кальцит 12, 77, 89, 212, 217
 Канкринит 13
 Канфилдит 163
 Каолинит 123, 149, 215
 Карбонаты 12, 54, 62, 71, 212, 217, 219, 220, 221

Карнотит 23
 Касситерит 15, 28, 30, 37, 50, 53, 59, 108, 114, 121, 133, 137, 142, 145, 146, 163, 186, 187, 222, 224, 232, 234
 Касситерит деревянистый 15
 Каусталит 225
 Каустобиолиты 54, 191, 208
 Кварц 12, 15, 34, 37, 105, 121, 146, 185, 186, 207
 Кварциты 119, 156
 Кернит 21
 Кианит 37, 41, 112, 123, 142, 149, 156, 204
 Киноварь 19, 62, 74, 200, 219
 Клевеит 59
 Клинохлор 28
 Кобальтин 68, 163
 Колеманит 21, 92
 Колумбит 41, 50, 138, 147, 224
 Колчеданные огарки 148, 194, 223
 Кордиерит 28, 112, 123
 Кордилит 71
 Корнерупин 41
 Корунд 15, 29, 108, 116, 121, 122, 138, 143, 153
 Котонт 21
 Криолит 69, 92, 94, 140, 148, 229
 Круксит 58
 Ксенотим 22, 72, 85, 122

Лабрадорит 42
 Лабунцовит 127
 Лампрофиры 43
 Латерит 59
 Лаумонтит 26
 Леллингит 23, 29, 68
 Лепидокрокит 13
 Лепидолит 40, 106, 187, 206, 214, 216
 Лепидомелан 204
 Лептохлориты 59
 Лейцит 26, 54, 59
 Лимонит 13, 58, 120
 Лопарит 50, 70, 147
 Лорандит 58

Магнетит 12, 77, 119, 212, 217
 Магнетит 13, 14, 30, 31, 37, 41, 88, 93, 115, 120, 125, 138, 185, 225

Малахит 13
 Манганит 14, 75
 Марказит 53, 58, 132
 Марматит 18
 Мартит 58
 Метациннабарит см. Киноварь
 Метеориты 153, 218, 224, 226
 Мниргирит 162
 Микроклин 40, 187, 205
 Микролит (пироксид) 49, 50, 138
 Миметезит 72
 Молибденит 19, 54, 57, 64, 92, 125, 132, 163, 188, 190, 194, 206, 208, 221
 Молибдит 60, 108
 Монацит 22, 49, 72, 79, 85, 116, 122, 135, 136, 149, 152, 158, 186, 187
 Монтмориллонит 123
 Моттманит 23
 Муллит 112, 196
 Мусковит 28, 37, 38, 47, 105, 214, 215
 Мышьяк 68

Настуран (уранинит) 15, 16, 59
 Натролит 26
 Нерастворимый остаток 12, 144, 146, 148, 222
 Нефелин 10, 26, 59, 60, 236
 Никелин 23
 Ниобаты и танталаты 50, 70, 74, 85, 126, 137, 138, 150, 154, 226

Обманка роговая см. Амфибол
 Окислы железа 223
 Окислы сурьмы 18, 104
 Оливин 42, 106, 157, 172, 215
 Оливиндолерит 43
 Олигоклаз 34, 42
 Омфациит 37, 39
 Опал 213
 Оранжит 27
 Ортит 26, 27
 Ортоклаз 28, 34, 205
 Осмирид 170, 186, 226
 Отунит 22

Пайгент 21
 Паризит 13, 71
 Парсеттентит 205

Патронит 60
 Пентландит 167, 216
 Перидотит 105
 Перовскит 74, 138, 149
 Перцилит 162
 Пески стекольные, черные, цирконовые 40, 114, 118, 153, 156, 187, 227
 Песчаники 26
 Петалит 47, 205, 206
 Пикрит 105, 187
 Пимелит 27
 Пираргирит 162
 Пирит 12, 17, 19, 31, 32, 37, 41, 43, 44, 52, 53, 58, 61, 62, 63, 86, 123, 132, 148, 194, 226, 235
 Пиролозит 14, 75, 90, 158
 Пироксены 45, 150, 157, 205
 Пирофанит 149
 Пироксид 50, 70, 138, 147, 226
 Пирротин 31, 37, 41, 45, 86, 148, 194
 Плагноклазы 28, 44, 205
 Повеллит 25, 60, 73, 108, 206
 Полианит 158
 Полибазит 162
 Поллуцит 206
 Породы горные см. Горные породы
 Пренит 26
 Псевдобрукит 149
 Псилометан 75, 105
 Прустит 68, 162
 Пьемонтит 205

Раммельсбергит 163
 Реальгар 29, 32, 93
 Риолит 28
 Родонит 26, 186
 Родохрозит 64
 Ромент 197
 Роскозит 60
 Рубин 108, 116, 121, 138, 143
 Руды
 бериллия 155, 199
 бора 21
 ванадия 60, 136
 висмута 57, 132, 163, 169
 вольфрама 23, 24, 25, 59, 62, 73, 82, 87, 92, 113, 115, 119, 125, 136, 152, 163, 217, 224

золота 55, 67, 166, 169
 железные 22, 58, 62, 82, 87, 93, 133, 172, 188, 191, 193, 204, 223, 225
 марганцовые 14, 30, 34, 58, 59, 62, 64, 75, 82, 191
 медные 52, 56, 170
 молибденовые 54, 57, 62, 113, 115, 163, 188, 197, 199, 206, 217
 мышьяка и сурьмы 31, 65, 68, 83, 91, 132, 237
 никелевые 82
 ниобия и тантала 49, 126, 134, 145, 147, 222
 оловянные 27, 59, 122, 133, 163
 платиновых металлов 56, 67, 164
 полиметаллические 52, 53, 56, 62, 63, 64, 69, 123, 162, 163
 свинцовые 17, 30, 56, 57, 131
 серебра 48, 148
 сульфидные 18, 52, 56, 67, 149
 титана 133, 145
 урана 30, 62, 63, 84, 149
 фосфатные 21, 22, 60, 62, 79, 116
 хромовые 29, 80, 122
 Рутил 15, 37, 41, 71, 74, 106, 121, 122, 138, 144, 151, 186

Салетт 22
 Самарскит 28, 50, 226
 Санидин 205
 Сапфир 121, 138, 143
 Сафлорит 23, 58, 135
 Селениды 56, 65, 69
 Сенаармонит 197
 Сера 93
 Серванит 197
 Серпентин 43, 47, 106, 119, 157, 237
 Сидерит 12, 13, 20, 62, 217
 Сиенит 40, 125, 172
 Сиенит нефелиновый 125
 Силикаты 12, 14, 25, 26, 28, 36, 39, 45, 47, 50, 59, 60, 63, 83, 85, 88, 104, 106, 108, 115, 120, 123, 126, 135, 138, 139, 140, 148, 150, 159, 172, 187, 190, 196, 198, 209, 221, 226
 Силлиманит 28, 34, 36, 106, 108, 112, 149, 196, 204
 Симпсонит 50
 Скаполиты 13, 106
 Скарны 43, 189
 Скородит 18, 22, 72
 Скуттерудит 23, 58, 133
 Сланец 83, 193, 237
 Слюды 38, 39, 43, 59, 85, 112, 123, 139, 150, 157, 204, 206, 214, 230
 Смарагдит 107
 Смитсонит 13
 Содалит 26, 205
 Спекулярит 58
 Сподумен 71, 106, 124, 200, 206, 216
 Ставролит 36, 41, 43, 71, 106, 204, 214, 215
 Станнин 29, 53, 163
 Стекло вулк. 44
 Стефанит 162
 Стронцианит 12, 217
 Стрюверит 144
 Сульфаты 20, 54, 61, 123, 212, 220
 Сульфиды 16, 17, 18, 19, 51, 52, 53, 54, 56, 63, 64, 65, 68, 72, 81, 131, 135, 194, 196, 199, 204, 208, 225
 Сульфосоли 18, 23, 53, 56, 64, 68, 131, 160, 162, 194, 225
 Сурьма 68
 Сфалерит 18, 19, 32, 45, 47, 56, 62, 65, 86, 90, 123, 137, 148, 194
 Сфен (титанит) 74

Тальк 28, 119, 149, 185, 214, 215
 Танталит 41, 50, 147, 222
 Танталаты см. Ниобаты
 Теллуриды 56, 69
 Теллуризмутит 53
 Теннанит 162
 Тетрадимит 53
 Тетраэдрит 53, 68, 148, 201, 225
 Тешенит 189
 Титанаты 85, 118, 121, 133, 139, 149, 193

Титанит (сфен) 28, 60, 106, 185, 223	Хамозит 26
Титаномагнетит 14, 50, 144	Хлоантит 23, 163
Тоналит 199	Хлондродит 214
Топаз 27, 28, 36, 37, 41, 71, 111, 156, 204, 214	Хлориты 106, 123, 204, 223
Торбернит 22	Хризоберилл 15, 29, 37, 41, 43, 157
Торианит 16, 74, 145, 187	Хризоколла 26
Торит 27, 187	Хромит 15, 28, 41, 43, 80, 88, 108, 115, 122, 134, 140, 157, 186, 188, 190, 193, 195, 223, 237
Трахит 186	
Трифилит 60, 205	Цейнерит 22
Турунгит 26	Целестин 20, 61, 185
Турмалин 26, 36, 40, 71, 88, 106, 116, 124, 139, 156, 172, 205, 207, 214, 235	Цеоциты 26, 59
Тухолит 54, 59	Церит 26
Тюямунит 23	Церусит 13, 214, 215
	Циннвальдит 106, 111, 113, 117, 206
Угли 54, 92, 117, 127, 135, 172, 194, 207, 208, 218, 236	Циннабарит см. Киноварь
Улексит 21, 92	Цирколит 224
Умангит 225	Циркон 36, 41, 47, 49, 50, 54, 71, 74, 107, 108, 124, 135, 138, 139, 146, 152, 153, 186, 216
Уранинит 15, 16	Цирконат 114, 138
Урановая смолка 15, 59	Цоизит 106, 205
Урановая чернь 15, 92	
Ураноторианит 16, 70	Черчит 72
Ураноторит 27	
Ураноцирцит 22	Шватцит 53, 162
Фенацит 41, 107	Шеелит 25, 54, 62, 73, 90, 108, 125, 149, 185, 197, 224
Фенгит 214	Шлаки 156, 163, 188
Ферберит 25, 60	Шпат полевой 39, 45, 112, 119, 123, 185, 205, 207, 237
Фергусонит 226	Шпинели 15, 28, 37, 43, 70, 80, 88, 108, 122, 134, 135, 140, 147, 157, 195
Флогопит 43, 125, 204, 215	Штейнманнит 16
Флюорит 20, 21, 27, 69, 73, 78, 89, 90, 93, 112, 116, 119, 139, 141, 148, 199, 204, 217, 223, 230, 237	Эвдиалит 47, 60
Фонды 26, 106	Эвксенит 50, 138, 187, 226
Фосфаты 21, 54, 60, 62, 63, 72, 75, 85, 108, 117, 122, 140, 153, 206, 234	Эклолит 39, 189
Фосфиды 226	Энстатит 37
Фосфориты 54, 60, 63, 79, 150	Эпидот 34, 37, 205, 214, 216
Фторокарбонаты 13, 71	Эритрин 23, 72
Хабазит 26	Ярозит 233
Халькопирит 19, 32, 37, 41, 45, 47, 52, 148, 194, 226	

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Предисловие авторов	7
Глава I. Методы разложения кислотами	9
1. Введение	9
2. Разложение соляной кислотой	11
3. Разложение бромистоводородной кислотой	29
4. Разложение иодистоводородной кислотой	32
5. Разложение фтористоводородной кислотой	34
6. Разложение азотной кислотой	51
7. Разложение серной кислотой	66
8. Разложение хлорной кислотой	76
9. Разложение фосфорной кислотой	83
10. Разложение органическими кислотами	89
11. Разложение водой и водными растворами солей	91
Литература	94
Глава II. Методы разложения сплавлением	102
1. Введение	102
2. Сплавление с карбонатами	103
3. Сплавление с едкими щелочами	117
4. Сплавление с перекисью натрия	127
5. Сплавление с бурой	137
6. Сплавление с борным ангидридом	140
7. Сплавление с гидросульфатами и пиросульфатами	142
8. Сплавление с гидрофторидом калия	154
9. Сернощелочное сплавление (фрейбергский метод)	159
10. Сплавление с восстановителями	164
Литература	173
Глава III. Методы разложения спеканием	181
1. Введение	181
2. Спекание с перекисью натрия	185
3. Спекание с содой	188
4. Спекание со смесью щелочных карбонатов и окислов двухвалентных металлов	191
5. Спекание по методу Смита и с окислами металлов	201
Литература	209

Глава IV. Специальные методы разложения	212
1. Термическое разложение	212
2. Разложение в токе газа	218
3. Пиролиз	227
4. Разложение с использованием ионитов	231
5. Особые методы	234
Литература	237
Приложение I	242
Приложение II	248
Приложение III	254
Перечень общих руководств	263
Дополнительная литература	265
Предметный указатель	266

Я. ДОЛЕЖАЛ, П. ПОВОНДРА, З. ШУЛЬЦЕК

МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Редактор *Р. И. Краснова*

Художник *К. П. Сиротов*

Художественный редактор *Н. А. Фильчагина*

Технический редактор *Т. В. Чечик*

Корректор *Р. Я. Новик*

Сдано в производство 16/XI 1967 г. Подписано к печати 27/II 1968 г. Бумага
тип. № 1 84×108¹/₃₂ = 4,32 бум. л. 14,49 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 15,33. Изд. № 3/4223
Цена 1 р. 28 к. Зак. 958 (Тем. план 1968 г. из-ва „Мир“, пор. № 130)

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР.
Измайловский проспект, 29