

КАРБОНАТНЫЕ ПОРОДЫ

I. ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Карбонатные породы представляют собою более или менее сложный минеральный комплекс, который можно разделить на три группы компонентов: 1) собственно карбонатные минералы, 2) силикаты и кварц, 3) прочие минеральные включения. Количественные соотношения этих групп компонентов и характер карбонатных минералов определяют техническую ценность породы.

Первая группа — карбонатная — представлена кальцитом (или арагонитом), доломитом и магнезитом — одним из этих минералов или, чаще всего, смесью их, в особенности смесью кальцита и доломита. Карбонатные минералы могут содержать в небольших количествах карбонаты железа, марганца, цинка и стронция.

ТАБЛИЦА I

Карбонаты кальция и магния

Название	Формула	Состав, %	Уд. вес и симметрия	Отношение	
				к нагреванию	к растворителям
Кальцит	CaCO_3	CaO — 56,04 CO ₂ — 43,96	2,71, тригональная	Диссоциирует при 897°	Легко растворяется в разбавленных растворах минеральных и уксусной кислот
Арагонит	CaCO_3	CaO — 56,04 CO ₂ — 43,96	2,94 ромбическая	То же	
Доломит	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	CaO — 30,42 MgO — 21,86 CO ₂ — 47,72	2,67 тригональная	При 765° разлагается на CaCO_3 и MgO	Медленно растворяется в минеральных и уксусной кислотах, легко — при нагревании
Магнезит	MgCO_3	MgO — 47,82 CO ₂ — 52,18	3,04, тригональная	Диссоциирует при 610°	При нагревании медленно растворяется в минеральных кислотах

В табл. 1 приведены некоторые данные о главнейших карбонатных минералах кальция и магния. О карбонатах других металлов — см. соответствующие разделы.

Вторая группа компонентов — силикатная, обычный «нерастворимый остаток» — может заключать кварц, аморфные формы кремнезема, разнообразные силикаты. Содержание этой группы компонентов колеблется в широких пределах — от долей процента в «чистых» известняках и доломитовых породах до десятков процентов в мергелях и карбонатных глинах.

К третьей группе компонентов относятся: пирит — FeS_2 (редко — другие сульфиды), сульфаты кальция, фосфат кальция, иногда фосфат железа, гидратированные и безводные окислы железа (возможно — алюминия, марганца), двуокись титана и растворимые соли, особенно галит (NaCl). Распространенной примесью в карбонатных породах являются органические вещества, окрашивающие породы в серые и темные цвета.

Содержание компонентов третьей группы большей частью незначительно, однако их определение необходимо — иногда для технологической оценки породы, иногда для заключений об условиях образования породы или для уточнения ее стратиграфического положения.

Встречаются карбонатные породы с большим содержанием компонентов третьей группы. В этом случае они получают специальные названия: гипсоносные мергели, известняки, соленосные мергели, битуминозные известняки и т. п.

II. КАЧЕСТВЕННАЯ ДИАГНОСТИКА КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Все карбонатные минералы растворяются в кислотах с выделением углекислого газа. В геологической практике общепринято открывать наличие карбонатов по «вскипанию» их при смачивании соляной кислотой.

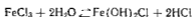
Известно, что скорость взаимодействия различных карбонатных минералов с кислотами различна: скорость реакции при прочих равных условиях возрастает в ряду магнезит-доломит-кальцит. Скорость реакции возрастает с увеличением концентрации кислоты, с повышением температуры, при которой производится обработка кислотой, и зависит от «силы» кислоты. Весьма существенным фактором является степень измельчения карбонатного материала.

Приводим данные относительно времени, требуемого для растворения магнезита и доломита при различных условиях обработки их кислотами (Е. Н. Егорова, ВСЕГЕИ). Навеска 5 г доломитовой породы, содержащей 86% доломита и 8,3% кальцита, крупностью 200 меш полностью разлагалась 200 мл 2,5% раствора HCl при комнатной температуре при непрерывном автоматическом перемешивании раствора. Навеска 10 г доломитизированного мергеля, содержащего 60% доломита, также тонкоизмельченная, полностью была разложена 5% раствором CH_3COOH без нагревания и без перемешивания за 12 час. Навеска магнезита, заключающего 99% минерала-магнезита, величиной 5 г (такой же степени измельчения) была полностью разложена 2,5% раствором HCl без нагревания за 3 часа, а на кипящей водяной бане (при перемешивании

в обих случаях) — за 19 мин. В холодной разбавленной уксусной кислоте магnezит растворяется очень медленно.

Различие в скорости разложения карбонатов кислотами используется для ориентировочного полевого определения карбонатных пород: наличие кальцита устанавливают по энергично протекающей реакции с соляной кислотой на холоду, наличие доломита — по слабому выделению углекислого газа на холоду и достаточно энергичному при нагревании.

Ряд методов лабораторного определения карбонатных минералов заключается в обработке зерен грубоизмельченной породы растворами гидролизующих солей слабых оснований, например хлорного железа, хлорида алюминия, нитрата меди. Как известно, гидролиз солей, образованных слабыми основаниями, ведет к образованию гидроокиси или основной соли металла и освобождению кислоты; например гидролиз хлорного железа может быть выражен уравнениями



Равновесие этих реакций сильно смещено влево. Если в такой раствор внести карбонат, то он нейтрализует освобождающуюся в результате гидролиза кислоту и равновесие смещается в сторону образования осадка (вправо).

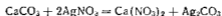
Чем больше скорость реакции между карбонатом и кислотой, тем скорее будет наблюдаться и образование осадка. Зерна кальцита быстро покрываются бурым налетом гидроокиси железа, в то время как зерна доломита и тем более магnezита будут окрашиваться лишь очень медленно.

Для осуществления реакции с хлорным железом зерна грубоизмельченного минерала (или породы) помещаются в пробирку, в нее вливается 10% раствор FeCl_3 и содержимое пробирки взбалтывается. Кальцит покрывается бурым налетом.

Реакция между карбонатами и нитратом меди, основанная также на гидролизе последней, сопровождается образованием на зернах кальцита зеленого осадка основной соли меди.

Реакция выполняется аналогично описанной реакции с хлорным железом, но требует нескольких минут кипячения раствора. Концентрация раствора соли меди не имеет существенного значения.

Иного характера реакция происходит при обработке карбонатных минералов раствором нитрата серебра. Зерна кальцита при обработке 10% раствором AgNO_3 при 60—70° покрываются налетом карбоната серебра в результате обменной реакции



После нескольких минут обработки зерна карбоната отфильтровываются и тщательно промываются водой до полного удаления нитрата серебра (проба на серебро), а затем погружаются в разбавленный раствор хромата калия. При этом на зернах кальцита образуется красно-коричневая пленка хромата серебра. Зерна доломита и магnezита не реагируют с нитратом серебра и поэтому на них не образуется налета хромата серебра.

Для отличия доломита от магnezита предложено использовать различное отношение их к спиртово-щелочному раствору дифенилкарбазид $\text{OC}(\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ [33]. В углубление капельной пластинки (или в маленькую фарфоровую чашку, тиглек) помещают 1—2 капли 1% спиртово-щелочного раствора дифенилкарбазид и в раствор опускают кусочек испытуемого материала величиной с булавочную головку. Через 5 мин. окрашенный раствор удаляют пилеткой и замещают его горячей водой, повторяя эту операцию до тех пор, пока промывная жидкость не станет бесцветной. Магnezит при такой обработке окрашивается в красно-фиолетовый цвет, а доломит остается бесцветным; кальцит не мешает реакции. При отрицательной пробе на магnezит испытание повторяют с кусочком предварительно прокаленного материала; появление окраски в этом случае свидетельствует о наличии доломита.

Расчет минералогического состава породы, при котором весь магний отнесен к доломиту, является условным. С помощью этой интересной реакции в расчет могут быть внесены поправки или он может стать более достоверным (если испытание покажет отсутствие магнезита).

Описанные методы диагностики предусматривают обработку зерен грубоизмельченной породы. Нами были предложены методы полевой диагностики карбонатных пород без отбора пробы непосредственно на поверхности горной выработки или естественного обнажения, основанные на том же различии в скорости реакции между карбонатами и раствором кислоты. Рекомендованы два метода: метод нейтрализации и титановый.

Метод нейтрализации заключается в смачивании поверхности породы раствором кислоты, содержащим индикатор (например метиловый оранжевый) и влеющее вещество; тонкий слой раствора наносится на поверхность породы кистью. Кислый раствор окрашен в красный цвет, на поверхности известняка кислота очень быстро нейтрализуется, и красная окраска клееной пленки смывается желтой; на поверхности доломитовой породы нейтрализация кислоты протекает медленно, и окраска пленки остается некоторое время розовой, лишь постепенно желтеющей. Клей, повышая вязкость раствора, уменьшает растекание его по поверхности.

Метод позволяет легко отличить без отбора пробы чистый известняк от чисто доломитовой породы, тем более — минерал кальцит от доломита, но не дает определенного ответа в том случае (весьма распространенном), когда порода заключает и кальцит и доломит одновременно. Быстрое исчезновение розовой окраски в таких случаях — признак присутствия кальцита, но не доказательство отсутствия доломита. Это — общий недостаток методов, основанных на скорости взаимодействия карбонатов с кислотой. Необходимо учитывать также степень пористости или, наоборот, влажности породы: пористая, рыхлая порода вследствие большей удельной поверхности при прочих равных условиях будет реагировать с кислотой, очевидно, скорее, чем плотная.

Выбор концентрации кислоты имеет существенное значение. Если упростить задачу, поставив ее целью только отличие чисто кальцитовой породы от чисто доломитовой, исключив таким образом породы смешанного состава, то целесообразно применять более разбавленную кислоту, например 0,1 н. (8 мл конц. HCl на 1 л). Такая кислота мгновенно нейтрализуется кальцитом, и окраска сразу меняется на желтую. Но если кислота действует на породу смешанного состава (кальцито-доломитовую), то концентрацию кислоты необходимо повысить; заключенного в породе кальцита даже при невысоком его содержании может хватить на нейтрализацию очень разбавленной кислоты и цвет пленки изменится; наблюдатель решит, что порода сложена кальцитом, хотя в ее составе преобладает доломит. Поэтому для пород смешанного состава мы остановились на 0,5—1 н. растворах кислоты. При этом шансы на то, что кальцита будет достаточно для быстрой нейтрализации становятся меньшими. С другой стороны, и различие в скорости реакции при применении более концентрированной кислоты меньше, и четкость реакции повышается.

Отметим еще, что клееная пленка не должна быть ни чрезмерно вязкой, ни чрезмерно толстой: в обоих случаях диффузия кислоты в породе была бы затруднена.

Несмотря на большое число приведенных оговорок, предлагаемый метод при полевой работе может оказаться полезным, так как при некотором навыке можно научиться учитывать особенности породы и давать правильные заключения о ее составе.

Мы пользовались раствором кислоты, полученным разбавлением водой 40—50 мл конц. HCl до 1 л; в раствор вводили около 100 г декстрина и около 0,15 г метилового оранжевого. Для повышения четкости изменения окраски можно пользоваться смешанным индикатором — смесью метилового оранжевого и индиго: кислая форма такого смешанного индикатора окрашена в фиолетовый цвет, а щелочная — в зеленый.

Титановый метод характеристики карбонатов заключается в смачивании поверхности породы кислым раствором (0,5—1 н. HCl), содержащим некоторое

соли титана (желательно хлорида, концентрация которого равна 0,5 г/л, в пересчете на двуокись титана) и немного перекиси водорода (10 мл 3% раствора на 1 л). Раствор, окрашенный в цвет чая, приходя в соприкосновение с породой, содержащей кальцит, обесцвечивается (вследствие нейтрализации кислоты); на поверхности доломита окраска исчезает медленно. И в этом случае в раствор следует внести декстрин или иное клеящее вещество, повышающее вязкость раствора. Все ограничения, изложенные выше для метода нейтрализации, сохраняют свое значение и для титанового метода.

III. ОБЪЕМ АНАЛИЗА (ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ КОМПОНЕНТЫ)

В связи с разнообразием заданий полезно выделить следующие три типа анализов, различающихся перечнем определяемых компонентов и требуемой степенью точности и, в соответствии со всем этим, методикой выполнения.

1. *Неполный технический анализ*, ставящий своей целью лишь общую характеристику состава породы. Анализ включает определение окисей кальция и магния и не растворимого в кислотах остатка. Этих данных достаточно для расчета основных показателей породы: степени карбонатизации (*K*) и степени доломитизации (*D*).

Неполный анализ не требует высокой точности результатов. Для его выполнения целесообразно применять ускоренные методы анализа, базирующиеся на объемно-аналитических определениях.

2. *Полный технический анализ*, ставящий своей целью выявление состава породы с полной, достаточной для ее технологической оценки. Анализ включает определения SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , потери при прокаливании и гигроскопической воды. В специальных случаях этот перечень пополняется определением общего содержания серы. При малом содержании силикатов иногда оказывается возможным отказаться от раздельного определения алюминия, железа и титана и замесить их одним определением суммы полуторных окислов.

Часто в лабораторию поступает задание, требующее определения нерастворимого остатка, суммы полуторных окислов и т. д., т. е. в приведенном выше перечне определение кремнезема заменяется определением нерастворимого остатка, что не является рациональным. Определение нерастворимого остатка уместно при неполном анализе, поскольку оно дает приближенное представление о содержании «силикатного остова». Если же требуется более точная характеристика состава, даваемая полным анализом, то содержание нерастворимого остатка нельзя приравнивать содержанию кремнезема, а содержание алюминия и железа, найденное в растворе после отделения нерастворимого остатка, не отражает их истинного содержания в породе, поскольку часть их принадлежит силикатам и входит в состав нерастворимого остатка. Такое определение полуторных окислов наряду с нерастворимым остатком не имеет смысла.

3. *Специальный анализ*, объединяющий задания, ставящие целью углубленное изучение вещественного состава породы. Сюда отно-

сятся, например, определение малых содержаний различных сопутствующих элементов, полный анализ силикатной части породы с определением щелочных металлов (которые в составе карбонатной породы обычно приурочены к силикатам, если порода не соленосна), фазовый анализ породы (например определение содержания различных одновременно присутствующих серусодержащих минералов, уточнение распределения кальция между различными породообразующими минералами и т. п.).

IV. НЕПОЛНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Как указывалось на стр. 148, неполный анализ ставит своей целью общую характеристику состава породы, получение данных достаточных для расчета основных показателей, — степени карбонатизации (т. е. суммы процентов карбонатов кальция и магния) и степени доломитизации (процент минерала-доломита к сумме карбонатов).

Один путь решения этой задачи — непосредственное определение нерастворимого остатка и окисей кальция и магния; содержание карбонатов легко рассчитывается по найденным величинам содержания окисей кальция и магния. Сумма вычисленных таким образом процентов карбонатов и процента не растворимого в кислоте остатка должна быть близкой к 100%. Обычно она оказывается несколько меньше ста процентов: разница падает на воду и другие не учтенные анализом компоненты; эта разница обычно не превышает 1—2%.

Этот путь анализа достаточно длителен и по своей трудоемкости мало отличается от полного технического анализа, особенно от упрощенных его вариантов. Поэтому мы не описываем методики выполнения анализа, отсылая интересующихся к методике полного анализа, в которой указаны и пути его упрощения.

Другой путь основывается на допущениях, что сумма процентов карбонатов кальция и магния и нерастворимого остатка равна 100% и что окиси кальция и магния, переходящие в раствор при обработке навески кислотой, полностью связаны с двуокисью углерода в карбонаты.

Эти допущения, в большинстве случаев (и особенно при малом содержании нерастворимого остатка) вполне оправданные (т. е. не приводящие к существенным ошибкам), позволяют определять только два из указанных трех компонентов, а содержание третьего вычислять по разности. Эти допущения, далее, позволяют выполнять анализ в кратчайший срок методами, удовлетворяющими требованиям экспрессных методов.

С учетом сделанных допущений достаточно произвести два из следующих четырех определений: нерастворимый остаток, CaO , MgO и CO_2 .

Из шести возможных сочетаний этих четырех определений по два не решает задачи только одно: определение нерастворимого остатка и CO_2 ; из этих двух цифр нельзя рассчитать состава породы. Остальные пять сочетаний достаточны для расчета состава: 1) нерастворимый остаток и CaO ; 2) нерастворимый остаток и MgO ; 3) CaO и MgO ; 4) CaO и CO_2 ; 5) MgO и CO_2 .

Определение нерастворимого остатка, принципиально простое, связано (стр. 157) с неизбежностью значительной затраты времени, поэтому два первых сочетания мы исключаем, как не удовлетворяющие требованиям экспрессности.

Определение CaO и MgO (3-е сочетание) можно произвести объемными методами.

Два последних сочетания (4 и 5) требуют определения одного из окислов металлов (CaO или MgO) и CO_2 . Эти сочетания представляют наибольший интерес.

Для определения CO_2 объемным методом¹ навеску породы растворяют в определенном объеме титрованного раствора соляной кислоты и затем титруют избыток кислоты раствором щелочи в присутствии метилового красного.

Выбор индикатора имеет существенное значение: дело в том, что кислота не только переводит в раствор карбонаты, но в некоторой мере, неодинаковой для различных пород, растворяет компоненты силикатного остова (Al_2O_3 , Fe_2O_3), также возможную примесь минералов-окислов железа; в результате расход кислоты несколько превышает тот, который обусловлен имеющимися карбонатами. При обратном титровании раствором щелочи сперва будет нейтрализоваться избыток кислоты, а далее щелочь будет расходоваться на осаждение гидроокисей алюминия и железа. Если в качестве индикатора применен метиловый оранжевый, то «перерасход» щелочи будет меньше «перерасхода» кислоты; лучше поэтому пользоваться индикатором с интервалом перехода окрасок, лежащим в области более высоких pH, например метиловым красным. При этом щелочь при обратном титровании будет расходоваться не только на нейтрализацию кислоты, но и на осаждение гидроокисей металлов, перешедших в раствор при кислотной обработке, и «перерасход» щелочи окажется равным перерасходу кислоты, иначе говоря разность окажется отвечающей содержанию CO_2 .

Вторым определяемым компонентом может быть или CaO (сочетание 4), или MgO (сочетание 5). Ряд авторов [2, 10, 11] рекомендует определять кальций путем осаждения его избытком титрованного раствора оксалата аммония, фильтрования осадка и определения в фильтрате избытка щавелевой кислоты титрованием раствором

¹ Весовые методы определения CO_2 в данном случае непригодны. Точный метод взвешивания выделенного при кислотной обработке CO_2 (стр. 124) сложен по аппаратуре и длителен по исполнению; метод взвешивания «кальциметра» связан с применением хрупкой аппаратуры, а по точности результатов не лучше объемного. Анализ с применением термовесовой установки — см. стр. 169.

перманганата калия. Содержание MgO рассчитывается по избытку CO_2 после вычисления процента CO_2 , связываемого найденным количеством CaO . Мы считаем такой путь анализа недостаточно надежным в отношении достоверности полученной величины содержания MgO , так как в большинстве случаев в карбонатных породах содержание кальция значительно выше содержания магния и расчет небольшого процента последнего основывается на разности между двумя большими числами (общий процент CO_2 минус процент CO_2 , связанной с CaO). Поэтому метод расчета состава породы по найденным величинам содержания CaO и CO_2 следует считать пригодным лишь для анализа доломитовых пород, богатых магнием, и непригодным для известняков с небольшим содержанием магния.

Более достоверные данные получаются при расчете состава породы по величинам MgO и CO_2 . Метод объемного определения магния, основанный на осаждении его гидроокиси избытком титрованного раствора щелочи, отделении осадка фильтрованием и обратном титровании избытка щелочи титрованным раствором кислоты в фильтрате, принадлежит к давно известным методам, имеющим ряд вариантов [4, 8, 9, 10]. Большинство этих вариантов предусматривает введение избытка титрованного раствора едкого натра для осаждения гидроокиси. Так как практически трудно получить раствор едкого натра, не содержащий карбоната натрия, а наличие последнего неизбежно привело бы к ошибкам (так как вместе с гидроокисью магния стал бы осажаться и карбонат кальция), то мы считаем все варианты, предусматривающие осаждение едким натром, непригодными и рекомендуем пользоваться раствором едкого барита: в этом случае попадание в раствор CO_2 ведет к выпадению карбоната бария в осадок и раствор остается свободным от карбонатов.

Ниже описываются оба варианта: кальциевый (определение CaO и CO_2), который мы считаем пригодным лишь для богатых магнием пород, и магниевый (определение MgO и CO_2), который может быть рекомендован как универсальный, пригодный для любых количеств доломита в породе; описывается также комбинированный метод, предусматривающий объемное определение всех трех компонентов— CaO , MgO и CO_2 .

1. КАЛЬЦИЕВЫЙ ВАРИАНТ ЭКСПРЕССНОГО АНАЛИЗА [2]

Навеску породы 0,2 г помещают в коническую колбу емкостью 100—150 мл и смачивают дистиллированной водой, затем с помощью

¹ П. И. Васильев рекомендует вести обратное титрование с метиловым оранжевым в качестве индикатора. По изложенным выше соображениям мы предпочитаем метиловый красный. Далее, П. И. Васильев советует вести осаждение оксалата кальция непосредственно в мерной колбе. Поскольку осаждение требует нагревания раствора, мы переносим в мерную колбу раствор с уже осаждаемым осадком.

бюретки или выверенной пипетки в колбу вводят 25 мл 0,2 н. раствора HCl. Колбу закрывают пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой диаметром 3—5 мм, длиной 25 см. Колбу нагревают на электрической плитке до окончания разложения породы (до прекращения выделения пузырьков углекислого газа). Во время разложения породы раствор не должен кипеть во избежание потери соляной кислоты; по окончании разложения раствор доводят до кипения, прекращают нагревание и омывают водой пробку, трубку (обратный холодильник) и стенки колбы. К охлажденному раствору прибавляют три капли 0,1% водного раствора метилового красного и титруют избыток кислоты 0,2 н. раствором NaOH до перехода розовой окраски в желтую.¹

Затем в том же растворе определяют содержание кальция. Для этого в колбочку вводят по каплям раствор перманганата калия (до розовой окраски) для окисления закиси железа и органических веществ, если они содержались в породе. После этого содержимое колбочки переносят в стакан, колбочку омывают водой, к нагретому раствору прибавляют аммиак до появления слабого запаха (несколько капель) и из бюретки при непрерывном перемешивании вводят 25 мл 0,2 н. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Содержимое стакана нагревают до кипения, затем охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 200 мл и разбавляют водой до метки колбы. После тщательного перемешивания раствор фильтруют через сухой фильтр в сухую мерную колбу емкостью 100 мл; первые две порции фильтра — по 10—15 мл каждая — отбрасываются. Фильтрование продолжается, пока объем фильтра не станет равным 100 мл (до метки колбы).

Отмеренную таким образом порцию фильтра переносит в коническую колбу емкостью 250 мл, приливают 20 мл разбавленной (1:5) H_2SO_4 , нагревают раствор до 70—80° и титруют избыток оксалата 0,1 н. раствором KMnO_4 до розового окрашивания.

Расчет состава породы производят следующим образом.

$$\%_{\text{н}} \text{CO}_2 = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) 22}{a 10}$$

- где V_1 — объем введенного раствора кислоты, мл;
 N_1 — нормальность раствора кислоты;
 V_2 — объем израсходованного на обратное титрование раствора щелочи (удвоенный, с учетом вливаемой части), мл;
 N_2 — нормальность раствора щелочи;
 a — навеска породы, г.

$$\%_{\text{н}} \text{CaO} = \frac{(V_3 N_3 - V_4 N_4) 28}{a 10}$$

- где V_3 — объем введенного раствора оксалата аммония, мл;
 N_3 — нормальность раствора оксалата аммония;

¹ Этот метод определения CO_2 непригоден при значительном содержании сидерита, так как дает резко повышенные результаты.

V_4 — объем раствора перманганата калия, израсходованный на обратное титрование избытка щавелевой кислоты, мл;

N_4 — нормальность этого раствора;

a — навеска, г.

Дальнейший расчет состава породы такой: процент СаО, умноженный на 0,7848, дает процент CO_2 , связанной с кальцием в карбонат кальция. Вычитанием найденного процента связанной с кальцием CO_2 из общего его содержания получаем процент CO_2 , связанной с окисью магния. Наконец, умножив найденную разность на коэффициент 0,9162, получаем процент MgO.

Раствор оксалата аммония готовят раствором 15 г соли в воде и разбавленным полученного раствора водой до литра. Нормальность его устанавливается по титрантному раствору перманганата калия. Приготовление титрованных растворов кислоты, щелочи и перманганата калия описано в разделе «Препаративная работа».

2. МАГНИЕВЫЙ ВАРИАНТ ЭКСПРЕССНОГО АНАЛИЗА

Навеску породы 0,5 г помещают в коническую колбу емкостью 100—150 мл, смачивают водой и затем вводят в колбу 25 мл 0,5 н. раствора HCl. Колбу закрывают пробкой со вставленной в нее трубкой, как описано для кальциевого варианта. Разложение ведут при умеренном нагревании. По окончании разложения нагревание увеличивают и раствор кипятят 3—5 мин. и затем охлаждают. По охлаждении пробку, трубку и стенки колбы омывают водой, в раствор вводят две капли раствора метилового красного и производят титрование избытка кислоты 0,2 н. раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ до перехода розовой окраски в желтую.

Если нерастворимый остаток велик или окрашен, то может оказаться затрудненным фиксирование эквивалентной точки. В таких случаях раствор перед обратным титрованием переносят вместе с осадком в мерную колбу подходящей емкости, доводят объем раствора водой до метки колбы, тщательно перемешивают и отфильтровывают часть его через сухой фильтр в сухую мерную колбу, пока последняя не наполнится до метки. Если трудно подобрать мерные колбы, то можно от второй колбы отказаться, фильтруя раствор в сухой стакан и отбирая из фильтра порцию раствора пипеткой. Титрование избытка кислоты производят в части раствора: при расчете результатов это должно быть учтено.

Для определения содержания магния раствор после нейтрализации избытка кислоты (весь или, в случае отбора аликвотной части, часть его) нагревают до кипения, прибавляют 2—3 капли 1% спиртового раствора тимолфтадена и затем из бюретки в горячий раствор вводят титрованный 0,2 н. раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в некотором избытке. После появления синей окраски добавляют еще 2—4 мл раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Раствор кипятят 2—3 мин. и быстро отфильтровывают через плоский фильтр; осадок промывают два раза горячей водой. Затем в фильтрате избыток барита титруют 0,5 н. раствором HCl до исчезновения синей окраски индикатора.

Содержание CO_2 рассчитывают так же, как и при кальциевом варианте. Если для титрования избытка кислоты бралась аликвотная часть основного раствора, число миллилитров раствора щелочи, израсходованное на обратное титрование, должно быть умножено на объем мерной колбы, в которой был собран кислый раствор, и разделено на объем второй мерной колбы (или пипетки), которой отбиралась аликвотная часть раствора.

Содержание MgO вычисляют по формуле

$$v_{\text{MgO}} = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) 20,16}{a \cdot 10}$$

где V_1 — объем введенного раствора едкого барита, мл;

N_1 — нормальность этого раствора;

V_2 — объем раствора соляной кислоты, израсходованной на обратное титрование избытка барита, мл,

N_2 — нормальность этого раствора;

a — навеска породы, г.

Если для определения магния бралась аликвотная часть раствора (так же, как и для обратного титрования кислоты при определении содержания CO_2), то необходимо это обстоятельство учесть, умножив найденный путем приведенного расчета процент MgO на отношение объемов $V_3 : V_4$, если V_3 — объем солянокислого раствора, полученного при растворении навески в соляной кислоте, а V_4 — объем отобранной аликвотной части.

Дальнейший расчет состава породы производят так: найденный процент MgO умножают на 1,09 и таким образом вычисляют содержание CO_2 , связанной с MgO в карбонат магния. Разность между общим содержанием CO_2 и процентом CO_2 , связанной с MgO , даст процент CO_2 , связанной с CaO . Эта разность, умноженная на 1,275, дает процент CaO . Наконец, суммируют проценты MgO , CaO и CO_2 и эту сумму вычитают из 100: получается процент некарбонатных составляющих породы, приблизительно принимаемый за «нерастворимый остаток».

3. УТОЧНЕННЫЙ КОМБИНИРОВАННЫЙ ВАРИАНТ ЭКСПРЕССНОГО АНАЛИЗА

Кальциевый вариант экспрессного анализа карбонатных пород дает хорошие результаты (по точности) для кальция и недостаточно надежные для магния, особенно при малом его содержании в породе. Этот вариант можно рекомендовать в тех случаях, когда необходимо проверить содержание кальция в породе. Магнийский вариант дает хорошие результаты для магния и удовлетворительные для кальция. Поскольку содержание нерастворимого остатка по обоим вариантам определяется по разности, вычисляемая величина отвечает в сущности не нерастворимому остатку, а сумме некарбонатных компонентов, и на это определение падает наибольшая ошибка; чем выше содержание нерастворимого остатка, тем, естественно, меньше относительная ошибка.

Можно повысить точность анализа, применив следующий комбинированный метод: надо разложить навеску породы в определенном объеме титрованного раствора кислоты с обратным титрованием ее избытка по метиловому красному, как описано для кальциевого варианта. Нейтрализованный таким образом раствор перенести в мерную колбу емкостью 250 мл, долить ее до метки водой и хорошо перемешать. Затем отобрать пипеткой две части полу-

ченного раствора по 100 мл каждая в две колбы и в одной из проб определить объемным методом кальций, как описано в кальциевом варианте, а в другой — магний, как описано в магниевом варианте. При расчете, конечно, необходимо учесть аликвотную часть.

Расчет производят по следующим формулам (данным без учета аликвотной части, что надо обязательно учесть!)

$$\%_{10} \text{CO}_2 = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) 22}{a 10} \quad (1)$$

$$\%_{10} \text{CaO} = \frac{(V_3 N_3 - V_4 N_4) 28 \cdot 250}{a 10 \cdot 100} = \frac{(V_3 N_3 - V_4 N_4) 7}{a} \quad (2)$$

$$\%_{10} \text{MgO} = \frac{(V_5 N_5 - V_6 N_6) 20,16 \cdot 250}{a 10 \cdot 100} = \frac{(V_5 N_5 - V_6 N_6) 5,01}{a} \quad (3)$$

В этих формулах:

- V_1 и N_1 — объем и нормальность кислоты, в которой растворялась навеска;
- V_2 и N_2 — объем и нормальность раствора щелочи, израсходованной на обратное титрование;
- V_3 и N_3 — объем и нормальность раствора оксалата аммония;
- V_4 и N_4 — объем и нормальность раствора перманганата калия;
- V_5 и N_5 — объем и нормальность раствора едкого барита, израсходованного на осаждение гидроксида магния;
- V_6 и N_6 — объем и нормальность раствора кислоты, израсходованной на обратное титрование избытка едкого барита.

По найденным процентам CaO и MgO (уравнения 2 и 3) вычисляют проценты связанной с ними CO_2 . Сумма этих вычисленных процентов CO_2 должна быть близкой к найденному ее проценту по уравнению (1). Если бы оказалось, что эта сумма больше найденной величины процента CO_2 , то это говорит или об ошибке анализа (особенно если разница велика), или о том, что часть CaO или MgO связана не с карбонатами, а принадлежит другим солям (например сульфатам, фосфатам) или силикатам, частично разложенным кислотой. В этом случае следует считать более достоверной найденную опытом цифру CO_2 , а не вычисленную.

Затем рассчитывают содержание CaCO_3 и MgCO_3 ; сумму их процентного содержания вычитают из 100% для расчета нерастворимого остатка. Если по экспериментально найденному проценту CO_2 ее не хватает для связывания найденных опытом CaO и MgO, то следует вычислить CO_2 , связанную с MgO, а по остатку CO_2 вычислить CaCO_3 . Часть CaO войдет тогда в вычисляемый по разности нерастворимый остаток.

Описанные экспрессные методы следует применять чаще: очень часто они совершенно достаточны для характеристики состава карбонатной породы. Мы особенно рекомендуем магниевый вариант или комбинированный, несколько более сложный, но все же сохраняющий право называться экспрессным по скорости выполнения.

V. ПОЛНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Полный технический анализ включает определения содержания SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO, MgO, потери при прокаливании и гигроскопической воды. Иногда отказываются от отдельного

определения окисей алюминия, железа и титана и ограничиваются их суммой, которую обычно условно называют суммой полуторных окислов (R_2O_3). В специальных случаях определяют серу.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА И СУММЫ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

Содержание силикатов в карбонатных породах может варьировать в очень широких пределах. Поэтому при определении кремнезема и полуторных окислов — главных компонентов силикатов — нельзя говорить о единой для всех карбонатных пород методике: схема анализа должна быть выбрана в соответствии с примерным содержанием силикатов.

Поэтому совершенно обязательно предварительно производить качественное испытание состава породы: в пробирку следует всыпать небольшое количество порошка породы, смочить водой и, прибавив разбавленную (1:1) соляную кислоту, нагреть; по окончании разложения добавить воду и дать осесть остатку, не растворяющемуся в кислоте. Даже без специального навыка легко на основании такой пробы ориентировочно оценить содержание силикатов.

Если содержание нерастворимого остатка мало (менее 1,5—2%), анализ можно вести по одной из следующих двух схем.

1. Разложение навески соляной кислотой, выпаривание раствора досуха, смачивание сухого остатка соляной кислотой и выщелачивание водой. Отделение нерастворимого остатка фильтрованием, прокалывание и взвешивание его. Обработка прокаленного остатка плавиковой и серной кислотами, удаление кислот выпариванием, прокалывание и взвешивание остатка (расчет SiO_2 по разности весов); осаждение в фильтрате гидрооксидом железа, алюминия и титана, пересаживание, прокалывание в тигле с остатком после плавиковой кислоты.

2. Разложение навески и отделение не растворимого в кислоте остатка, как в схеме 1. Осаждение в фильтрате гидрооксидом алюминия, железа и титана, отделение осадка, пересаживание его (осаждение гидрооксидом можно вести и без предварительного фильтрования нерастворимого остатка). Сожжение обоих (или одного) фильтров (с нерастворимым остатком и с гидрооксидом) в одном платиновом тигле, прокалывание и взвешивание суммы нерастворимого остатка и полуторных окислов. Обработка прокаленного осадка плавиковой и серной кислотами, выпаривание кислот, прокалывание и взвешивание остатка. Разность весов составит содержание SiO_2 , остаток в тигле — R_2O_3 .

Обе схемы равноценны в отношении достоверности результатов; вторая несколько выгоднее с точки зрения экономии времени. Обе схемы — упрощенные. В обоих случаях делается допущение, что прокаленный нерастворимый остаток включает только SiO_2 и R_2O_3 , т. е. игнорируется возможное содержание им окисей кальция,

магния и щелочей. В случае их наличия найденное по приведенным схемам содержание SiO_2 окажется преуменьшенным (за счет образующихся при обработке кислотами сульфатов), а содержание R_2O_3 — преувеличенным. Чем меньше нерастворимый остаток, тем меньше вероятная ошибка; она тем меньше, чем ближе состав силикатной части к смеси кварца и каолинита или к одному из этих минералов. Так как названные минералы обычно преобладают в составе нерастворимого остатка, то при малом нерастворимом остатке обе указанные схемы дают практически достаточно точные для технического анализа данные.

Если содержание нерастворимого остатка значительно или если требуется даже при малом нерастворимом остатке повышенная точность определения, анализ можно вести по одной из следующих двух схем.

3. Разложение навески соляной кислотой, выпаривание раствора и отделение нерастворимого остатка, как в схемах 1 и 2. Сплавление прокаленного нерастворимого остатка (взвешивание необязательно) с содой. Разложение сплава соляной кислотой и выделение из полученного раствора кремневой кислоты обычными методами силикатного анализа. Соединение фильтрата с основным раствором для дальнейшего анализа.

4. Прокаливание, а затем разложение навески соляной кислотой. Нередко при этом разложение идет значительно полнее, чем без предварительного прокаливания, за счет образования при прокаливании кальциевых и магниевых силикатов, легко разлагаемых кислотой. Дальнейший анализ ведется по схеме 3.

Наконец, при очень высоком содержании нерастворимого остатка (при анализе карбонатизованных глин, мергелей) анализ ведется по схеме 5.

5. Сплавление навески с содой и ведение анализа по схеме, принятой для анализа силикатов.

Прежде чем прибегать к последней схеме, целесообразно испытать (особенно при условии массового анализа однотипных проб) схему 4. Иногда в результате предварительного прокаливания и разложения кислотой прокаленной навески выделяется осадок, почти нацело состоящий из кремневой кислоты, и тогда можно комбинировать схему 4 со схемой 1, т. е. отказаться от сплавления нерастворимого остатка.

Схема I

Навеску¹ измельченной породы 0,5—0,6 г помещают в небольшую фарфоровую чашку (диаметром 7—8 см), смачивают водой, покрывают чашку стеклом и вводят через носик чашки небольшими порциями (из канюльницы) раствор соляной кислоты (1:1) до

¹ При наличии в породе органических остатков навеску необходимо предварительно прокалить.

прекращения выделения углекислого газа. Снимают и омывают стекло, добавляют в чашку еще 2—3 мл кислоты и выпаривают раствор досуха на водяной бане или электрической плитке. Сухой остаток смачивают соляной кислотой и после 5 мин. стояния обрабатывают горячей водой. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают водой, подкисленной соляной кислотой, под конец — чистой водой. Фильтр с осадком высушивают, озоляют во взвешенном платиновом тигле, прокалывают и взвешивают. Если вес нерастворимого остатка составляет более 2% от навески, дальнейший анализ ведут по схеме 3. Если же он мал, то в тигель вводят несколько капель разбавленной (1:1) серной кислоты и 1—2 мл плавиковой кислоты. Кислоты выпаривают досуха, тигель с сухим остатком прокалывают и взвешивают. Разницу в весе тигля до и после обработки кислотами принимают за вес кремнезема.

В солянокислый фильтрат после отделения нерастворимого остатка вводят 3 мл конц. HCl (чтобы обеспечить в дальнейшем наличие в растворе достаточного количества солей аммония), нейтрализуют большую часть кислоты аммиаком, вводят несколько капель раствора метилового красного, нагревают раствор и при помешивании осаждают гидроксиды алюминия, железа и титана аммиаком, прибавляемым по каплям, до изменения окраски раствора из розовой в желтую. Нагревают раствор до кипения, через 1—2 мин. фильтруют горячий раствор через небольшой неплотный фильтр и промывают осадок несколько раз 2% раствором NH_4NO_3 , нейтрализованным аммиаком по метиловому красному. Осадок далее растворяют на фильтре в небольшом количестве горячей разбавленной (1:10) азотной кислоты, собирая раствор в стакан, в котором производилось первое осаждение, и фильтр промывают несколько раз водой. В раствор вводят 1 мл конц. HNO_3 , нагревают его, нейтрализуют большую часть кислоты аммиаком, вводят несколько капель раствора метилового красного и выделяют гидроксиды аммиаком, как при первом осаждении. Осадок промывают горячим 2% раствором NH_4NO_3 , высушивают и сжигают в тигле с остатком после обработки нерастворимого остатка кислотами. Прокалывают и взвешивают тигель. Разность между полученным весом и весом пустого тигля принимают за вес R_2O_3 .

Весьма существенно помнить, что употребляемый для осаждения гидроксидов аммиак должен быть свежеперегнанным и храниться защищенным от углекислого газа в плотно закрытой склянке или колбе с защитной трубкой, наполненной натровой известью или аскаритом. Надо также не затягивать операцию осаждения и фильтрования осадков гидроксидов и не вводить ни в коем случае избытка аммиака сверх необходимого для пожелтения метилового красного.

Схема 2

Разложение навески ведут так же, как в схеме 1. Солянокислый раствор выпаривают досуха, смачивают соляной кислотой и выщелачивают горячей водой. Ис отфильтровывая нерастворимого

остатка, осаждают гидроокиси алюминия и железа аммиаком. Отфильтровывают смешанный осадок — гидроокиси + нерастворимый остаток, промывают, на фильтре растворяют гидроокиси в разбавленной азотной кислоте, пересаждают их, как указывалось на стр. 158, и фильтруют через тот же фильтр. После промывания и высушивания фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют, прокалывают и взвешивают. Далее обрабатывают осадок плавиковой и серной кислотами, выпаривают кислоты досуха, тигель с остатком прокалывают и взвешивают. Разность в весе до и после обработки плавиковой кислотой принимают за вес SiO_2 , а разницу между весом тигля с остатком и весом пустого тигля — за вес R_2O_3 .

Можно в этой схеме отказаться от совмещения фильтрования нерастворимого остатка и осадка гидроокисей: по отфильтровании нерастворимого остатка осадить и пересадить гидроокиси железа и алюминия в фильтрате и прокалить оба фильтра — с нерастворимым остатком и с осадком гидроокисей — вместе, как описано на стр. 158.

Схема 3

Навеску разлагают соляной кислотой так же, как в схеме 1. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают. Фильтрат с промывными растворами сохраняют. Нерастворимый остаток прокалывают в платиновом тигле, желательнее в широком (для сплавления), взвешивают и затем смешивают с 6—8-кратным количеством карбоната натрия. Смесь перемешивают сухой стеклянной палочкой и сплавляют (см. анализ силикатов, стр. 77).

Сплав разлагают соляной кислотой в фарфоровой чашке, тигель хорошо омывают водой и обтирают кусочком фильтра, который помещают на приготовленный для фильтрования кремневой кислоты фильтр. Раствор сплава выпаривают до состояния влажных солей (т. е. не совсем досуха), смачивают несколькими миллилитрами концентрированной соляной кислоты, вводят 3 мл 2% раствора желатин (свежеприготовленного) и добавляют 30 мл горячей воды. После 10 мин. нагревания отфильтровывают осадок кремневой кислоты, который промывают разбавленным раствором соляной кислоты (5 мл на 95 мл воды).

Фильтр с осадком кремневой кислоты озоляют в платиновом тигле, осадок прокалывают при возможно более высокой температуре до постоянного веса, затем обрабатывают его плавиковой и серной кислотами как обычно, и после удаления кислот тигель вновь прокалывают и взвешивают.

В фильтрате осаждают гидроокиси алюминия и железа аммиаком и осадок пересаждают, как описано на стр. 158.

В случаях когда перед анализом ставится требование более высокой точности определения кремнезема, следует схему 3 усложнить следующим образом:

1) сплав растворить в основном растворе, полученном при разложении навески, и кремневую кислоту выделять так, как описано выше;

2) осадок гидроокисей после пересаживания, фильтрования, промывания и высушивания прокалывать вместе с осадком кремневой кислоты в одном тигле и по прокаливании до постоянного веса обрабатывать как обычно плавиковой и серной кислотами. Совместное прокалывание не следует производить лишь при большом осадке гидроокисей, так как в этом случае трудно удалять кислоты. Поэтому совместное прокалывание мы рекомендуем лишь при относительно невысоком содержании нерастворимого остатка (мнее 10%).

Схема 4

Навеску карбонатной породы прокалывают при высокой температуре, охлаждают, переносят в чашку для разложения и разлагают соляной кислотой. Раствор выпаривают досуха, смачивают соляной кислотой, выщелачивают водой и нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают водой, подкисленной соляной кислотой, высушивают и прокалывают.

Иногда разложение навески после прокалывания протекает настолько полно, что выделенный осадок представляет собою в основном кремневую кислоту. Признаком этого служит характер осадка при выпаривании получающегося кислого раствора: отсутствие скрипящих под стеклянной палочкой частиц. В этом случае прокаленный и взвешенный осадок прямо обрабатывают плавиковой и серной кислотами и обычным способом устанавливают содержание кремнезема. Остаток после удаления кислот и прокалывания сплавляют с небольшим количеством соды, сплав растворяют в соляной кислоте и присоединяют к основному раствору. В последнем осаждают обычным способом гидроокиси алюминия и железа (см. схему 1).

Если разложение после прокалывания навески идет неполно и выделившийся осадок не похож на чистую кремневую кислоту, то после выпаривания раствора досуха и отделения нерастворимого остатка он прокаливается и сплавляется с содой по схеме 3. В этих случаях желательно пользоваться уточненной схемой 3. Комбинированный осадок после прокалывания и взвешивания следует обрабатывать плавиковой и серной кислотами.

Схема 5

При большом содержании силикатов в карбонатной породе (40% и более) навеску непосредственно сплавляют с содой и ведут анализ так, как описано для силикатов. Разница заключается лишь в следующем:

1) соды можно брать меньше: достаточно трехкратного по весу количества (если анализируется карбонатизованная глина, то нужно обычное шестикратное количество соды);

2) нежелательно введение в раствор сульфатов, поэтому остаток после обработки выделенного кремнезема плавиковой и серной кислотами сплавляют с небольшим количеством соды и, растворив сплав в соляной кислоте, присоединяют полученный раствор к основному, избегая сплавления с пиросульфатом калия, иногда производимого при анализе силиката.

2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА

Колориметрическое определение кремнезема основано на образовании кремнемолибденовой кислоты, окрашенной в желтый цвет.

Для перевода кремнезема в раствор навеску породы (от 0,2 до 1,0 г в зависимости от предполагаемого содержания SiO_2 в породе) сплавляют в платиновом тигле с десятикратным по весу количеством соды, свободной от кремния. Во всех случаях необходим холостой опыт с целью установления содержания кремния в применяемой соде для последующего внесения поправки.

Сплав переносят в стакан и растворяют в разбавленной (1:9) соляной кислоте, вводимой малыми порциями через носик стакана. После прекращения выделения пузырьков углекислого газа переносят раствор в мерную колбу емкостью 250 мл, омывают стакан и тигель водой и доводят объем раствора до метки колбы.

Следует избегать повышения концентрации кислоты, так как с этим связана неизбежная полимеризация кремневой кислоты и частичный переход ее в колориметрически неопределяемую форму. По этой же причине не следует давать раствору долго стоять до колориметрического определения.

Далее отбирают аликвотную часть раствора (10—25 мл), содержащую 0,01—1 мг SiO_2 . Отобранную пробу помещают в мерную колбочку емкостью 50 мл, куда вводят 4 н. раствор HCl в таком количестве, чтобы концентрация кислоты после добавления реактивов и разбавления отвечала примерно 0,1 н. Затем добавляют 2 мл 10% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, объем раствора доводят водой до 50 мл и раствор хорошо перемешивают.

Полученный раствор после 10-минутного стояния готов для колориметрического определения кремнезема.

При визуальном определении кремнезема в качестве стандартного раствора применяют раствор 0,3 г K_2CrO_4 в 500 мл 0,5% раствора $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, окраска которого близка к окраске кремнемолибденовой кислоты. 1 мл такого запасного раствора соответствует 0,0001 г SiO_2 , и для приготовления стандартного рабочего раствора он разбавляется в мерных колбах в 10 и в 100 раз.

Содержание кремнезема рассчитывают по формуле

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{T_{\text{от}} h_{\text{ст}} 50 \cdot 250 \cdot 100}{h_x V_1 a}$$

где $T_{\text{от}}$ — титр стандартного раствора, г SiO_2 ;
 $h_{\text{ст}}$ — высота столба стандартного раствора, мм;
 h_x — высота столба исследуемого раствора, мм;
 V_1 — объем аликвотной части, мл;
 a — навеска, г.

Визуальное определение кремнезема при содержании его не менее 0,05% можно производить из навески в 1 г. Если содержание кремнезема меньше, то сплав растворяют в возможно малом объеме разбавленной (1:9) соляной кислоты; по разложению сплава раствор переводят в мерную колбу емкостью 100 мл и в нее же вводят реактив (молибдат аммония), после чего доводят раствор до метки водой. Таким образом исключается аликвотная часть. Этот прием позволяет определить содержание кремнезема от 0,01% и выше. Стандартный рабочий раствор получают разбавлением основного раствора в 100 раз, т. е. 1 мл соответствует $1 \cdot 10^{-6}$ г SiO_2 .

Расчет SiO_2 соответственно изменяется

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{T_{\text{от}} h_{\text{ст}} 100 \cdot 100}{h_x a}$$

Если в породе содержание железа значительно, то к раствору после введения молибдата аммония прибавляют 3—5 мл 2,5% раствора NaF , связывающего железо в комплекс, не мешающий определению кремнезема.

Более точно определить кремнезем можно с помощью фотоколориметра (удобен фотоколориметр ФЭК-М). Калибровочный график строят по стандартному раствору кремневой кислоты в координатах: концентрация кремнезема (по абсциссе) — экстинкция (по ординате).

Для построения калибровочного графика пользуются стандартным раствором, приготовленным путем сплавления 0,5 г чистого прокаленного кремнезема с шестикратным по весу количеством соды и растворения сплава в воде. Раствор помещают в мерную колбу емкостью 500 мл и объем его доводят водой до метки. 1 мл такого запасного стандартного раствора заключает $1 \cdot 10^{-3}$ г SiO_2 . Для приготовления стандартных рабочих растворов заданной концентрации отмеренные объемы запасного раствора соответственно разбавляют в мерных колбах. Градуировочная кривая строится в интервале концентраций $3 \cdot 10^{-7}$ — $3 \cdot 10^{-5}$ г SiO_2 на 1 мл. Измерение интенсивности окраски производится с синим светофильтром. Наиболее точные отсчеты отвечают интервалу концентрации от $1 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ г SiO_2 на 1 мл.

Расчет производят по формуле

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{cV_1V_2 100}{V_3a}$$

где c — найденная по калибровочному графику концентрация SiO_2 в колориметрируемом растворе, $г/мл$;

V_1 — общий объем исходного раствора, $мл$;

V_2 — объем колбы, в которую помещена аликвотная часть исходного раствора, $мл$;

V_3 — объем аликвотной части исходного раствора, $мл$;

a — навеска породы, $г$.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ

Выделенный тем или иным путем осадок окислов железа, алюминия и титана сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия и по охлаждению сплав растворяют в воде, подкисленной серной кислотой. Раствор переносят в мерную колбу объемом в 100 $мл$ и разбавляют водой до метки колбы.

Определение железа производят колориметрическим методом из аликвотной части раствора с применением сульфосалициловой кислоты (стр. 347).

Колориметрическое определение железа можно производить и с роданистыми солями (стр. 346).

Определение титана производят из аликвотной части раствора обычным колориметрическим методом (стр. 91).

Содержание окиси алюминия рассчитывают по разности между процентом суммы окислов и суммой процентов окислов железа и титана.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Классический метод определения кальция и магния не отличается от обычно принятого для анализа силикатов. Кальций осаждают в форме оксалата, осадок отфильтровывают, промывают, растворяют в разбавленной серной кислоте и оксалат-ион титруют 0,2 n . раствором KMnO_4 . Окончание определения путем взвешивания прокаленного до окиси кальция осадка не рекомендуется в связи с большой массой осадка и трудностью сохранения его в форме окиси при взвешивании. Метод описан в разделе «Силикаты» (стр. 93).

В фильтрате после отделения кальция осаждается магний в форме фосфата магния-аммония, прокаливается и взвешивается в виде пирофосфата магния (стр. 95).

Известно, что этот метод не строго точен: при осаждении кальция с ним сосаждается небольшое количество магния; с другой стороны, небольшая часть кальция попадает в осадок фосфата магния, особенно при высоком содержании магния. Ошибки в значительной мере взаимно компенсируются и при массовом техниче-

ском анализе карбонатных пород ими можно пренебречь. При повышенных требованиях к точности анализа осадок оксалата кальция пресаждают. Из соединенных фильтратов удаляют соли аммония и шавелевую кислоту выпариванием с царской водкой (при достаточно большом содержании хлорида аммония — с азотной кислотой). По разрушении аммонийных солей раствор выпаривают почти досуха, затем нейтрализуют и осаждают магний двузамещенным фосфатом натрия или аммония.

Осаждение кальция надо начинать в кислом растворе оксалата аммония, приливаемом в горячий раствор, с дальнейшей постепенной нейтрализацией его аммиаком, прибавляемым до появления легкого запаха.

Особенно трудно определять малые количества кальция в магnezитах с высоким содержанием магния. В этих случаях необходимо предварительно выделять кальций в виде сульфата и затем переводить в оксалат. Можно также осадить кальций вместе с магнием в виде фосфата, определить сумму фосфатов и потом выделить кальций в форме сульфата.

Первый путь требует прежде всего удаления солей аммония нагреванием предварительно выпаренного до небольшого объема солянокислого раствора с азотной кислотой в покрытом стеклом стакане.

По окончании разложения (по прекращении выделения пузырьков азота) к раствору прибавляют 10 мл разбавленной (1:1) серной кислоты и раствор выпаривают до выделения паров ее.

По охлаждении раствор разбавляют водой до объема порядка 50 мл, прибавляют равный объем спирта, раствор перемешивают и оставляют стоять ночь. Затем осадок сульфата кальция отфильтровывают, промывают 2—3 раза холодным спиртовым раствором (3 ч. спирта: 2 ч. воды), слегка подкисленным серной кислотой, и осадок растворяют в горячей разбавленной соляной кислоте. Из полученного раствора кальций осаждают оксалатом аммония и по отфильтровании и промывании осадка прокаливают и взвешивают. Фильтрат нагревают до удаления спирта и присоединяют к основному фильтрату, служащему для определения магния.

Второй путь — осаждение магния в виде фосфата без предварительного отделения кальция. Последний попадает при этом в осадок фосфата магния. Пирофосфат магния (+ кальций) по прокаливании и взвешивании растворяется и кальций извлекается в форме сульфата. Этот метод описан в разделе «Силикаты».

Предложено значительное число вариантов объемного определения кальция и магния с целью упрощения анализа. Выше, при изложении методов ускоренного неполного анализа карбонатов, мы привели простейшие методы, основанные на осаждении кальция титрованным раствором оксалата, а магния — раствором сдкого барита с последующим определением избытка осадителя. Ниже мы

приводим метод комплексометрического титрования кальция и магния и метод объемного определения кальция и магния после совместного осаждения обоих элементов.

Определение кальция и магния титрованием трилоном Б¹

Суммарное определение кальция и магния производят титрованием части раствора трилоном Б. В другой части раствора, после отделения кальция в виде оксалата, определяют магний.

Для определения содержания кальция и магния в карбонатных породах [8] навеску 0,5 г растворяют в соляной кислоте и отделяют нерастворимый остаток и сумму гидроокисей железа и алюминия как обычно. Фильтрат и промывные воды от осадка гидроокисей собирают в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют раствор водой до метки колбы и перемешивают.

При определении суммы кальция и магния отбирают из колбы 50 мл раствора, разбавляют водой в два раза, добавляют 10 мл хлоридноаммиачного буферного раствора, 5—8 капель индикатора кислотного хромового темносинего² и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода окраски из красной в синюю.

Для раздельного определения магния 100 мл раствора подкисляют уксусной кислотой до розовой окраски метилового красного, нагревают до кипения и осаждают кальций оксалатом аммония. Осадок оксалата кальция отфильтровывают через 1—2 часа и промывают горячей водой, содержащей небольшое количество оксалата аммония. Фильтрат и промывные воды собирают в коническую колбу емкостью 500 мл, добавляют аммиак (до появления запаха) и 15—20 мл хлоридноаммиачной буферной смеси. Затем добавляют 15—20 капель индикатора и титруют 0,1 н. раствором трилона Б.

При малом содержании магния (если на титрование идет меньше 5 мл раствора трилона) переход окраски из красной в синюю нечеткий. По данным М. М. Сочевановой [8] в этом случае следует добавить к раствору точно отмеренное количество стандартного раствора соли цинка (при этом восстанавливается первоначальная окраска индикатора) и титровать до четкого изменения окраски. Отдельным опытом устанавливают соотношение между растворами трилона Б и цинка.

Определению мешают медь и марганец; устранение их влияния, а также приготовление растворов индикаторов, буферной смеси и трилона Б — см. в разделе «Анализ природных вод».

¹ Принцип метода, сведения о применяемых индикаторах, а также описание метода прямого титрования кальция с индикатором мурексидом — см. раздел «Анализ природных вод».

² Титрование с другими индикаторами — см. стр. 930.

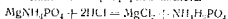
Совместное осаждение оксалата кальция и фосфата магния

Ряд авторов предлагает совместное осаждение оксалата кальция и фосфата или арсената магния, отделение комбинированного осадка фильтрованием и последующее объемное определение связанных с кальцием и магнием анионов. Ниже мы приводим вариант метода, рекомендуемый лабораторией ВИМС [2].

Фильтрат после отделения кремневой кислоты и гидроокисей алюминия и железа выпаривают до объема порядка 200 мл, подкисляют соляной кислотой по метиловому красному и приливают избыток концентрированной соляной кислоты в 2—3 мл. Раствор нагревают до 70—80°, прибавляют к нему 1 г $H_2C_2O_4$, перемешивают до растворения ее, добавляют 4 г Na_2HPO_4 и снова перемешивают до растворения соли. Если выпадает осадок, прибавляют по каплям соляную кислоту до его растворения. Затем к раствору при непрерывном перемешивании прибавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до начала выпадения оксалата кальция. Прерывают прибавление аммиака и несколько минут энергично перемешивают раствор. Затем, непрерывно перемешивая раствор, возобновляют прибавление аммиака по каплям до перехода розовой окраски индикатора в желтую. Перемешивание продолжают в течение 5 мин. и после пожелтения раствора уже не прибавляют аммиак. Далее стакан с раствором помещают на 20—30 мин. на кипящую водяную баню, охлаждают, приливают к раствору 25—30 мл концентрированного раствора аммиака и в течение нескольких минут энергично перемешивают. В течение следующего часа раствор время от времени перемешивают, взмучивая осадок, после чего дают ему стоять ночь. На другой день раствор вновь перемешивают, оставляют на 10—15 мин. и фильтруют через двойной фильтр (белая лента). Осадок возможно полностью переводят на фильтр и 16—18 раз промывают его 2,5% раствором NH_4OH . Промытый таким образом осадок помещают в термостат и высушивают при температуре 60—70°. Температуру высушивания необходимо строго выдерживать, не давая ей выходить из указанных пределов.

Фильтр с осадком помещают в стакан, в котором производилось осаждение (сухой!), прибавляют 25 мл 0,1 н. раствора HCl и хорошо перемешивают, разрывая фильтр стеклянной палочкой. Омыляют стенки стакана водой, разбавляют раствор приблизительно до 200 мл, прибавляют 2—3 капли раствора метилового оранжевого и титруют избыток кислоты 0,1 н. раствором $NaOH$ до желтой окраски.

При действии соляной кислоты на магнийаммонийфосфат образуется гидрид магния и однозамещенная соль фосфорной кислоты



Таким образом, часть кислоты, эквивалентная имеющемуся магнию, расходуется и, зная ее количество, легко рассчитать содержание магния.

Содержание окиси магния рассчитывают по формуле

$$\% \text{MgO} = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) 20,16 \cdot 100}{1000a} = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) 20,16}{10a}$$

где V_1 — объем введенной соляной кислоты, мл;

N_1 — ее нормальность;

V_2 — объем раствора щелочи, израсходованный на обратное титрование избытка кислоты, мл;

N_2 — ее нормальность;

a — навеска, г.

Можно заранее установить соотношение между растворами кислоты и щелочи, оттитровав 25 мл 0,1 н. раствора кислоты раствором щелочи и вычислив число миллилитров кислоты, эквивалентное 1 мл раствора щелочи. Если это число обозначить через A , а титр раствора соляной кислоты выразить в граммах MgO , то расчет упрощается

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

где V_1 — объем введенного раствора кислоты, мл;

V_2 — объем раствора щелочи, затраченный на обратное титрование, мл;

A — объем раствора кислоты, эквивалентный 1 мл раствора щелочи, мл;

T — титр раствора кислоты по окиси магния;

a — навеска, г.

Для определения кальция раствор подкисляют 10 мл H_2SO_4 (1:1) на каждые 100 мл раствора, нагревают до 60—70° и титруют 0,2 н. раствором KMnO_4 до устойчивой розовой окраски.

Содержание окиси кальция рассчитывают по формуле

$$\% \text{CaO} = \frac{VT 100}{a}$$

где V — объем раствора перманганата калия, мл;

T — титр его по окиси кальция;

a — навеска, г.

При совместном осаждении кальция в виде оксалата и магния в виде арсената сначала определяют кальций титрованием раствором перманганата, а затем дометрически определяют арсенат-ион, связанный с магнием. По опыту лаборатории ВИС этот метод имеет преимущество перед методом, изложенным выше при определении магния в доломитах и магнезитах, где фосфатный метод дает несколько завышенные результаты. Описание метода см. в работе П. И. Васильева [2].

Отметим, что осаждение оксалата кальция и фосфата или арсената магния может быть произведено без предварительного отделения гидроксидов железа и алюминия, если в раствор перед нейтрализацией его аммонием ввести 5 мл 20% раствора сульфосалициловой кислоты, связывающей железо и алюминий в комплексы, не мешающие дальнейшему анализу.

В заключение приведем метод определения кальция из отдельной навески без предварительного отделения нерастворимого остатка и гидроксидов алюминия и железа.

Навеску породы 0,3 г помещают в стакан емкостью порядка 300 мл, смачивают водой и разлагают соляной кислотой, приливаемой малыми порциями до прекращения выделения углекислого газа

(стакан должен быть покрыт стеклом). По окончании разложения навески прибавляют избыток соляной кислоты, раствор нагревают, прибавляют 10 мл горячей воды, доводят до кипения и прибавляют 50 мл горячего насыщенного раствора щавелевой кислоты и 50 мл горячего насыщенного раствора оксалата аммония. Затем прибавляют несколько капель раствора метилового оранжевого и при непрерывном перемешивании нейтрализуют раствор концентрированным аммиаком, приливаемым из бюретки до изменения цвета жидкости. По окончании нейтрализации еще несколько минут продолжают перемешивать раствор, охлаждают и дают ему постоять полчаса холодным. Затем быстро отфильтровывают осадок и промывают холодной водой (не более чем 100 мл). Осадок смывают с фильтра в стакан, растворяют в горячей разбавленной серной кислоте и промывают ею фильтр. Далее титруют щавелевую кислоту как обычно. Гидроокиси железа, алюминия и титана не выпадают, будучи связанными в комплексы щавелевой кислотой.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВОДЫ И ПОТЕРИ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Гигроскопическую воду определяют высушиванием навески порошка породы в бюксе или в тигле до постоянного веса при 105°. Если определение ведется в тигле, та же навеска может служить для определения потери при прокаливании.

Потерю при прокаливании определяют прокаливанием навески при как можно более высокой температуре (не ниже 850—900°) до постоянного веса. Прокаливание надо начинать при невысокой температуре и увеличивать ее постепенно, во избежание потери вследствие бурного выделения углекислого газа, особенно для пород с высоким содержанием магния, карбонат которого диссоциирует при невысокой температуре.

Следует иметь в виду, что в величину потери при прокаливании входит не только двуокись углерода — главная ее составная часть при анализе карбонатных пород, — но и вода (которая может входить в состав силикатов и водных окислов, если они имелись в породе) и органические остатки, часто встречающиеся в карбонатных породах. Сера пирита, окисляясь, частично связывается с окисью кальция, частично теряется и входит в величину потери при прокаливании. Железо, связанное в пирите с серой, и закисное железо карбонатов и силикатов окислится до окисного. Таким образом, расшифровка слагаемых потерь от прокаливании не всегда проста. Пример расшифровки — см. стр. 172.

Определение двуокиси углерода редко производят весовым методом, описанным в разделе «Силикаты». Обычно ограничиваются величиной потери при прокаливании, считая ее близкой к величине содержания двуокиси углерода. На стр. 150 описан объемный

метод определения двуокиси углерода, дающий вполне удовлетворительные результаты.

Рекомендуют определять двуокись углерода путем установления убыли в весе «кальциметра» до и после реакции между навеской породы и навеской соляной кислоты. Мы не описываем этого метода, так как он не точен и не имеет преимуществ по сравнению с объемным методом.

6. СКОРОСТНОЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ВЕСОВОЙ УСТАНОВКИ

В лаборатории ВСЕГЕИ сконструирована специальная термическая установка, позволяющая производить фазовый анализ пород, заключающих карбонаты и водосодержащие минералы.

При нагревании такого рода пород наблюдается потеря веса вследствие дегидратации или декарбонатизации. Реакции эти происходят при строго определенных и характерных для каждого минерала температурах.

С помощью термовесовой установки возможно в процессе нагревания малого количества вещества одновременно и непрерывно производить отсчеты температуры, времени и изменения веса; по отсчетам потери веса и изменения температуры можно определить качественный состав пробы. Если исследуемое вещество мономинерально или состоит из смеси нескольких минералов, диссоциирующих при различных температурах (например кальцит, доломит, магнезит), можно установить и их количественное соотношение.

Основными частями установки являются торзионные весы, электрическая вертикальная трубчатая печь с реостатом и пирометр для измерения температуры. К весам на тонкой платиновой или нихромовой нити подвешена чашечка, которую вместе с навеской опускают в печь.

Анализ с помощью термовесовой установки может быть выполнен из навесок 0,02—0,20 г в течение 30—40 мин. с точностью порядка 0,5%. Установка может быть использована и в полевых условиях. Подробное описание термовесовой установки и работы с ней, а также сведения справочного характера о составе и свойствах ряда карбонатов приведены в работе В. П. Ивановой и Ф. Я. Биндиль [6].

VI. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящем разделе описываются методы определения компонентов, не входящих в круг обычно определяемых при техническом анализе карбоната. В большинстве случаев применяемые методы не отличаются от тех, которыми пользуются при анализе силикатов и руд, поэтому ограничимся лишь теми специфическими особенностями, какие вносит в соответствующую методику природа анализируемого материала.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА

Закисное железо нередко встречается в карбонатах в форме примеси сидерита (FeCO_3) или в качестве компонента железистых силикатов.

Разложение навески раствором серной кислоты неудобно вследствие малой растворимости сульфата кальция. Поэтому навеску разлагают соляной кислотой в колбе с газопроводной и газоотводной трубками в токе углекислого газа. По охлаждении железо титруют раствором бихромата калия с дифениламино в качестве индикатора (стр. 312).

При таком методе титруется лишь та часть железа, которая переходит в солянокислый раствор. Для определения общего содержания закисного железа следует отфильтровать не растворимый в соляной кислоте остаток, перенести его в платиновую колбу или чашку для разложения и определить в нем закисное железо так, как принято для силикатов.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА

Марганец может присутствовать в виде карбоната, в виде безводных или гидратированных окислов или входить в состав силикатов.

Для определения марганца навеску 1—2 г прокаливают для сожжения органических примесей, переносят в стакан, смачивают водой и разлагают азотной кислотой с добавлением перекиси водорода (для восстановления двуокиси марганца, если она присутствует). Раствор нагревают, разбавляют водой и отфильтровывают нерастворимый остаток. В фильтрате марганец определяют колориметрическим методом (стр. 368).

Если содержание марганца высоко, то при полном анализе следует прокаленную навеску разлагать азотной кислотой с перекисью водорода, а после отделения нерастворимого остатка выделить марганец, окисляя его в кислом растворе сильными окислителями (стр. 375).

Если содержание марганца в породе меньше 0,25%, то отделять его нет необходимости. Достаточно определить общее его содержание колориметрическим методом из отдельной навески и определить также колориметрически марганец, попавший в осадок пиррофосфата магния (стр. 122). Разницу между общим содержанием марганца и марганцем, увлеченным осадком пиррофосфата, считают за марганец (рассчитанный в виде MnO), соосажденный гидроокисью алюминия, и вычитают из содержания окиси алюминия.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ

Сера может входить в состав породы в форме сульфатов, сульфидов и может быть связана с органическим веществом. Следует

различать определение общего содержания серы, серы сульфатов и серы сульфидов.

Общее содержание серы. Общее содержание серы может быть установлено двумя методами: методом окислительного кислотного разложения и методом щелочной окислительной плавки.

Кислотный метод. Навеску 1—2 г помещают в фарфоровую чашку, смачивают водой и разлагают азотной кислотой (покрыв чашку стеклом). По окончании разложения прибавляют немного концентрированной азотной кислоты и 10 мл концентрированной соляной кислоты; раствор нагревают под стеклом. По окончании выделения хлора стекло снимают и омывают, раствор выпаривают досуха; сухой остаток смачивают соляной кислотой и повторно выпаривают досуха. Слева смачивают остаток соляной кислотой, выщелачивают соли горячей водой, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его водой. Раствор разбавляют водой до объема 200—250 мл, нагревают и осаждают сульфат-ион горячим раствором хлорида бария. Осадок сульфата бария отфильтровывают, промывают, прокаливают. Вес его пересчитывают на серу и сопровождают результат отметкой «S общая».

Метод плавки. Навеску 1,5—2 г смешивают с 2 г чистой прокаленной соды, не содержащей серы (испытать!), и несколькими кристалликами калиевой селитры. Смесь нагревают в течение 1/2 часа на сильной горелке; полного сплавления при этом не происходит, но оно и не требуется. Сплав (спек) переносят в чашку и растворяют в соляной кислоте, выпаривают раствор досуха, смачивают остаток соляной кислотой, выщелачивают его водой, отфильтровывают выделившуюся кремниевую кислоту и в фильтрате осаждают, как обычно, сульфат-ион раствором хлорида бария.

Определение сульфатной серы. Навеску 2—5 г, в зависимости от ожидаемого содержания сульфатов, разлагают в стакане разбавленной (1:5) соляной кислотой, прибавляют по окончании разложения избыток кислоты, нагревают, разбавляют водой и фильтруют горячий раствор, промывая осадок горячей водой, подкисленной соляной кислотой. В растворе нейтрализуют большую часть кислоты содой, приводят его к кислотности, отвечающей 1 мл конц. HCl на 100 мл раствора, и осаждают сульфат бария. Рассчитывают процент трехокиси серы.

Определение сульфидной серы. Содержание сульфидной серы вычисляют по разности между общим содержанием серы и содержанием сульфатной серы (перечисленной на элементарную серу).

Сульфидная сера в карбонатных породах принадлежит преимущественно пириту (FeS_2), не растворяющемуся в соляной кислоте без окислителя. Реже встречаются другие сульфиды, разлагаемые соляной кислотой с выделением сероводорода. Входящую в их состав серу легко определить водометрически, разлагая навеску соляной кислотой в реакционной колбе в токе углекислого газа и

пропуская смесь сероводорода и углекислого газа через приемник с определенным объемом титрованного раствора йода (стр. 185).

Если общее содержание серы более 0,3%, то необходимо внести поправку в величину потери при прокаливании, для чего определить содержание сульфатной серы в остатке после прокаливания. Определение производят так же, как описано выше для определения сульфатной серы; результаты выражают в процентах к исходной навеске (а не к весу остатка после прокаливания).

Приведем расчет анализа. Пусть наблюдаемая величина потери при прокаливании составляет $p\%$, общее содержание серы в навеске — $a\%$, сульфатной серы в навеске — $b\%$ (в пересчете на серу), сульфатной серы в остатке после прокаливания — $c\%$ (в пересчете на серу). Пусть при этом сульфидная сера — $(a-b)\%$ — представлена пиритом FeS_2 (что обычно и имеет место). Тогда исправленная величина потери при прокаливании p' выразится величиной

$$p' = p - (b - c) 2,5 - (a - b) + \frac{48}{128} (a - b)$$

Такая исправленная величина потери при прокаливании будет отвечать сумме процентов ($CO_2 + H_2O +$ органические вещества) без серы, с учетом оставшейся ее части и с учетом окисления железа пирита кислородом воздуха. В результаты анализа вводятся цифры серы сульфидной и серы сульфатной (умноженной на 2,5 для перевода серы в трехокись серы) и цифра исправленной потери при прокаливании. Из суммы анализа (под чертой) вычитается кислород, эквивалентный сере ($48/128$ от процента сульфидной серы), если железо включено в таблицу результатов анализа в форме Fe_2O_3 .

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА

Определение фосфора производят колориметрическим путем. Навеску 0,5—1 г прокаливают для удаления органических соединений и разлагают азотной кислотой. Полученный раствор выпаривают досуха, остаток нагревают с небольшим количеством азотной кислоты, выщелачивают водой и отфильтровывают нерастворимый остаток. Дальнейшее определение производят так, как описано на стр. 126.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЧИХ КОМПОНЕНТОВ

Щелочные металлы могут входить в состав карбонатной породы или в форме силикатов или, относительно редко, в форме растворимых в воде солей.

Определение щелочных металлов, связанных с силикатами, производят методом спекания навески с карбонатом кальция и хлоридом аммония так, как это принято для силикатов, с той разницей, что берется большая навеска (1—1,5 г). Карбоната кальция берут 3 г, а хлорида аммония — 0,75 г. Дальнейший анализ ведут общепринятым методом (стр. 102).

Определение водорастворимых солей — см. стр. 173 (фазовый анализ); определение окиси стронция и бария — см. «Силикаты» (стр. 132).

Органические вещества часто входят в состав карбонатной породы; в зависимости от степени обогащенности углеродом они при

обработке навески соляной кислотой или остаются в большей своей части в нерастворимом остатке или в значительной мере переходят в раствор, сообщая ему соответственную окраску (желтоватую, бурую). Если органические остатки устойчивы по отношению к соляной кислоте, то можно, отфильтровав нерастворимый остаток через тигель Гуча, заряженный асбестом и предварительно прокаленный, и, промыв осадок, определить углерод методом сжигания осадка, поместив его вместе с асбестом в лодочку и нагрев последнюю в трубчатой печи; выделяющаяся двуокись углерода улавливается при этом взвешенными трубками с натронной известью или аскаритом. Сжигание ведется в токе сухого воздуха, устанавливаются трубки для высушивания образующейся двуокиси углерода (см. «Прямое определение воды»).

VII. ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Фазовый анализ производят лишь в случаях сложного состава пород при необходимости уточнения ее минерального состава. Типичным примером материала, требующего выполнения фазового анализа, являются соленосные гипсово-карбонатно-глинистые породы, вмещающие соляные пласты или залегающие над и под ними, гипсоносные известняки, сопутствующие месторождениям серы, и т. д.

Фазовый анализ такого рода пород основан на последовательно производимых операциях избирательного растворения групп минеральных компонентов породы и анализа полученных «вытяжек» и не растворимого в примененных растворителях остатка.

Последовательно применяемыми растворителями являются вода и разбавленный раствор кислоты.

Обработку водой производят путем нагревания навески 5—10 г с 100—150 мл свежeproкипяченной воды при частом перемешивании в течение 1/2 часа. Горячий раствор фильтруют, остаток промывают водой и раствор собирают в мерную колбу емкостью 250—300 мл. По охлаждении раствор разбавляют водой до метки колбы.

Если раствор очень плохо фильтруется, можно ввести в него 1—2 мл 1% раствора желатины, что иногда облегчает фильтрацию.

Из aliquотных частей полученного раствора определяют хлор-ион, сульфат-ион, кальций, магний, иногда (при наличии к тому оснований) калий. Определение производят методами, изложенными в разделах, посвященных анализу солей в вод.

Обработка кислотой ставит целью перевести в раствор карбонаты, фосфаты, гипс (частью растворяющийся и в воде), минералы-окислы железа и т. д. и по возможности не затронуть при этом силикатов. В зависимости от характера породы (степени доломитизации, наличия окислов железа и т. д.) применяют обработку 5% раствором CH_3COOH или 2,5% (по весу) HCl . Продолжительность нагревания и температуру выбирают в зависимости от степени легкости разложения породы. Остаток после одной вытяжки смывается с фильтра в стакан и тоже разлагается. По окончании разложения (обычно 1—2 часа при 50—60°) нерастворимый остаток отфильтровывают через взвешенный сухой фильтр и промывают водой, раствор собирают в мерную колбу, из aliquотных частей его определяют сульфат-ион, фосфат-ион, кальций, магний, железо, алю-

миний, кремневую кислоту. Фильтр с нерастворимым остатком взвешивают после высушивания в термостате. Высушенный нерастворимый остаток переносят в бюкс, и он служит для дальнейшего анализа, производимого по методике, принятой для силикатов.

Из остальных навесок исходной породы определяют двуокись углерода, гидроскопическую воду, потерю при прокаливании, закись железа, сульфидную серу.

Результаты анализа выражают в форме табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Форма для выражения результатов анализа

% к навеске породы		Состав нерастворимого остатка (% к навеске высушенного нерастворимого остатка)	
Водная вытяжка	{	K	SiO ₂
		Na	TiO ₂
		Ca	Al ₂ O ₃
		Mg	Fe ₂ O ₃
		Cl	MnO
Кислотная вытяжка	{	SO ₄	CaO
		SiO ₂	MgO
		Al ₂ O ₃	K ₂ O
		Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
		FeO	П. п.
		CaO	Сумма
		MgO	Вероятный минералогический состав, %
		SO ₃	NaCl
		CO ₂	Другие водорастворимые соли (в зависимости от данных анализа водной вытяжки)
		P ₂ O ₅	CaSO ₄ ¹
Высушенный не- растворимый остаток	CaCO ₃		
Сульфидная сера	MgCO ₃		
Железо пирита	FeCO ₃ ²		
Сумма	MgO		
	FeS ₂		
	Fe ₂ O ₃		
	Силикаты и кварц		
	Сумма		

¹ Для расчета CaSO₄ суммируют CaSO₄, перешедший в водную вытяжку и в кислотную. Если минералогически установлено, что CaSO₄ представлен гипсом, то вычисляют процент CaSO₄ · 2H₂O.

² FeCO₃ устанавливают, если найдено FeO и вместе с тем CO₂ найдено больше, чем его связывают CaO и MgO. Это условный расчет, так как CaO и MgO могут частично принадлежать к силикатам. MgO вычисляют в случае, если CO₂ нехватает для связывания CaO и MgO в карбонаты. Условно принимают, что эта избыточная MgO принадлежит разлагаемым силикатам или высвободена в результате ионообменных процессов в кислотную вытяжку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев А. И., Гендель А. Т. Зав. лаб., II, 12 (1933).
 2. Васильев П. И. Ускоренный анализ карбонатных пород. Гостгеоллиздат, 1951.
 3. Виноградов А. В. Зав. лаб., VII, 179 (1938).
 4. Вуксолов П. Зав. лаб., VIII, 494 (1939).
 5. Григорьев П. Н. Зав. лаб., VI, 238 (1937).
 6. Иванова В. П., Биндуль Ф. Я. Информационный сборник ВСЕГЕИ, № 1, 132 (1955).
 7. Иллиминская В. Т. Цемент, № 3, 33 (1939).
 8. Сочеванова М. М. Зав. лаб., № 5, 530 (1955).
 9. Сходцев С. И., Благовещенская В. И. Зав. лаб., VI, 1484 (1937).
 10. Тапанаев Н. В. Зав. лаб., № 9, 1131 (1948).
 11. Фрезе Н. А. Зав. лаб., VI, 756 (1937).
-

СЕРА

I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Сера принадлежит к широко распространенным в земной коре элементам. Известно большое число минералов-сульфидов, простых и сложных по составу. К числу наиболее распространенных из них относятся *пирит* и *марказит* FeS_2 , *пирротин* Fe_9S_{10} , *халькопирит* CuFeS_2 , *цинковая обманка (сфалерит)* ZnS , *галенит* PbS и т. д.

С аналитической точки зрения представляет интерес отношение минералов-сульфидов к соляной кислоте; одни из них разлагаются соляной кислотой с выделением сероводорода, на другие соляная кислота почти не действует (халькопирит, пирит, халькозин Cu_2S и др.). Сульфиды легко окисляются в ходе анализа даже такими слабыми окислителями, как окисные соли железа. Следует учитывать возможность окисления порошков сульфидных пород кислородом воздуха при хранении.

К окисленной зоне сульфидных месторождений приурочены минералы-сульфаты — средние и основные сульфаты ряда металлов.

Широко распространены сульфаты щелочноземельных металлов: гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрит CaSO_4 и барит BaSO_4 . Растворимые в воде сульфаты магния и натрия образуют нередко крупные скопления, генетически связанные с морской водой.

Самородная сера встречается в самых верхних слоях земной коры и на ее поверхности иногда в значительных скоплениях. Она образуется вулканическим путем или же в результате разложения сульфидов или сульфатов и окисления сероводорода. Редко встречается химически чистая сера; обычно она загрязнена посторонними механическими примесями: глинистым или органическим веществом, капельками нефти, газами и проч.; изредка содержит селен.

II. ОБЗОР МЕТОДОВ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ

При определении серы в минеральном сырье аналитик может встретиться со следующими заданиями: 1) определением общего (валового) содержания серы; 2) определением содержания сульфатной серы; 3) определением содержания сульфидной серы; 4) определением содержания самородной (элементарной) серы.

Большая часть методов определения общего содержания серы основана на окислении всей серы и переводе ее в растворимые сульфаты с последующим осаждением сульфат-иона хлоридом бария и взвешиванием сульфата бария. Экспрессные методы определения серы окислением до SO_2 или восстановлением до H_2S нами не приводятся; описание их имеется в ряде руководств [22, 34, 1].

Для определения содержания серы растворимых сульфатов навеску обрабатывают соляной кислотой в отсутствие окислителя. Содержание сульфидной серы обычно вычисляют по разности между общим содержанием серы и содержанием сульфатной серы. Серу сульфидов, разлагаемых соляной кислотой, можно определить и прямым путем, улавливая выделяющийся сероводород.

Элементарную (самородную) серу экстрагируют органическими растворителями (чаще всего сероуглеродом). Более скорым является объемный метод определения элементарной серы, основанный на определении количества тиосульфата, образующегося при взаимодействии серы с сульфитом натрия.

Необходимо во всех случаях определения серы ставить холостой опыт, так как применяемые реактивы могут быть загрязнены сульфатами.

При определении сульфидной серы не рекомендуется тонко растирать пробу и долго держать ее в растертом виде, так как возможно окисление сульфидной серы в сульфатную. При определении общего содержания серы сплавлением или спеканием необходимо тонкое растирание, что достигается растиранием навески вместе с плавленем.

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ

При определении общего содержания серы для разложения навески породы и окисления сульфидной серы применяют щелочное сплавление, спекание или кислотное разложение.

Сплавление навески руды или горной породы производят с содой и селитрой или с содой и перекисью натрия. Методы сплавления считаются универсальными методами перевода серы в раствор; при этом сульфидная сера окисляется и переходит в растворимый в воде сульфат натрия.

Для сульфидных руд лучше применять *спекание* навески руды с содой и перманганатом калия (1 : 1) или с содой и окисью цинка или окисью магния (1 : 4). При спекании с содой и перманганатом калия окисление сульфида в сульфат идет за счет кислорода перманганата, а при спекании с содой и окисью цинка — за счет кислорода воздуха. При выщелачивании в водную вытяжку переходит сульфат натрия.

Метод спекания удобен и ценен тем, что позволяет определять серу без выделения кремневой кислоты, так как последняя при выщелачивании спека водой остается на фильтре. Метод дает

достаточно точные результаты, однако при высоком содержании в руде сульфата бария можно ожидать неполного извлечения сульфат-иона при однократном спекании. Метод спекания является незаменимым методом для определения общего содержания серы в сульфидных свинцовых рудах и рудах с большим количеством кремневой кислоты. Весь свинец при выщелачивании спека водой остается на фильтре в виде карбоната свинца, а кремневая кислота — в виде силиката цинка, магния или марганца.

Ход анализа в присутствии вольфрама, хрома, фтора и других мешающих элементов описан на стр. 182.

При кислотном разложении применяют азотную кислоту или смесь азотной и соляной кислот с добавкой хлората калия, нитрата брома.

Для уменьшения загрязнения осадков сульфата бария солями щелочных металлов осаждение производят из горячих, сильно разбавленных растворов; перед фильтрованием осадки оставляются на 12—24 часа.

В отсутствие щелочных металлов можно осаждают сульфат бария из горячих, более концентрированных растворов; раствор с осадком кипятят минут 20 и оставляют на несколько часов.

Для получения более крупнозернистого осадка сульфата бария рекомендуется перед осаждением его прибавлять пикриновую кислоту (10—15 мл насыщенного водного раствора).

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ СПЛАВЛЕНИЕМ И СПЕКАНИЕМ

Сплавление с карбонатами щелочных металлов в присутствии окислителей

При сплавлении сульфидная сера окисляется, а нерастворимые сульфаты переходят в растворимые. Метод может быть применен для объектов, содержащих серу в различных формах.

Силикатные породы сплавляют в платиновых тиглях с 5—6 ч. карбоната калия-натрия или соды и с 0,1—1 ч. KNO_3 в зависимости от количества сульфидов. Руды сплавляют в железных или никелевых тиглях, увеличивая несколько количество нитрата калия за счет соды.

Если для сплавления пользуются платиновыми тиглями, то для предохранения их от действия селитры сначала сплавляют в них около грамма карбоната калия-натрия, разливают сплав тонким слоем по стенкам тигля и охлаждают; этот тонкий покров несколько предохраняет тигель от действия селитры. Затем вносят массу, смешанную с плавнем, и сплавляют.

Вместо смеси соды с селитрой можно применять смесь 1 ч. Na_2CO_3 и 0,1 ч. KClO_3 [4].

Ход анализа. Навеску 0,5—1 г (в зависимости от содержания серы) помещают в платиновый тигель, смешивают с шестикратным

количеством смеси, состоящей из 0,1—1 ч. KNO_3 и 5 ч. карбоната калия-натрия, и сверху присыпают тонким слоем смеси. Тигель закрывают крышкой; при сплавлении на горелке тигель помещают в отверстие асбестового картона для защиты от газов пламени, содержащих серу, и нагревают, постепенно повышая температуру. Сплавляют 15—20 мин.; при этом сера окисляется и образует растворимый в воде сульфат натрия.

Окончание сплавления определяют по прекращению выделения углекислого газа. Захватив щипцами с платиновыми наконечниками край тигля, осторожным вращательным движением распределяют расплав тонким слоем по стенкам тигля и ставят тигель на массивную толстую стальную плиту для охлаждения. При этом сплав растрескивается и легко отстает от стенок тигля. Сплав выщелачивают горячей водой, остаток кипятят с 2% раствором Na_2CO_3 , отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его 1% раствором Na_2CO_3 . Фильтрат подкисляют соляной кислотой; если выпадает кремневая кислота, то раствор выпаривают в фарфоровой чашке досуха, остаток смачивают 3—4 мл HCl (1:1), растворяют в горячей воде, фильтруют и промывают горячей водой. Фильтрат разбавляют водой до объема 300—400 мл и прибавляют столько соляной кислоты, чтобы ее концентрация достигала 0,5% (по объему). Затем подкисленный раствор подогревают до кипения и быстро, в один прием, вливают горячий 5% раствор BaCl_2 , кипятят 15—20 мин. и оставляют на несколько часов в теплом месте. На следующий день фильтруют через плотный фильтр и промывают осадок до отрицательной реакции на хлор-ион.

Осадок с фильтром помещают во взвешенный фарфоровый тигель, сушат, озоляют и прокалывают при температуре 700—800°.

Переводный множитель сульфата бария на серу — 0,1373.

Сплавление руд в железных или никелевых тиглях с карбонатом калия-натрия и селитрой или сплавление с содой и перекисью натрия производят сначала на слабом пламени горелки, а затем пламя увеличивают и нагревают еще 10—15 мин. до спокойного плавления. Сплав охлаждают, выщелачивают горячей водой. Если раствор окрашен соединениями марганца, то прибавляют несколько капель спирта для восстановления высших соединений марганца, кипятят и далее поступают как указано выше.

Спекание с содой и перманганатом калия

Ход анализа. Навеску тонкорастертой руды 0,5—1 г смешивают в железном или фарфоровом тигле с 3—4 г смеси Na_2CO_3 и KMnO_4 (1:1), сверху присыпают еще некоторое количество указанной смеси, закрывают тигель крышкой и вставляют в холодный муфель. Муфель включают и медленно нагревают, доводят до температуры 700—800° и выдерживают при этой температуре 30—40 мин. Затем тигель охлаждают и выщелачивают спек горячей

водой. Фильтрат подкисляют соляной кислотой и дальнейшее определение производят как указано при описании определения серы сплавлением (стр. 178).

Спекание с содой и окисью цинка или магния

Ход анализа. Навеску тонкорастертой руды 0,5—1 г смешивают в фарфоровом тигле с 3—5 г смеси, состоящей из 1 ч. безводной Na_2CO_3 и 4 ч. ZnO . Шихту сверху покрывают слоем указанной смеси, открытый тигель вставляют в холодный муфель, медленно поднимают температуру муфеля до 700—800° и держат тигель 1—1½ часа при данной температуре для полного окисления серы; далее поступают как указано на стр. 179.

2 РАЗЛОЖЕНИЕ КИСЛОТАМИ

При определении общего содержания серы кислотным разложением применяют царскую водку (3 ч. HCl и 1 ч. HNO_3) или так называемую обратную царскую водку (3 ч. HNO_3 и 1 ч. HCl). При высоком содержании сульфидов в руде лучше вначале не применять соляной кислоты, так как при этом реакция протекает очень бурно, сера частично не успевает окислиться до сульфата и может выпасть в виде элементарной серы, которую уже трудно будет в дальнейшем окислить. В лаборатории ВСЕГЕИ пользуются азотной кислотой с хлоратом калия, бромом или иодом. Соляную кислоту прибавляют только под конец. При этом методе окисления сульфидная сера переходит полностью в сульфатную без выделения элементарной серы.

Как показал опыт, при высоком содержании серы необходимо перед осаждением сульфат-иона хлоридом бария выделить гидроокиси железа и других металлов аммиаком, иначе результаты для серы будут занижены. Если содержание серы невелико, то в предварительном выделении гидроокисей нет необходимости.

Метод разложения кислотами неприменим для руд, содержащих барий, так как сульфат бария остается с нерастворимым остатком. В этих случаях применяют методы сплавления или спекания; если руда разложена кислотами, можно осторожно озолить нерастворимый остаток, сплавить его и выделить добавочную серу.

Разложение азотной кислотой с хлоратом калия

Ход анализа. Навеску руды 0,3—2 г помещают в стакан или лучше в коническую колбу, прикрывают сверху воронкой, смачивают водой, прибавляют 0,5—1 г KClO_3 и небольшими порциями приливают азотную кислоту так, чтобы смесь не разогрелась. В случае разогревания ее охлаждают холодной водой или снегом. Полученную смесь оставляют на ночь в холодном месте. На другой

день ее нагревают сначала на теплой плитке, чтобы реакция не шла бурно. Если по окончании разложения в нерастворимом остатке будут замечены черные включения, прибавляют небольшими порциями концентрированную соляную кислоту. После полного разложения сульфидов снимают воронку с колбы и раствор выпаривают досуха на водяной бане или плитке. Сухую массу смачивают 5—7 мл конц. HCl и вновь упаривают досуха; остаток опять смачивают 2—3 мл конц. HCl, дают некоторое время постоять на теплой плитке, прибавляют 100 мл горячей воды и кипятят до полного растворения солей. Если содержание серы велико, то не отфильтровывая нерастворимого остатка, прибавляют к горячему раствору аммиак для осаждения гидроксидов металлов. После отстаивания на водяной бане в течение 10—15 мин. раствор фильтруют и осадок промывают горячей водой, содержащей аммиак. Осадок гидроксидов растворяют в нескольких миллилитрах соляной кислоты и вновь осаждают аммиаком. Фильтраты объединяют, нейтрализуют соляной кислотой по метиловому оранжевому и прибавляют по 0,5 мл HCl на каждые 100 мл раствора. Раствор, имеющий объем 300—400 мл, нагревают до кипения и при помешивании прибавляют в один прием горячий 3—5% раствор BaCl₂.

Раствор некоторое время кипятят, а затем дают отстояться в течение нескольких часов на теплом месте. Осадок сульфата бария отфильтровывают на следующий день и промывают горячей водой до отрицательной реакции на хлор.

Фильтр с осадком сульфата бария помещают во взвешенный фарфоровый тигель, подсушивают, осторожно озоляют, несильно прокаливают и после охлаждения взвешивают.

Переводный множитель на серу — 0,1373.

В присутствии бария часть серы остается в нерастворимом остатке в виде сульфата бария. Для определения общей серы нерастворимый остаток отфильтровывают, осторожно озоляют и сплавляют с содой. Сплав выплавляют горячей водой и фильтруют. Фильтрат подкисляют соляной кислотой; если выпадает кремневая кислота, то раствор выпаривают досуха для ее выделения. Сухую массу смачивают соляной кислотой, прибавляют горячую воду до полного растворения солей, фильтруют, промывают кремневую кислоту горячей водой и осаждают в фильтрате сульфат-ион хлоридом бария.

Разложение царской водкой

Ход анализа. Навеску руды 0,5—2 г, в зависимости от ожидаемого содержания серы, помещают в стакан или в фарфоровую чашку, смачивают водой, накрывают часовым стеклом, прибавляют бромную воду и осторожно заливают царской водкой из расчета 10—15 мл на 1 г навески. Оставляют на холоду до прекращения реакции, а затем нагревают (сначала осторожно) до полного разложения руды.

По окончании разложения омывают стекло водой и выпаривают раствор досуха. Если выпаривание ведется не на водяной бане, то прибавляют перед выпариванием немного хлорида натрия или соды во избежание потери части серной кислоты от перегревания. Сухой остаток смачивают 5—10 мл конц. HCl и, дав постоять 5—10 мин., снова выпаривают досуха. Сухую массу смачивают 3—4 мл HCl (1:1), оставляют стоять некоторое время, затем приливают 100—150 мл горячей воды и кипятят для полного растворения солей. Если содержание серы невелико, то нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. Фильтрат, подогретый до кипения и имеющий объем не менее 300—400 мл, готов для осаждения сульфат-иона хлоридом бария.

При высоком содержании серы лучше пользоваться методом разложения навески азотной кислотой с хлоратом калия.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ В ПРИСУТСТВИИ МЕШАЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ

Определение серы в присутствии хрома [3]

При осаждении сульфат-иона трехвалентный хром не только осаждается вместе с сульфатом бария, но и препятствует осаждению сульфата, образуя комплексные хромосульфатные ионы. Для того чтобы осаждение сульфат-иона сделать полным, хром связывают в хромацетатный комплекс или осаждают его пиридином.

При определении серы в хромсодержащих рудах пробу сплавляют с содой и селитрой или спекают с содой и окисью цинка (1:4). При выщелачивании сплава водой в водную вытяжку переходит сульфат-ион и хромат. Щелочной раствор подкисляют соляной кислотой, упаривают досуха, отделяют кремневую кислоту и кислый фильтрат нейтрализуют содой до слабокислой реакции. Вместо сплавления выгоднее применять спекание с содой и окисью цинка. При выщелачивании спека кремневая кислота остается на фильтре вместе с нерастворимым остатком и отпадает необходимость в ее выделении выпариванием.

Полученный тем или иным путем щелочной фильтрат подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции и перед осаждением сульфат-иона восстанавливают хромат и переводят хром в ацетатный комплекс или же осаждают хром пиридином.

Восстановление хрома в уксуснокислом растворе и осаждение сульфат-иона ацетатом бария. Полученный слабокислый раствор кипятят с 20—30 мл ледяной уксусной кислоты и 20—30 мл формалина в течение 20 мин. до полного восстановления хромата (до появления зеленого окрашивания). Раствор разбавляют до 350—400 мл горячей водой, нагревают до кипения и осаждают сульфат-

нон горячим 1% раствором $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$, прибавляя его около 5 мл небольшими порциями при помешивании. Кипятят некоторое время, затем переносят на теплое место и дают отстояться. Осадок фильтруют на другой день и промывают горячей водой, подкисленной уксусной кислотой. Осадок помещают во взвешенный фарфоровый тигель, осторожно озоляют, прокаливают и взвешивают.

Выделение хрома пиридином и осаждение сульфат-иона хлоридом бария. Пиридин количественно осаждает хром из растворов в виде плотных осадков гидроокиси хрома.

К слабокислому раствору прибавляют 3 мл HCl и 30 мл формалина и упаривают досуха. Сухой остаток смачивают 2—3 каплями HCl и 100 мл горячей воды. Нагревают до кипения и осаждают хром 20% раствором пиридина, сначала прибавляя его по каплям до полного осаждения, а затем, сверх этого, прибавляют еще 10—15 мл. Осадку дают осесть, затем фильтруют и промывают горячей водой с несколькими каплями пиридина. Осадок растворяют в разбавленной соляной кислоте, нейтрализуют раствор содой, разбавляют водой до 100 мл и переосаждают хром пиридином. Объединенные фильтраты упаривают до удаления пиридина, подкисляют соляной кислотой из расчета 0,5 мл на каждые 100 мл раствора и осаждают из горячего раствора сульфат-ион 3—5% раствором BaCl_2 .

Определение серы в присутствии вольфрама

При спекании или сплавлении руд, содержащих вольфрам, весь вольфрам переходит в водную вытяжку в виде вольфрамата натрия. Водную вытяжку подкисляют соляной кислотой и выпаривают для выделения вольфрамовой и кремневой кислот. К фильтрату или прибавляют соль трехвалентного железа и аммиаком осаждают остатки вольфрама вместе с гидратом окиси железа, или вносят лимонную кислоту для удержания вольфрама в растворе. Сульфат-ион осаждают 3—5% раствором BaCl_2 .

Определение серы в присутствии фтора

При определении сульфат-иона в присутствии фтора к водной вытяжке после выщелачивания сплава прибавляют 0,5—1 г H_3BO_3 , после этого в слабосолянокислой среде (стр. 179) осаждают сульфат 3—5% раствором BaCl_2 .

Определение серы в рудах с высоким содержанием олова

При определении серы в оловянных рудах следует разлагать руду кислотной обработкой, чтобы не переводить в раствор касситерита, так как соли олова легко гидролизуются.

Серу в присутствии сурьмы, висмута и других легкогидролизующихся элементов определяют спеканием с содой и окисью цинка.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТНОЙ СЕРЫ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТНОЙ СЕРЫ В НЕРАСТВОРИМЫХ СУЛЬФАТАХ — БАРИТЕ, АЛУНИТЕ И ДР.

Ход анализа. Навеску 0,3—2 г тщательно перемешивают в платиновом тигле с 5—6-кратным количеством соды или карбоната калия-натрия и осторожно сплавляют. Сплав выщелачивают горячей водой, нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой, к которой прибавлено немного соды. Фильтрат нейтрализуют соляной кислотой, прибавляют 0,5 мл избытка ее на каждые 100 мл раствора. Нагревают до кипения; если раствор при этом остается прозрачным, то осаждают сульфат-ион, как описано на стр. 179. Если при нейтрализации или при нагревании раствор мутнеет от выделившейся кремневой кислоты, то его выпаривают досуха, выделяют кремневую кислоту и в фильтрате осаждают сульфат-ион.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ РАСТВОРИМЫХ СУЛЬФАТОВ В РУДАХ

При обработке соляной кислотой растворимые сульфаты переходят в раствор, а сульфидная сера частью выделяется в виде сероводорода, частью остается в нерастворимом остатке.

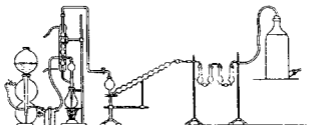
Ход анализа. Навеску руды или породы 0,3—2 г обрабатывают соляной кислотой (1 : 10) при кипячении. Когда руда разложилась, приливают 100—150 мл горячей воды и отфильтровывают нерастворимый остаток. При малом содержании сульфатов раствор нейтрализуют аммиаком, добавляют избыток соляной кислоты из расчета 0,5 мл на 100 мл раствора и осаждают сульфат-ион хлоридом бария. Если содержание серы велико, то, не отфильтровывая нерастворимого остатка, прибавляют к горячему раствору аммиак до ясного запаха и осаждают аммиаком гидроокиси железа и других металлов. После отстаивания в течение 10—15 мин. на теплой плитке раствор фильтруют и осадок промывают горячей водой с несколькими каплями аммиака. Если осадок гидроокисей велик, его пересаждают. Фильтрат нейтрализуют соляной кислотой по метиловому оранжевому, после чего прибавляют 0,5 мл конц. HCl на каждые 100 мл раствора. Раствор, имеющий объем 200—300 мл, нагревают до кипения и при помешивании приливают в один прием горячий 3—5% раствор BaCl₂. Раствор кипятят некоторое время, а затем оставляют до следующего дня. Осадок сульфата бария отфильтровывают, промывают, озоляют, прокаливают и взвешивают.

8 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТНОЙ СЕРЫ В МАТЕРИАЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ НЕ РАЗЛАГАЕМЫЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ СУЛЬФИДЫ

Определение производят в солянокислой вытяжке. Навеску обрабатывают 5% раствором HCl в течение 1 часа при нагревании, отфильтровывают нерастворимый остаток и в фильтрате осаждают сульфат-ион хлоридом бария. Если в анализируемом материале наряду с сульфидами присутствуют минералы-окислы железа или железосодержащие силикаты, разлагаемые соляной кислотой, то в солянокислый раствор перейдет и железо в виде FeCl_2 ; последнее будет окислять сульфидную серу, и для сульфатной серы будут получены преувеличенные результаты. Для предотвращения этой ошибки следует производить солянокислую вытяжку в присутствии хлорида гидроксиламина или гидразина, восстанавливающего железо до закиси [2].

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ

Зная общее содержание серы и содержание сульфатной серы, по разности вычисляют содержание сульфидной серы. Прямое определение сульфидной серы в сульфидах, легко разлагаемых соляной



Прибор для определения сульфидной серы

кислотой (сфалерит, антимонит и др.), производят путем разложения руды (0,5—1 г) кипячением с соляной кислотой (1:1) в токе углекислого газа (см. рисунок). Выделяющийся сероводород улавливается титрованным раствором иода или аммиачной перекисью водорода.

При поглощении выделяющегося сероводорода раствором иода избыток последнего оттитровывается тиосульфатом.

1 мл 0,05 н. раствора J_2 соответствует 0,0008 г S.

При поглощении выделяющегося сероводорода раствором аммиачной перекиси водорода (2 ч. 3% H_2O_2 ; 1 ч. NH_4OH) сульфидная сера переходит в сульфатную. Для определения последней раствор подкисляют соляной кислотой, избыток перекиси водорода

разрушают кипячением, сульфат-ион осаждают 3—5% раствором $BaCl_2$ и взвешивают в виде сульфата бария.

Из навески для определения серы разлагаемых соляной кислотой сульфидов можно определить сульфатную серу и серу неразлагаемых сульфидов. Для этого солянокислый остаток после выделения сероводорода фильтруют и осадок тщательно промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. В фильтрате находятся растворимые сульфаты — «окисленная сера», на фильтре — не разлагаемые кислотой сульфиды.

Фильтр с осадком помещают в стакан и обрабатывают разбавленной горячей азотной кислотой. Бумажную массу отфильтровывают и тщательно промывают водой. Азотнокислый раствор (фильтрат и промывные воды) частично нейтрализуют содой и выпаривают досуха. К выпаренному остатку прибавляют 1 мл конц. HCl и выпаривание повторяют. Смоченный соляной кислотой сухой остаток растворяют в воде и в полученном растворе определяют сульфат-ион, отвечающий сере неразлагаемых сульфидов.

Можно производить это определение и из отдельной навески после обработки ее разбавленной соляной кислотой: неразлагаемые сульфиды отделяются вместе с нерастворимым остатком.

VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ

Элементарную серу можно определить экстрагированием сероуглеродом и сульфитным методом.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ ЭКСТРАГИРОВАНИЕМ СЕРОУГЛЕРОДОМ

Навеску породы 0,5—5 г, в зависимости от предполагаемого содержания серы, помещают в специальный патрон или гильзу из бумажной массы. Если нет готовых патронов, то берут кусок толстой фильтровальной бумаги размером 15×20 см, свертывают из него цилиндр такого размера, чтобы он свободно входил в аппарат Сокслета, и с одной стороны вдавливают края цилиндра внутрь. Затем его ставят на стол и пестиком от ступки расправляют и уплотняют изнутри цилиндра загнутые края. В приготовленный таким образом патрон вкладывают на дно слой ваты, затем навеску, которую сверху также покрывают ватой. Патрон помещают в аппарат Сокслета, соединенный со взвешенной колбочкой Жукова. Прибор должен быть предварительно промыт и высушен. Затем в аппарат Сокслета наливают столько свежеперегнанного сероуглерода, чтобы его перетянуло сифоном в колбочку. После этого прибавляют еще около трети этого количества, чтобы в колбочке постоянно оставалось немного сероуглерода (т. кип. 46°). Аппарат соединяют с обратным холодильником, пускают через него воду, а затем колбочку нагревают в стакане с водой. Операцию экстрагирования продол-

жают 5—6 час. (на рассеянном свете во избежание разложения сероуглерода). После этого прибор разъединяют, колбочку присоединяют к прямому холодильнику и отгоняют сероуглерод на некипящей водяной бане. Отогнанный сероуглерод употребляют для последующих определений. Под конец, когда в колбочке останется около 5 мл раствора, отгонку прекращают и оставшийся сероуглерод испаряют в вакуумэксикаторе до исчезновения запаха сероуглерода. При таком способе получается чисто желтая кристаллическая сера, которую и взвешивают.

Если в породе присутствуют растворимые в сероуглероде битуминозные вещества, то они также будут извлечены сероуглеродом и в результате будет получена сумма серы и битумов.

Для раздельного определения серы и битумов можно поступать различно:

1) полученную смесь серы и битумов экстрагируют бензолом; при этом битумы растворяются в бензоле, а сера при обычной температуре растворяется лишь незначительно; отогнав бензол, получают в остатке битумы, которые и взвешивают; по разности находят количество серы;

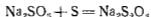
2) с помощью окислителей (царская водка с бромной водой и др.) серу окисляют до серной кислоты и определяют ее в виде сульфата бария;

3) экстрагированием определяют сумму содержаний серы и битумов; из другой навески кипячением с сульфитом натрия определяют серу; по разности находят процентное содержание битумов.

Последний способ наиболее правильный и точный.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ СУЛЬФИТНЫМ МЕТОДОМ

При определении серы сульфитным методом навеску породы 0,5—2 г помещают в колбу с пришлифованным обратным холодильником. Затем прибавляют 50—75 мл воды, 20—25 г Na_2SO_3 и кипятят в течение 1,5—2 час. При этом сера растворяется с образованием тиосульфата



Охлажденный раствор переносят в мерную колбу емкостью 200—250 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Отбирают пипеткой 50 мл раствора или (при малом содержании серы) берут весь раствор и прибавляют 5 мл 40% формалина, чтобы связать избыточный сульфит натрия в соединение, не реагирующее с иодом. Выделившийся при реакции сульфита с формалином едкий натр нейтрализуют уксусной кислотой по лакмусу до слабокислой реакции и оттитровывают образовавшийся тиосульфат 0,1 н. раствором I_2 в присутствии крахмала.

1 мл 0,1 н. раствора I_2 соответствует 0,003206 г S.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лядиков В. А., Сакунов В. И., Ткаченко Н. С. Анализ железных и марганцовых руд. Металлургиздат, 1954
2. Морачевский Ю. В., Пинчук Н. X. Ученые записки ЛГУ, № 12, 28 (1953)
3. Никитина Е. А., Бабаева А. В. Труды Института чистых химических реактивов, вып. 10, 9 (1930)
4. Остроумов Э. А., Иванов-Эмня Б. Н. Методы определения серы. Госгеолиздат, 1945; Ж. анал. хим., II, 314 (1947)
5. Остроумов Э. А. Труды Института океанологии АН СССР, 7, 57 (1953).
6. Черняхов Ю. А., Успенская Т. А. Зав. лаб., IV, 387 (1935).

ПРИРОДНЫЕ СОЛИ

I. ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В настоящей главе рассматриваются методы анализа природных солей, общими признаками которых являются высокая растворимость в воде и общность условий образования. Объектами анализа могут служить соли, кристаллизующиеся из соляных водоемов и образующие отложения соляных пород — ископаемые и озерные.

Соляная порода представляет собою более или менее сложный комплекс «соляных минералов» и наряду с ним заключает (обычно в качестве второстепенной по содержанию примеси) несоляные компоненты, составляющие «нерастворимый остаток» соли.

Соляные минералы — это главным образом хлориды и сульфаты натрия, калия и магния, то простые по составу, то более сложные (двойные, тройные). Иногда в состав сложных соляных минералов входит и кальций. Сульфат кальция — водный (гипс) или безводный (ангидрит) — почти всегда сопровождает в том или ином количестве соляные минералы; однако в тех случаях когда он является главным породообразующим минералом, порода уже теряет название соляной. К соляным минералам следует относить также карбонаты щелочных металлов и редко встречающиеся нитраты.

В табл. I приведены главнейшие соляные минералы и некоторые их свойства, важные для химика-аналитика.

Когда один из соляных минералов количественно преобладает над другим, он определяет и название породы галитовая порода, мирабилитовая, карналлитовая и т. д. На практике часто прибегают к упрощению и неправильно называют карналлитовую породу карналлитом, галитовую — галитом и т. д., что вносит путаницу в номенклатуру. Когда два соляных минерала доминируют в составе соляной породы, название ее следует производить от названий обоих, условясь на первое место ставить минерал с меньшим, а на второе — с большим содержанием; так, галито карналлитовая порода — порода с высоким содержанием карналлита и меньшим галита, а карналлитогалитовая порода — с обратным соотношением компонентов.

К «несоляным» компонентам породы, обычно в сумме составляющим небольшой процент относятся различные силикаты, кварц, карбонаты кальция и магния, иногда сульфиды, фосфаты, небольшие количества органических остатков, окислы железа, чаще всего являющиеся причиной окраски соляной породы (особенно калийных пород). В небольшом количестве кристаллы соли заключают часто мельчайшие включения рассола и газов.

Когда в составе породы соляные минералы представляют лишь второстепенную примесь, порода получает название соленосной или (при малом содержании соли) засоленной.

Главнейшие соляные минералы

Название минерала	Состав	Удельный вес	Количество безводной соли, насыщающее 100 г раствора, г		Отношение к нагреванию
			при 0°	при 100°	
Арканит	K_2SO_4	2,7 (2)	6,8	19,4	Плавится при 1076°
Астраханит (блэдит)	$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$	2,23	34,65 (25°)	—	
Беркеит	$Na_2CO_3 \cdot 2Na_2SO_4$	—	—	28,5	
Бишофит	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1,59	34,45	42,2	
Вантгоффит	$3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$	2,69	—	32,5	
Галит	$NaCl$	2,16	26,3	28,2	
Гейлюссит	$Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 5H_2O$	1,94	Растворяется инконгруентно		
Гидрогалит	$NaCl \cdot 2H_2O$	—	26,3	—	
Глазерит (афтиталит)	$Na_2SO_4 \cdot K_2SO_4$	2,7	Растворяется инконгруентно		
Глауберит	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$	2,7—2,85	То же	То же	
Декагидрат (сода)	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	—	6,45	22,7	
Каннит	$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$	2,1	Растворяется инконгруентно		
Карналлит	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1,60	В 100 г воды при 18° рас- творяется 64,5 г водной соли		

Кизерит	$MgSO_4 \cdot H_2O$	2,57	33,4	
Лангбеллит	$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$	2,83	Хорошо растворим	
Левинг	$2Na_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 \cdot 3H_2O$	2,4	То же	
Леонит	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$	2,25		
Мирабилит	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	1,46		Легко теряет воду (32°)
Полигаит	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2,78	Растворяется инкогруппно	
Сакнит (гексагидрат)	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	1,76	Очень хорошо растворим	
Сильвин	KCl	1,98	28,15 56,2	Плавится при 776°, вы- ше 800° заметно летит
Сингелит	$K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$	2,58	Растворяется инкогруппно	
Сода	Na_2CO_3	2,53	6,86 11,5	Плавится при 851°
Бихлорит	$CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$	1,65	Хорошо растворим	
Тенардит	Na_2SO_4	2,68	18 (10°) 42	Плавится при 881°, не разлагается
Термонаитрит	$Na_2CO_3 \cdot H_2O$	2,25	~7 ~45	Теряет воду при 100°
Трона	$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$	2,12	Хорошо растворим	
Шёнит	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$	2,1	То же	
Эпсомит	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	1,68—1,75	89,9 (10°) Очень хорошо растворим	Теряет 6 молекул H_2O при 150°

II ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

I. ОТБОР ПРОБЫ И ПОДГОТОВКА ЕЕ К АНАЛИЗУ

При разведке месторождений ископаемых солей, производимой с помощью буровых работ, для установления среднего состава породы данного интервала глубины скважины среднюю пробу отбирают от керна буровой колонки, отрезающего данному интервалу глубины. Керн с поверхности всегда в той или иной степени изменен действием промытых вод, стеньг выщелоченности керна с поверхности и «выход» керна обусловлены природой соляной породы и составом промыльного раствора; в особенности размыт обычно керна магнезиальных пород, если промывные растворы не заключали магниевых солей. Среднюю пробу лучше всего отбирать путем высверливания канала по оси керна и сбора образующейся при этом соляной муки и крошки. Если почему-либо этот прием неосуществим, следует удалить поверхностную часть керна, подвергнувшую выщелачиванию, и распилить керна вдоль по оси, одну из половин — еще раз вдоль и из полученной четверти керна измельчить и квартованием приготовить среднюю пробу.

Если интересует не средний состав пробы, а состав отдельных прослоек включений минералов, слагающих соляную породу, или состав типичной для пласта (хотя и не средней) пробы, то после очистки поверхности керна отбирают ту или иную часть его для анализа.

В торных выработках соляных рудников среднюю пробу отбирают путем проходки борозды перпендикулярно простиранию пласта и сбора образующейся при этом соляной мелочи.

В соляных озерах соль залегают обычно под слоем рапы (рассола) и содержит включения рассола также и в твердой фазе (внутри кристаллов — «микровключенный» рассол и между кристаллами — «межкристалльный»); поднятая из озера соль смочена рассолом, а часто и пропитана им. Для анализа твердой соли ее следует возможно полнее отделить от жидкой фазы отсасыванием на воронке с пористым дном. Полезно отжимать рассол, высушивая соль между листами фильтровальной бумаги. Полностью отделить жидкость указанными приемами не удается. Если желательно установить состав твердой фазы без пропитывающей и смачивающей ее жидкой, то для вычисления поправки выбирают ион, который в данных условиях не входит в состав твердой фазы (в состав кристаллизующейся из рассола соли), содержание этого «невыпадающего» иона определяют как во влажной соли, так и в рассоле, отжатом из этой пробы. Учитывая, что этот ион принадлежит только рассолу, легко рассчитать поправку из сопоставления найденных содержаний.

Тонкое измельчение пробы соляной породы излишне, так как большая часть соляных минералов хорошо растворяется в воде и поэтому анализ можно вести из относительно больших навесок. Следует учитывать, что измельчение пробы может дать и существенное изменение ее состава: потерю части кристаллизационной воды или, наоборот, увлажнение, если в составе породы имеются сильно гигроскопичные соли. Чем макроскопически однороднее соль, тем более грубым может быть ее измельчение, при высокой однородности соли можно анализировать даже неизмельченные кусочки.

Следует обратить серьезное внимание на хранение проб соли: хранить нужно в банках с притертými пробками, а не в бумажных пакетиках. Недопустимо подсушивание влажных солей нагреванием. Штуфные пробы и керны целесообразно обертывать бумагой и погружать на несколько секунд в расплавленный парафин.

2. ОБЩАЯ СХЕМА АНАЛИЗА СОЛИ

Общий анализ соляной породы включает определение содержания главных составляющих соляных минералов (обычно Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O , в соответствующих случаях CO_3^{2-} , HCO_3^- ,

NO_3^-) и не растворимого в воде остатка. Часто производится неполный анализ с определением лишь некоторых из указанных ионов.

Высокая растворимость в воде большей части соляных минералов позволяет в качестве общей схемы анализа принять растворение навески породы в воде, отделение нерастворимого остатка фильтрованием, сбор фильтрата в мерную колбу и отбор и анализ aliquотных частей полученного раствора. Определение воды производят из отдельной навески.

В эту общую схему вносят изменения в том случае, если анализируемая порода содержит много труднорастворимых сульфатно-кальциевых минералов. Последние могут оказаться неполно растворенными при приготовлении водной вытяжки. Отфильтрованный и промытый не растворимый в воде остаток в таких случаях следует обработать разбавленной соляной кислотой и вести анализ не только водной, но и солянокислой вытяжки, в качестве же нерастворимого остатка дать содержание компонентов, не растворяющихся после обработки соляной кислотой. Если содержание труднорастворимых минералов велико, иногда оказывается выгодным отказаться вообще от приготовления водной вытяжки; навеску породы растворяют непосредственно в разбавленной соляной кислоте и дальнейший анализ производят из aliquотных порций солянокислого раствора; содержание хлор-иона устанавливают из отдельной навески.

Соляная порода включает ряд «микрокомпонентов», приуроченных частью к водорастворимым соляным минералам, частью — к не растворимому в воде остатку. Широко распространен бром-ион, содержание которого колеблется от следов до десятых долей процента (в калиевых и особенно калиево-магнелиевых солях), и в очень малых количествах иод-ион. В калиевых солях наблюдаются небольшие содержания солей рубидия и, вероятно, цезия. Иногда в соляной породе встречаются в малых количествах соли лития. В весьма малых количествах в водорастворимой части могут оказаться соли некоторых тяжелых металлов: меди, свинца, цинка, никеля, мышьяка и др. Небольшие количества боратов могут быть обнаружены как в водорастворимой части навески, так и в особенности в нерастворимом остатке. Состав последнего в отношении микрокомпонентов может быть разнообразным.

В тех случаях когда требуется определение содержания названных микрокомпонентов, оно производится из отдельных навесок, часто больших по величине.

В специальных случаях исследователи интересуют состав нерастворимого остатка, так как содержание его обычно мало, то из отдельной большой навески готовят материал для анализа, и величина исходной навески при этом возрастает до сотен граммов.

III. ОБЩИЙ АНАЛИЗ СОЛЯНОЙ ПОРОДЫ

1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕРАСТВОРИМОГО ОСТАТКА

Навеску соляной породы 5—10 г помещают в стакан и обрабатывают 100—150 мл горячей воды. стакан ставят на горячую баню (плитку), раствор помешивают до полного растворения навески, на что обычно требуется 0,5—1 час.

Раствор фильтруют через заранее промытый горячей водой бумажный фильтр, высушенный в термостате при 105° и взвешенный. Нерастворимый остаток полностью переносят на фильтр и промывают водой до исчезновения реакции на хлор-ион в промывной воде. В редких случаях отсутствия хлоридов в анализируемой породе промывание ведут до исчезновения реакции на сульфат-ион или вовсе без контроля полноты отмывания солей, но при достаточно большом объеме промывных вод. Отфильтрованный раствор переносят в измерительную колбу емкостью 500 мл, колбу доливают по охлаждению раствора водой до метки и раствор тщательно перемешивают.

Фильтр с не растворимым в воде остатком высушивают в термостате при 105° до постоянного веса и таким образом устанавливают содержание нерастворимых в воде компонентов. Высушивать фильтр удобно во взвешенном бюксе, в который его помещают в полусухом виде.

Содержание нерастворимого остатка вычисляют по формуле

$$\% \text{ нерастворимого остатка} = \frac{(c - a - b) 100}{\text{Нанеска}}$$

где c — вес бюкса и фильтра с осадком, г;
 a — вес пустого бюкса, г;
 b — вес фильтра, г.

Если порода заключает труднорастворимые минералы в значительном количестве (гипс, ангидрит, полигалит и т. д.) и нет уверенности в полном их растворении в процессе приготовления водной вытяжки, не растворимый в воде остаток следует обработать разбавленной соляной кислотой. С этой целью фильтр с промытым водой нерастворимым остатком переносят в стакан, разрывают на кусочки и обрабатывают в течение часа 5% раствором HCl при нагревании и помешивании. Фильтр с не растворимым в соляной кислоте остатком отфильтровывают и промывают сначала водой, подкисленной соляной кислотой, а затем чистой водой, после чего высушивают, сжигают во взвешенном фарфоровом тигле и прокалывают до постоянного веса.

Обработка соляной кислотой переводит в раствор не только водорастворимые водой труднорастворимые соляные минералы, но может существенно изменить и состав не растворимого в воде остатка. В раствор перейдут карбонаты кальция и магния, нередко входящие в состав нерастворимого остатка, а также фосфаты и свободные окислы железа. Силикаты, входящие в состав нерастворимого остатка, также могут быть в некоторой степени разложены кислотой. Не растворимый в соляной кислоте остаток далее определяют прокаливанием. Все это в совокупности делает его не вполне сопоставимым с не растворимым в воде остатком.

Для установления содержания компонентов, перешедших в раствор при обработке водонерастворимого остатка соляной кислотой,

раствор собирают в измерительную колбу емкостью 200—250 мл («солянокислая вытяжка») и из аликвотных частей определяют содержание кальция, магния, окиси железа, сульфат-иона.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ

Содержание кальция в соляных породах обычно невелико; чаще всего он принадлежит примеси ангидрита. Породы с высоким содержанием минералов, заключающих сульфат кальция, относительно редки.

Если содержание кальция невелико, то для определения его отбирают 100 мл основного водного раствора (отвечающего $\frac{1}{5}$ величины навески) и анализируют, в зависимости от содержания магния в породе, одним из приводимых ниже методов.

Если в породе содержание магния невелико (каменная соль, селвинитовая порода и т. д.), то кальций осаждают оксалатом аммония. Для осаждения кальция достаточно 10 мл насыщенного раствора оксалата аммония; от переосаждения осадка можно отказаться.

Конечное определение кальция лучше проводить весовым методом, для чего осадок, промытый холодным раствором оксалата аммония, прокаливает при высокой температуре и взвешивают образовавшуюся окись кальция. Если нет возможности обеспечить достаточно высокую температуру прокаливания, можно рекомендовать перевести кальций в сернокислую соль и взвешивать в форме CaSO_4 . Для этого фильтр с промытым осадком оксалата кальция сжигают во взвешенном фарфоровом тигле и прокалывают до полного сгорания угля. По охлаждению осадок в тигле смачивают несколькими каплями воды, прибавляют несколько капель разбавленной серной кислоты и выпаривают раствор досуха в тигле на плитке. Тигель с образовавшимся сульфатом кальция прокалывают при невысокой температуре (не выше 700°).

Переволовный множитель на кальций — 0,294.

Если в породе содержание магния велико (карналлитовая, эпсомитовая порода и т. д.), то для точного определения малых количеств кальция следует рекомендовать выделение кальция в виде сульфата с дальнейшим переводом в оксалат. Для этого отобранную порцию раствора следует выпарить до объема порядка 20 мл, прибавить 5 г сульфата натрия и двойной объем спирта, понизив таким образом, растворимость сульфата кальция. После ночи стояния осадок отфильтровывают, без промывания смывают горячей водой, недокисленной соляной кислотой, в тот стакан, где осаждался сульфат кальция.

В полученном таким образом солянокислом растворе кальций определяют обычным методом (см. выше).

При техническом анализе соли выделение сульфата кальция можно исключить и определение кальция производить обычным ме-

годом осаждения в форме оксалата, но при этом нужно увеличить количество осадителя (25—30 мл насыщенного раствора оксалата аммония), а осадок оксалата кальция рекомендуется пересаживать.

Выше указывалось, что при высоком содержании в породе труднорастворимых кальциевых минералов производится солянокислая вытяжка. Исследование солянокислой вытяжки приводится в параграфе «Анализ не растворимого в воде остатка» (стр. 206). Следует отметить, что найденное в солянокислой вытяжке содержание кальция может быть отнесено как к содержащемуся в породе сульфату кальция (свободному или входящему в состав сложных минералов), так и к перешедшим в солянокислый раствор компонентам породы. Подробнее об этом см. на стр. 207.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ

Весовое определение. Весовое определение магния производят из фильтрата после отделения оксалата кальция обычным методом — выделением в форме фосфорноаммониевомагниевого соли и взвешиванием после прокалывания в форме пирофосфата магния.

Переводный множитель на магний — 0,2185.

При высоком содержании магния и относительно малом содержании кальция возникают трудности, связанные с величиной навески. Для определения кальция приходится брать значительную навеску (порцию раствора), которая оказывается чрезмерно большой для определения магния. В этом случае рекомендуется фильтрат после отделения кальция, вместе с промывными водами, собирать в измерительную колбу, доливать ее до метки и отбирать для определения магния аликвотную порцию полученного раствора.

Объемное определение. Объемное определение магния при его высоком содержании производят осаждением избытком титрованного раствора щелочи и последующим титрованием избытка щелочи после отделения осадка гидроксиды магния раствором кислоты.

Аликвотную часть раствора, заключающую не более 50 мг Mg, помещают в стакан, разбавляют водой до объема порядка 50 мл, прибавляют 2—3 капли 1% спиртового раствора тимолфталена и нагревают до кипения. В горячий раствор приливают 0,1 н. раствор NaOH. После появления синей окраски прибавляют еще 4—6 мл раствора щелочи, чтобы обеспечить ее избыток, затем горячий раствор фильтруют через гофрированный фильтр и осадок промывают несколько раз горячей водой. В фильтрате избыток щелочи оттитровывают 0,1 н. раствором HCl до исчезновения синей окраски индикатора.

Содержание магния рассчитывают по формуле

$$\% \text{ Mg} = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) 12,18 \cdot 100}{a \frac{V_1}{V_2} 1000}$$

где V_1 — объем раствора едкого натра, мл;
 N_1 — нормальность раствора щелочи;
 V_2 — объем раствора кислоты, израсходованный на обратное титрование, мл;
 N_2 — нормальность раствора кислоты;
 a — навеска соли, г;
 V_3 — объем, в котором растворена навеска соли, мл;
 V_4 — объем аликвотной части раствора, отобранной для определения магния, мл.

Если нормальности растворов кислоты и щелочи совпадают и равны 0,1 и, то формула получает более простой вид

$$n_{\text{Mg}} = \frac{(V_1 - V_2) 0,1218}{a \frac{V_3}{V_4}}$$

Если порода наряду с высоким содержанием магния заключает много кальция (что редко встречается в соляных породах), то источником ошибки при описанном методе определения магния может явиться содержание соды в растворе едкого натра; приготовить раствор щелочи, не содержащий карбонатов, трудно. Присутствующая в растворе щелочи сода поведет к осаждению наряду с гидроксидом магния также карбоната кальция, и результаты для магния окажутся преувеличенными. Если кальция очень мало, то этой ошибкой можно пренебречь. При высоком содержании кальция рекомендуется пользоваться в качестве осадителя раствором едкого барита (стр. 153).

Упрощенный вариант объемного определения магния, основанный на тех же реакциях, отличается от описанного тем, что осаждение гидроксиды магния ведут на холоду значительным избытком титрованного раствора щелочи непосредственно в мерной колбе (или цилиндре). После осаждения гидроксиды магния колбу доливают до метки водой и содержимое тщательно взбалтывают. Затем часть раствора через сухой фильтр отфильтровывают в сухой стакан, аликвотную порцию фильтрата переносят в коническую колбу и оттитровывают избыток щелочи раствором кислоты. При расчете необходимо учитывать, что избыток щелочи определен не во всем объеме раствора, а в аликвотной порции, и число миллилитров раствора кислоты, израсходованной на обратное титрование, нужно умножить на объем колбы, в которой производилось осаждение гидроксиды магния, и разделить на число миллилитров, отобранных для титрования.

Следует помнить, что объемное определение магния методами, приведенными выше, требует отсутствия в растворе других ионов, осаждаемых щелочью, и отсутствия солей аммония.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ

Выбор метода определения калия следует согласовать с ожидаемым его содержанием и соотношением содержаний калия и натрия в анализируемой соляной породе.

Если содержание калия не очень мало (более 1%), то для его определения можно рекомендовать три метода: классический хлороплатинатный, хлоратный и дицикриламиновый. Если же содержание калия мало, а натрия велико, то анализ следует вести в две ступени: первой должно явиться выделение калия из раствора в форме кобальтнитрита, второй — определение калия одним из трех указанных методов после разрушения и соответствующей обработки выделенного осадка кобальтнитрита калия. Таким образом, кобальтнитритный метод мы рекомендуем лишь для отделения калия¹ от некоторых сопутствующих ионов.

Определение калия при значительном его содержании

Хлороплатинатный метод. Метод описан в разделе «Силикаты». Поскольку конечной весовой формой по этому методу является металлическая платина, выделенная из осадка хлороплатината калия, определению не мешает присутствие в растворе ионов кальция, магния и сульфат-ионов. Непременным условием является отсутствие солей аммония.

Аликвотную часть раствора, содержащую не более 50 мг калия, выпаривают в фарфоровой чашечке до небольшого объема, прибавляют 5 мл 10% раствора H_2PtCl_6 и смесь выпаривают на кипящей водяной бане до сиропообразного состояния. По охлаждении извлекают хлороплатинат натрия спиртом (стр. 110). Отделенный осадок хлороплатината калия (который может включать и другие трудно растворимые в спирте соли, не содержащие платины) растворяют в горячей воде, платину восстанавливают муравьинонатриевой (или аммониевой) солью; по выпаривании досуха и обработке остатка соляной кислотой платину отфильтровывают, прокаливают в фарфоровом тигле и взвешивают.

Переводный множитель на калий — 0,3993.

Хлоратный метод. Метод основан на малой растворимости в спирте хлората калия и достаточно высокой растворимости в нем хлоратов натрия, магния, кальция и бария. Анализируемый раствор не должен содержать сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов, так как они мало растворимы в спирте. Метод можно рекомендовать для массовых анализов калийных солей, в особенности бедных сульфатами.

Аликвотную часть водного раствора, отвечающую навеске порядка 0,25 г, разбавляют водой, подкисляют соляной кислотой, нагревают и сульфат-ион осаждают небольшим избытком хлорида бария. После получасового стояния в тепле осадок сульфата бария отфильтровывают и промывают водой. Фильтрат выпаривают и ле-

¹ Конечное определение калия кобальтнитритным методом описано на стр. 113. При строгом соблюдении определенных условий и подборе эмпирического коэффициента метод дает более или менее удовлетворительные результаты. Однако все же должно предпочесть указанные выше три метода конечного определения как более надежные.

большой фарфоровой чашке до объема порядка 20 мл. Затем к раствору прибавляют 8 мл 20% раствора HClO_4 (уд. вес 1,125) и выпаривают смесь до появления густых белых паров. Сиропообразное содержимое чашки охлаждают и выщелачивают 96% спиртом.

Осадок хлората калия отфильтровывают через заранее высушенный при 125° и взвешенный стеклянный тигель с пористым дном № 3 или 4, промывают несколько раз пугем декантации спиртом насыщенным хлоратом калия, потом два раза чистым спиртом. Объем фильтрата не должен превышать 60 мл. Тигель с осадком высушивают в термостате при 125° и взвешивают.

Переводный множитель на калий — 0,2822.

Дипикриламиновый метод. Метод описан в разделе «Силикаты» (стр. 112). По этому методу не требуется отделения сульфат-ионов; не мешает присутствие кальция и магния. Техника определения калия несложна и дает хорошие результаты, если содержание калия в анализируемом растворе достаточно, а натрия — мало. При неблагоприятных соотношениях калия и натрия, как было указано на стр. 198, необходимо предварительно выделить калий с помощью кобальтинитрата натрия.

Аликвотную часть раствора, заключающую не более 50—60 мг К, выпаривают до объема 15—20 мл и при помешивании обрабатывают 15 мл 0,2 н. раствора дипикриламиноват магния. Осадок, спустя несколько минут, фильтруют через высушенный при $100\text{--}105^\circ$ стеклянный тигель с пористым дном № 3 или 4; приставшие к стенкам стакана частицы осадка переносят на фильтр смыванием водой, насыщенной при комнатной температуре дипикриламиноватом калия. Осадок на фильтре несколько раз промывают насыщенным водным раствором дипикриламиноват калия, а под конец 2 мл чистой холодной воды и сильно отсасывают. Общий объем промывной жидкости не должен превышать 15—20 мл. Тигель с осадком высушивают при 100° до постоянного веса. Более высокая температура недопустима, так как это ведет к разложению осадка.

Переводный множитель на калий — 0,0819.

Изложенный вариант методики определения калия с помощью дипикриламиноват магния рекомендуется при достаточно высоких содержаниях калия, например для анализа карналитовой породы, сильвинитов и других калийных пород. Если содержание калия в породе равно 2—4%, а содержание натрия в десять и более раз выше, то надежнее вести определение калия по методике, изложенной в разделе «Силикаты». Рекомендуется объем исходного раствора упариванием доводить до 8—10 мл, прибавлять раствор дипикриламиноват к горячему раствору порциями по 2—8 мл и по охлаждении раствора и отстаивании осадка фильтровать через тигель с пористым дном, как изложено выше. Следует иметь в виду, что 8 мл 9% раствора дипикриламиноват магния (0,2 н.) достаточно для осаждения около 40 мг К.

Для экспрессного определения калия в растворах солей во ВНИИГ разработан седиментометрический метод, основанный на измерении столбика отцентрифугированного осадка дипикриламната калия в пробирке со специально градуированным капилляром [3]. Метод дает удовлетворительные результаты при строгом соблюдении прописи и при условии, что общий состав анализируемого раствора и содержание в нем калия относительно мало колеблются. Метод удобен для контроля технологического процесса калийных фабрик.

Работа с дипикриламином требует соблюдения известных мер предосторожности (стр. 65).¹ Приготовление реактива описано на стр. 63. Реактив легко регенерируется.

Определение небольших содержаний калия

Как выше указывалось, при определении небольших содержаний калия требуется сперва выделить его из раствора в форме кобальтнитрита, а затем осадок соответственно обработать и определить калий дипикриламнатным или иным методом.

В этом случае навеска соляной породы должна быть достаточно большой. Целесообразно производить определение калия из отдельной навески величиной 5—10 г. По растворении навески и отделении фильтрованием нерастворимого остатка к раствору, объем которого не должен превышать 120 мл, прибавляют при помешивании 20—25 мл раствора кобальтнитрита натрия.²

После почти стояния осадок, заключающий практически весь калий, отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают несколько раз водой, содержащей немного осадителя. Осадок после высушивания сыпают на глянцевитую бумагу (или стекло), а фильтр озольют в фарфоровом тигле. Затем в тигель вносят основной осадок и прокалывают его при невысокой температуре (красного каления). При этом осадок разлагается. Массу в тигле выщелачивают водой, черный осадок окиси кобальта отфильтровывают через маленький фильтр и промывают горячей водой. Фильтрат подкисляют несколькими миллилитрами соляной кислоты и выпаривают в фарфоровой чашке досуха. Полученный сухой остаток смачивают соляной кислотой и выпаривание повторяют. Далее сухой остаток, представляющий собою хлорид калия с небольшой примесью хлорида натрия, растворяют в воде, и калий определяют одним из описанных выше методов.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ

В большинстве соляных пород содержание натрия велико и прямое определение его не производится. Когда содержание кальция, калия, магния, хлора и сульфат-иона определено, содержание натрия легко вычислить по разности между суммой эквивалентов

¹ Это не должно пугать аналитиков. Соблюдение мер предосторожности очень просто. Многолетняя практика позволяет утверждать, что при правильной работе пользование реактивом совершенно безопасно.

² Приготовление реактива — см. раздел «Препаративная работа», стр. 62

анионов и катионов. Полученная таким расчетом цифра оказывается близкой к истинному содержанию натрия, если в определении анионов и катионов не было допущено грубой ошибки.

Если все же необходимо произвести прямое определение натрия, то это можно выполнить осаждением натрия в форме натрий-цинкуранилацетата так, как описано в разделах «Силикаты» и «Анализ природных вод».

Другой возможный путь — полупрямое определение натрия. Оно заключается в отделении кальция и магния с помощью спиртового аммиачного раствора карбоната аммония, удалении солей аммония, выпаривании раствора с серной кислотой досуха и взвешивании суммы сульфатов калия и натрия. Отдельно определяется содержание калия.

Вычитя из суммарного веса сульфатов рассчитанный вес сульфата калия получают вес сульфата натрия.

в. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИОНА

Определение хлор-иона производят методами объемного анализа. Для выборочного контроля результатов массовых определений объемным методом, а также при выполнении особо точных анализов соляных минералов предпочтительнее весовой метод определения хлор-иона.

Следует учитывать, что все argentометрические методы — объемные и весовой — дают содержание суммы хлор-, бром- и иод-ионов. Содержание бром-иона в солях обычно в сотни раз меньше содержания хлор-иона, а иод-ион встречается очень редко и в ничтожных количествах. Поэтому ошибка, связанная с игнорированием присутствия «тяжелых галогенов», обычно очень мала. В тех случаях когда содержание бром-иона не очень мало (что устанавливается анализом отдельной навески), в цифру содержания хлор-иона следует внести поправку.

Объемное определение. Объемное определение хлор-иона производят из аликвотной части основного водного раствора, который должна содержать 10—60 мг хлор-иона.

В большинстве случаев реакция анализируемого водного раствора близка к нейтральной. Если анализируемая порода включает соду или другие щелочные соли, то исследуемый раствор необходимо нейтрализовать азотной кислотой, свободной от ионов хлора.

Хлор-ион титруют 0,1 н. раствором AgNO_3 ; для установления эквивалентной точки можно пользоваться в качестве индикатора или хроматом калия или раствором флюоресцеина. В первом случае к титруемому раствору прибавляют 5 капель 10% раствора K_2CrO_4 и титрование ведут при энергичном перемешивании до появления оранжево-бурой окраски хромата серебра. Во втором случае к отмеренной порции раствора прибавляют 5—10 капель 0,1% раствора флюоресцеина в 70% спирте и титрование нитратом серебра

ведут при непрерывном взбалтывании раствора до появления красной окраски на поверхности осадка хлорида серебра.¹

Оба метода равноценны и дают хорошие результаты.

Содержание хлор-иона рассчитывают по формуле

$$\% \text{ Cl} = \frac{VN \cdot 35,46}{a \cdot 10}$$

где V — объем раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование, мл;
 N — нормальность его;
 a — навеска соли, заключающаяся в отобранной аликвотной части, г

Весовое определение. Весовое определение хлор-иона производят в аликвотной части исходного анализируемого раствора, заключенной в более 100 мг хлор-иона. К раствору, объем которого доводят водой до 200 мл, прибавляют 2 мл HNO_3 (свободной от хлор-иона) и при 70—80° помешно приливают к нему 2—3% раствор AgNO_3 при непрерывном перемешивании. Когда осадок начнет собираться в хлопья, прибавление осадителя прекращают и дают осадку отстояться, затем добавляют еще немного раствора нитрата серебра, чтобы убедиться в полноте осаждения хлор-иона. После 2 час. стояния (можно и больше) осадок отфильтровывают через заранее подготовленный, высушенный и взвешенный тигель с пористым дном № 3 или 4. Осадок промывают холодной водой, подкисленной азотной кислотой, под конец — чистой водой. Тигель с осадком высушивают в термостате при 130° до постоянного веса.

Переводный множитель на хлор — 0,2474.

Чтобы предохранить раствор от попадания в него хлор-иона из воздуха (паров соляной кислоты, хлорида аммония и т. д.), удобно помешать стакан с осаждаемым хлоридом серебра в кристаллизатор с водой и покрывать его перевернутым стаканом, создавая таким образом водяной затвор.

Если нет тиглей с пористым дном, можно отфильтровать осадок хлорида серебра через бумажный фильтр, высушить его после промывания осадка, сыпать осадок на глянцевитую бумагу (или стекло), а фильтр озолить на взвешенном фарфоровом тигле. Зола в тигле следует смочить каплей азотной кислоты и через несколько минут прибавить несколько капель соляной кислоты, после чего осторожно выпарить досуха, внести в тигель основную массу осадка и нагреть тигель на слабом огне до начала плавления осадка.

При отсутствии нитрата серебра можно вести определение хлор-иона титрованием его нитратом ртути, как описано на стр. 989.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА

Содержание сульфат-иона в породе может быть и очень небольшим (каменная соль, сильвиниты и т. д.) и значительным. При малом содержании сульфат-иона его определяют обычным весовым методом — осаждением и взвешиванием сульфата бария. При высоком содержании сульфатов с весовым методом может конкурировать

¹ Осадок светочувствителен. Титрование не следует вести на ярком свете. Красная окраска на поверхности осадка связана с его перезарядкой в момент эквивалентной точки, адсорбцией ионов серебра поверхностью осадка (вместо ионов хлора) и образованием на поверхности красного флуоресцирующего серебра.

вать объемный, более простой и отнимающий меньше времени. Однако в качестве контрольного метода все же должен быть принят весовой метод.

Весовое определение. Навеску породы (аликвотная часть основного водного раствора) рассчитывают таким образом, чтобы общее содержание сульфат-иона в анализируемом растворе не превышало 100 мг. Раствор разбавляют водой так, чтобы каждые 100 мл анализируемого раствора заключали не более 30 мг SO_4^{2-} . Рекомендуется в случае высокого содержания сульфат-иона сперва сделать ориентировочное его определение с тем, чтобы для последующего точного анализа можно было рассчитать оптимальное разбавление. Анализируемый раствор подкисляют соляной кислотой (1 мл конц. HCl на каждые 100 мл раствора) и нагревают до кипения. Одновременно в другой стакан помещают 10% раствор BaCl_2 в количестве, рассчитанном на небольшой (7—8 мл) избыток его, разбавляют водой до 100 мл и нагревают до кипения. Далее горячий раствор хлорида бария вливают струйкой в горячий анализируемый раствор. Смеси дают некоторое время постоять на горячей бане (плитке). При высоком содержании сульфата достаточно часа стояния, а при малом содержании сульфата лучше оставить раствор на горячей бане на несколько часов. Осадок отфильтровывают и промывают водой до исчезновения реакции на хлор-ион. Фильтр высушивают, озоляют во взвешенном фарфоровом тигле, осадок прокаливают до постоянного веса при относительно невысокой температуре — в муфельной печи или на горелке.

Можно ограничиться высушиванием осадка, отфильтрованного через высушенный и взвешенный тигель с пористым дном № 4.

Объемное определение. Из объемных методов определения сульфат-иона рекомендуется метод осаждения его избытком титрованного раствора хлорида бария и обратное титрование избытка бария раствором хромата калия с розоловой кислотой в качестве индикатора.

К части раствора, содержащей не более 100 мг SO_4^{2-} , разбавленного водой до 100 мл и нагретого до кипения, прибавляют при помешивании 25 мл 0,1 н. раствора BaCl_2 . Далее в горячий раствор вводят 5—6 капель 1% спиртового раствора розоловой кислоты и раствор титруют, при непрерывном взбалтывании, 0,1 н. раствором K_2CrO_4 до перехода желтой окраски в красную.

Содержание сульфат-иона рассчитывают по формуле

$$\% \text{SO}_4^{2-} = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) \cdot 48}{a \cdot 10}$$

где V_1 — объем раствора хлорида бария, мл;

N_1 — нормальность раствора хлорида бария;

V_2 — объем раствора хромата калия, израсходованный на обратное титрование, мл;

N_2 — нормальность раствора хромата калия;

a — навеска соли, которой отвечает взятая для анализа аликвотная часть раствора, г.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНА

Определение нитрат-иона входит в состав основного анализа в тех относительно редких случаях, когда анализируемая соль является природной селитрой.

Объемный метод определения нитрат-иона основан на восстановлении его в щелочном растворе сплавом Дебарда (50% Cu, 45% Al и 5% Zn) до аммиака и отгонкой последнего в титрованный раствор серной кислоты. Избыток кислоты титруется щелочью. Метод изложен на стр. 1007.

При определении нитрата в солях в дистилляционную колбу помещают аликвотную часть раствора анализируемой соли, содержащую не более 125 мг NO_3^- (что отвечает приблизительно 175 мг NaNO_3), а в приемную колбу вливают 25 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 (можно пользоваться и соляной кислотой).

Весовое определение нитрат-иона осаждением его «нитроном» и газообъемное — восстановлением ртутью в сернокислом растворе до окиси азота и последующим измерением объема образующегося газа — не описываются как не имеющие преимуществ по сравнению с объемным методом.

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТ- И БИКАРБОНАТ-ИОНОВ

В ископаемых солях и в большей части озерных солей карбонаты представлены солями кальция и магния — кальцитом, доломитом, гидромагнезитом; содержание их обычно мало. В ходе анализа они попадают в не растворимый в воде остаток. Лишь в особых случаях содержание карбонатов определяется из особой навески не растворимого в воде остатка (стр. 206).

Соляные отложения относительно мало распространенных содовых озер включают ряд минералов-карбонатов натрия (табл. I, стр. 190). В этих случаях содержание CO_3^{2-} и HCO_3^- высоко и они переходят в водную вытяжку. Из аликвотных частей водной вытяжки определяют карбонат- и бикарбонат-ионы объемным методом, изложенным на стр. 974.

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ

Вода может входить в состав соляной породы в форме гигроскопической воды, в форме кристаллизационной воды (если среди соляных минералов, образующих породу, имеются кристаллогидраты), в виде мельчайших включений рассола и в виде воды силикатов нерастворимого остатка.

Среди наиболее распространенных соляных минералов с большим содержанием кристаллизационной воды отметим мирабилит (55,9% воды) и карналлит (38,9% воды). В зависимости от упругости пара кристаллизационной воды такие минералы склонны или

к потере воды (мирабиллит) или к расплыванию (карналлит). В последнем случае может оказаться значительным содержание гигроскопической воды.

Обычный метод определения содержания воды — косвенный: за содержание воды принимается потеря в весе навески при нагревании ее. При этом раздельное определение различных форм воды в большинстве случаев затруднено, так как часто невозможно найти условия, при которых удалялась бы лишь определенная форма воды. Иногда обезвоживание навески нагреванием осложняется вторичными процессами. Так, при нагревании карналлитовой породы хлорид магния, входящий в состав карналлита, гидролизуются частично по реакции



и обезвоживание сопровождается потерей части связанного хлора. Микровключенный рассол при нагревании соли вызывает растрескивание кристаллов, что может привести к частичной механической потере навески. Наконец, следует иметь в виду, что некоторые соляные минералы (хлориды) летучи при высокой температуре. Прокаливание хлорида натрия (галита) выше 800° может привести к полному его улетучиванию. Легко разлагаются при нагревании также бикарбонаты и нитраты.

Указанные выше обстоятельства должны быть учтены при выборе условий проведения анализа.

Для определения содержания воды в каменной соли, сильвините и прочих породах, не содержащих минералов-кристаллогидратов, навеску соли, помещенную во взвешенный бюкс, высушивают в термостате при $100\text{--}105^\circ$ и таким образом устанавливают содержание гигроскопической воды. Другую навеску (порядка 1 г) помещают во взвешенный фарфоровый тигель и прокаливают при температуре $500\text{--}600^\circ$. Нагревание следует усиливать постепенно, начав его на плитке, на которую ставится закрытый крышкой тигель. Из найденной потери при прокаливании вычитают процент гигроскопической воды. Чаше, однако, ограничиваются определением только суммарной воды путем прокаливания навески.

В породах, заключающих минералы-кристаллогидраты, не гидролизующиеся и не разлагающиеся при нагревании (не считая потери воды), например в мирабиллите, воду определяют прокаливанием навески, которое необходимо начинать осторожно, постепенно повышая температуру. Сульфаты щелочных металлов можно прокаливать и при высокой температуре (до 1000°), хотя необходимости в таком высоком нагревании нет. Сульфаты магния и кальция не следует прокаливать при очень высоких температурах.

Для определения воды в карналлитовой, бишофитовой и подобных породах без потери хлора навеску соли $0,5\text{--}1$ г помещают во взвешенный фарфоровый тигель, смешивают с примерно 5-кратным количеством свежeproкаленной окиси свинца и покрывают не

очень толстым слоем окиси свинца. Тигель со смесью снова взвешивают и прокалывают при очень постепенном повышении температуры до легкого покраснения дна. Разница в весе равна весу воды. Окись свинца прибавляют для связывания хлористого водорода, освобождающегося вследствие гидролиза соли. Содержание гидроскопической воды рассчитывают по избытку ее против количества связываемого магнием в данном соединении.

Следует учитывать, что при прокаливании соляной породы происходят изменения в составе ее не растворимого в воде остатка: частично разрушаются карбонаты, особенно магния, сгорает сера пирита, силикаты теряют воду и т. д. Если содержание нерастворимого остатка велико или значительно, то расчет содержания воды в породе делается условным.

Прямое определение воды (и углерода, если соль содержит примеси органических остатков) можно произвести методом, указанным на стр. 41.

II. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанными выше определениями заканчивают обычный «полный анализ» соляной породы. Он включает определения главных компонентов водорастворимых соляных минералов: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} (в специальных случаях CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_3^-), определения содержания воды и суммы не растворимых в воде компонентов — нерастворимого остатка. Результаты анализа выражают в процентах соответствующих ионов.

Расчет минералогического состава породы (иногда называемого солевым составом) дает близкие к истинным результаты только для пород простого состава. Если соляная порода заключает ряд минералов сложного состава, двойных и тройных солей, расчет делается условным. В таких случаях необходимо специальное минералогическое (микроскопическое) исследование породы, устанавливающее примерное соотношение отдельных минералов. Сопоставление данных такого исследования с результатами анализа позволяет с достаточной степенью точности установить минеральный состав породы.

Надежных методов химического (фазового) анализа соляных пород еще нет.

IV. АНАЛИЗ НЕ РАСТВОРИМОГО В ВОДЕ ОСТАТКА

Содержание нерастворимого остатка чаще всего не превышает 1%, но в отдельных случаях возрастает до нескольких процентов и даже десятков процентов.

Для анализа нерастворимого остатка желательно иметь его в количестве 1,5—2 г, поэтому первой стадией анализа является растворение достаточно большой навески породы, величина которой

согласуется с содержанием в ней нерастворимых компонентов. Нерастворимый в воде остаток отфильтровывают и тщательно промывают водой на воронке Бюхнера или воронке со слоем стеклянной ваты. Вода, служащая для растворения породы, должна быть освобождена от углекислого газа кипячением, чтобы предупредить растворение карбонатов. Промытый осадок высушивают в термостате при 100° и переносят в бюкс.

При высоком содержании в породе труднорастворимых сульфатно-кальциевых минералов может оказаться, что они не полностью растворены и в некоторой части остались в нерастворимом остатке. Это обстоятельство следует учитывать при расшифровке данных анализа.

Общий анализ нерастворимого остатка ведется по методике, принятой для анализа силикатов, с определением из отдельных навесок угольной кислоты, сульфатной и сульфидной серы, потерь при прокаливании.

Однако с точки зрения полноты выяснения минерального состава нерастворимого остатка лучше отказаться от общего анализа, а подвергнуть навеску нерастворимого остатка обработке соляной кислотой и вести дальше анализ полученной солянокислой вытяжки и общий анализ не растворимого в кислоте силикатного остатка.

При обработке нерастворимого остатка соляной кислотой в раствор переходят (при наличии в составе остатка) недоотмытые сульфатно-кальциевые минералы, карбонаты кальция и магния, свободные окислы железа — водные и безводные, фосфаты кальция, и в некоторой степени окажутся нарушенными кислотой силикаты.

Для приготовления солянокислой вытяжки навеску высушенного сухого остатка порядка 1—2 г обрабатывают при периодическом перемешивании 100—150 мл 5% (по весу) раствора HCl при 70 — 80° в течение часа. Нерастворимый остаток отфильтровывают через беззольный фильтр и промывают сперва водой, легко подкисленной соляной кислотой, а потом горячей водой. Промытый осадок высушивают, озоляют во взвешенном платиновом тигле и прокалывают до постоянного веса. Солянокислый раствор переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, по охлаждению раствора колбу доливают до метки водой и раствор тщательно перемешивают.

Выбор указанных условий обработки (концентрация кислоты, температуры, продолжительности обработки) обусловлен необходимостью растворить полностью перечисленные выше компоненты и вместе с тем по возможности меньше разрушить силикатные минералы.

В аликвотных частях солянокислого раствора определяют компоненты, перешедшие в раствор при обработке кислотой. Первая порция в 100—200 мл служит для определения количества перешедшей в раствор кремневой кислоты, алюминия, железа, кальция и

магния. Кремневую кислоту выделяют обычным методом выпаривания и дегидратации. Следует учитывать, что найденное содержание ее отражает лишь степень легкости, с какой силикаты поддаются действию кислоты, и самостоятельного значения не имеет. Прочие названные определения из первой порции раствора ведут обычными методами. Вторая порция раствора служит для определения сульфат-иона, третья — для определения фосфат-иона. Для определения фосфат-иона в анализируемый раствор вводят соль трехвалентного железа (например железоаммонийные квасцы) в количестве, отвечающем 0,1 г Fe_2O_3 , и обрабатывают аммиаком. Осаждаемая гидроокись железа полностью захватывает фосфат-ион. Осадок отфильтровывают, промывают водой, растворяют в азотной кислоте и далее фосфат-ион осаждают обычным методом (стр. 325).

Из отдельных навесок высушенного не растворимого в воде остатка определяют содержание двуокиси углерода, а также потерю при прокаливании.

Для определения сульфидной серы, принадлежащей не разлагаемой кислотой сульфидам, навеску не растворимого в воде остатка обрабатывают 5% раствором HCl , содержащим гидроксил-амин.¹ Нерастворимый остаток отфильтровывают, смывают в стакан и обрабатывают царской водкой для окисления сульфидов. Раствор выпаривают досуха, обрабатывают небольшим количеством соляной кислоты и вновь выпаривают для удаления нитрат-иона. Сухую массу смачивают соляной кислотой, обрабатывают водой, отфильтровывают нерастворившийся остаток и в полученном солянокислом растворе обычным методом осаждают сульфат бария.

Прокаленный в платиновом тигле не растворимый в кислоте остаток заключает в основном силикаты и кварц. Если необходим полный анализ, не растворимый в кислоте остаток анализируют как силикат: отбирают навески для определения щелочных металлов и для общего анализа.

Щелочные металлы в нерастворимом остатке могут находиться практически только в форме содержащих калий или натрий силикатов. Исключением является случай, когда порода богата полигалитом и си не полностью выщелочен водой при подготовке не растворимого в воде остатка.

Результаты анализа не растворимого в воде остатка выражают в оксидах. Процентное содержание рассчитывают по отношению к нерастворимому остатку, а не к навеске. Расчет минерального состава породы аналогичен приведенному на стр. 174.

¹ Назначение гидроксил-амин — предотвратить окисление сульфидной серы солью окиси железа, образующейся в том случае, если в навеске наряду с сульфидами имеется окисное железо

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОМПОНЕНТОВ¹

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМ-ИОНА

Содержание бром-иона обычно очень мало в натриевых солях, значительно выше в калиевых солях (сотые доли процента) и наиболее высоко в магниевых солях, особенно в карналлитовых породах (0,1—0,3%).

Для определения бром-иона в каменной соли и в других породах с очень малым его содержанием следует рекомендовать колориметрические методы, описанные в разделе «Анализ природных вод и рассолов».

Для пород с более высоким содержанием бром-иона рекомендуются два метода: 1) окисление бром-иона в бромат-ион гипохлоритом натрия с последующим иодометрическим определением бромата; 2) отгонка брома и последующее определение его в дистиллате нитрованием нитратом серебра с установлением эквивалентной точки потенциометрическим методом.

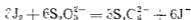
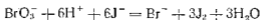
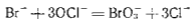
Иодометрический метод

Навеску соляной породы (3—10 г) растворяют в воде и к раствору, не отфильтровывая нерастворимого остатка (если его не много), прибавляют 1 г твердого однозамещенного фосфата натрия и твердого хлорида натрия в количестве, достаточном для того, чтобы раствор был близок к насыщению солью.² Затем прибавляют 3—10 мл 1 н. щелочного раствора гипохлорита, перемешивают и нагревают на песчаной бане или плитке почти до кипения. К горячему раствору прибавляют несколько миллилитров 20% раствора муравьинокислого натрия и продолжают нагревание еще в течение 5 мин. После остывания к раствору прибавляют 1 г KI. Раствор должен при этом остаться бесцветным, что указывает на полное разрушение ранее прибавленного гипохлорита. Затем к раствору прибавляют 25 мл H_2SO_4 (1:5) и 0,5—1 мл 1% раствора $(NH_4)_2MoO_4$ (катализатор). Выделившийся иод титруется 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$.

¹ Микрокомпонентами принято называть компоненты, содержание которых ниже 0,01%. В данном случае мы применяем этот термин и для тех второстепенных в количественном отношении компонентов, содержание которых иногда выходит за рамки тысячных долей процента (например брома, содержание которого иногда выражается десятками долями процента).

² Фосфат натрия и хлорид натрия не должны содержать бромид-иона. Очистка хлорида натрия от бромидов достигается обработкой насыщенного раствора соли хлорной водой, последующим кипячением и перекристаллизацией.

Расчет вытекает из следующих уравнений:



Одному иону брома отвечают шесть молекул тиосульфата натрия; 1 мл 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ отвечает 0,001332 г бромид-иона.

Параллельно проводят холостой опыт с дистиллированной водой, насыщенной хлоридом натрия, к которой добавлены все реагенты в тех же количествах, что и при анализе. Объем раствора тиосульфата, затрачиваемый при холостом опыте, должен быть вычтен из объема тиосульфата, затраченного при основном определении.

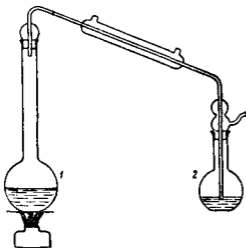
Приготовление раствора гипохлорита натрия — см. «Препаративная работа» (стр. 71).

Потенциометрический метод

Электрометрическое титрование бром-иона раствором нитрата серебра удается лишь при относительно невысоком соотношении содержания хлор- и бром-ионов. В соляных породах это соотношение всегда очень велико (выше 250) и тем больше, чем ниже содержание брома. Поэтому требуется предварительно обогащать навеску бромом.

Обогащение можно провести различными путями. Мы рекомендуем отгонку брома как наиболее простой метод и, кроме того, описываем более сложный метод фракционного осаждения, дающий также хорошие результаты.

Для отгонки брома употребляют прибор, состоящий из дестилляционной круглодонной колбы, холодильника и приемника, соединенных пришлифованными пробками (см. рисунок). В дестилляционную колбу 1



Прибор для отгонки брома

500 мл помещают навеску породы 3—10 г, растворенную в 100 мл воды; раствор подкисляют 1 мл конц. HCl . В приемную колбу 2 вливают 15 мл 5% раствора NaOH и 1 мл 30% раствора H_2O_2 . Раствор разбавляют до объема около 50 мл. Затем в дестилляционную колбу прибавляют по каплям свежеприготовленную хлорную воду до тех

пор, пока окраска брома не сменится светлой зеленовато-желтой окраской хлористого брома. Далее раствор кипятят до полного его обесцвечивания, поступающего обычно через 10—15 мин. По охлаждении дистилляционной колбы испытывают полноту отгонки путем прибавления нескольких капель хлорной воды: раствор должен остаться бесцветным. Если раствор окрасился, отгонку повторяют. Раствор из приемной колбы переносят в стакан, колбу и холодильник омывают водой, которую присоединяют к основному раствору. Далее раствор кипятят до разрушения перекиси водорода. По остывании к раствору прибавляют азотную кислоту до слабокислой реакции и 1—2 г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

В подготовленном таким образом растворе бром-ион титруют потенциометрически 0,1 н. раствором AgNO_3 , как описано на стр. 998.

Обогащение путем *фракционного осаждения* [7] выполняют следующим образом. Навеску 20—25 г соли растворяют в воде и в растворе при нагревании осаждают (без отделения нерастворимого остатка) магний и кальций небольшим количеством концентрированного раствора карбоната натрия. Осадок отфильтровывают и несколько раз промывают водой. Фильтрат выпаривают до концентрации насыщенного соляного раствора. По охлаждении раствор при непрерывном перемешивании обрабатывают тройным объемом спирта и оставляют стоять на несколько часов, время от времени перемешивая. Выпавший осадок хлоридов натрия и калия отфильтровывают и несколько раз промывают 75% спиртом. Объединенный спиртовый фильтрат выпаривают при температуре ниже температуры кипения спирта. Повторного отсаживания, часто рекомендуемого, делать не следует: если при однократном высаливании, как показали наши опыты, потеря брома практически не происходит, то с каждым повторным высаливанием она значительно возрастает. По удалении спирта к раствору прибавляют несколько капель азотной кислоты для нейтрализации соды, раствор помещают в большой стакан и разбавляют водой до 150—200 мл. Стакан защищают от света черной бумагой и в раствор при непрерывном перемешивании (желателина автоматическая мешалка) приливают по каплям в течение 20—40 мин. 200 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 . После ночи стояния осадок отфильтровывают через пористый фильтр-тигель, дно которого покрывают кружочком фильтровальной бумаги для облегчения последующего переноса осадка, и промывают сперва водой, подкисленной азотной кислотой, потом чистой водой. Далее осадок переносят в небольшой стакан или коническую колбу, прибавляют немного воды, подкисленной серной кислотой, и мелкие кусочки металлического цинка. Раствор нагревают на покрытой асбестом плитке до полного восстановления хлорида серебра. Выделившееся серебро отфильтровывают и к фильтрату прибавляют (в небольшом стакане) 20 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 . Осаждение ведут в тех же условиях, какие описаны для первого осаждения. Полученный второй осадок, уже небольшой, включающий практически весь бром, отфильтровывают, промывают, переносят в колбочку и восстанавливают таким же образом, как выше было описано. Полученный раствор считается подготовленным для последующего электрометрического титрования, выполнение которого приведено выше.

Восстановление цинком можно заменить восстановлением сернистым газом в щелочном растворе.

Содержание брома можно определять методами, описанными в разделе «Анализ природных вод». В природных соляных отложениях содержание брома обычно очень мало.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА

Содержание фтора в морской воде принимается равным 1 мг на 1 л. В составе водорастворимых соляных минералов фтор, повидному, не встречается. Однако в составе нерастворимого остатка соляных пород присутствие фтора в форме труднорастворимого фторида кальция весьма вероятно, хотя и мало изучено.

Фтор в водорастворимой части соляных пород может определяться так, как описано для природных вод (стр. 1003), а в нерастворимом остатке — как описано в разделе «Фтор и фториды».

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

Рубидий и цезий в весьма малых количествах могут присутствовать в калийных солях и в особенности в карналлитовой породе. Содержание рубидия в карналлите обычно менее 0,01%, а цезия — в десятки раз меньше.

Такое малое содержание «тяжелых» щелочных металлов наряду с относительно очень высоким содержанием калия делает аналитическое определение рубидия и тем более цезия исключительно трудным. В связи с этим особенное значение приобретает спектральный метод определения рубидия и цезия, который и должен считаться основным методом определения этих элементов.

Для аналитического определения рубидия в карналлитовой породе нами¹ был разработан метод, примененный для определения его в калийных солях Верхнекамского месторождения [4]. Метод заключается в цикле операций, имеющих задачей аналитическое обогащение раствора рубидием с последующим его определением в виде хлоростанната.

Навеску карналлитовой породы 100 г растворяют в горячей воде. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают несколько раз водой. Фильтрат и промывные воды выпаривают до концентрации насыщенного раствора. К охлажденному насыщенному раствору прибавляют при помешивании двойной объем спирта (фильтрат 1). После нескольких часов стояния осадок отфильтровывают, промывают два раза водно-спиртовым (1:2) раствором и растворяют в возможно малом объеме воды. Полученный раствор (фильтрат 2) вновь выпаривают до состояния насыщения, охлаждают, обрабатывают двойным объемом спирта и после стояния осадок отфильтровывают.

Таким образом отделяется значительная часть натрия и некоторая часть калия. Иногда рекомендуется многократное последовательное высаливание рубидия и цезия из все уменьшающихся объемов раствора. Мы убедились, что такой путь ведет к потере большей части рубидия, сокращающегося с калием. Поэтому мы ограничиваемся одной операцией высаливания и при этом рекомендуем «пересаживание» высаленного осадка хлоридов, практически исключая потерю рубидия.

Дальнейшая схема обогащения построена на принципе фракционного осаждения (или «недостаточного осаждения») рубидия с частью калия с помощью сперва кобальтнитрата, а далее хлороплатинатов.

Соединенные фильтраты (1 и 2) после высаливания выпаривают до удаления спирта в до минимального объема. Далее к холодному раствору прибавляют по каплям, при непрерывном перемешивании (лучше — автоматическом), 80 мл раствора $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$. После ночи стояния осадок отфильтровывают и промывают 1% раствором NaCl . Фильтр с осадком высушивают, осадок ссыпают на бумагу, а фильтр озоляют в платиновом тигле. Затем в платиновой

¹ Совместно с А. Н. Федоровой

тигель вносят основной осадок и прокалывают при относительно невысокой температуре, для чего платиновый тигель рекомендуется поместить с помощью асбестового кольца в фарфоровый тигель и нагревать последний. Разложившуюся массу выщелачивают водой и водный раствор с осадком окиси кобальта выпаривают в фарфоровой чашке досуха. Сухой остаток выщелачивают водой, а окиси кобальта отфильтровывают через небольшой фильтр и промывают горячей водой. Фильтрат, содержащий весь рубидий, часть калия и немного натрия, выпаривают с соляной кислотой досуха. Остаток солей растворяют в возможно малом количестве воды и к полученному раствору прибавляют при непрерывном перемешивании малыми порциями 20—25 мл 3% раствора H_2PtCl_6 . Раствор (с осадком) выпаривают до небольшого объема и оставляют стоять на ночь. Далее осадок хлороплатинатов (осадок I) отфильтровывают через маленький фильтр и промывают 2—3 раза малыми порциями холодной воды. Осадок I затем растворяют в горячей воде и платину восстанавливают муравьиноаммонийной солью. Раствор выпаривают досуха (в фарфоровой чашке), слабо прокалывают для удаления аммониевой соли, а остаток после прокалывания смачивают соляной кислотой и выщелачивают водой. Выделившуюся платину отфильтровывают.

Водный фильтр выпаривают до объема 3—4 мл и прибавляют к нему по каплям, при перемешивании, 5—6 мл 3% раствора H_2PtCl_6 . Операцию проводят в маленьком стакане. После стояния осадок (осадок 2) отфильтровывают, промывают 2 раза малыми порциями холодной воды, растворяют в горячей воде, и платина отделяется так, как описано выше. Остаток хлоридов, получающийся в результате описанных операций, имеет вес приблизительно 0,06 г. Он заключает практически весь рубидий; остальную его массу составляет хлорид калия.

Далее следует ряд микроопераций, имеющих задачей дальнейшее отделение рубидия от калия. Успех их обеспечен лишь при соблюдении указанных микромасштабов.

Осадок растворяют в 0,5 мл (10 капель) воды, к раствору прибавляют 4,5 мл смеси спирта с концентрированной соляной кислотой в отношении 2 : 1. После стояния первый осадок калия отфильтровывают через микрофильтр (бумажный) и промывают спиртом. Фильтрат выпаривают в платиновой чашечке досуха и осторожно прокалывают на очень слабом огне, если есть признаки осмеления спирта. Затем остаток растворяют в воде и в случае необходимости фильтруют. Осадок хлорида калия растворяют в 0,3 мл воды и вновь «обрабатывают» 2,7 мл спиртово-солянокислой смеси.¹ Второй осадок хлорида калия отфильтровывают и отбрасывают. Фильтрат выпаривают досуха, слегка прокалывают, растворяют в воде и присоединяют к предыдущему фильтрату. Соединенный раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в 0,8 мл воды и к нему прибавляют 7,2 мл спиртово-солянокислой смеси. После стояния выпавший третий осадок KCl отфильтровывают, промывают 2—3 раза малыми порциями спирта и отбрасывают, а раствор выпаривают досуха. Полученный остаток растворяют в 0,8 мл воды и повторяют описанную выше операцию отсаливания. Если после ночи стояния осадок не выделится, то раствор нагревают до кипения и к нему прибавляют 0,3—0,4 мл 40% спиртового раствора $SnCl_4$. Раствору дают стоять в течение ночи. При этом выпадают кристаллики белого осадка хлоростанната рубидия (Rb_2SnCl_6). Осадок отфильтровывают через очень маленький пористый фильтр (если его нет — через маленький бумажный фильтр), предварительно промытый кислотой, водой и взвешенный после высушивания. Осадок высушивают в термостате при 120° и взвешивают.

Переводный множитель на $RbCl$ — 0,48.

Схема этого сложного метода обогащения и определения дана в табл. 2 (см. вклейку в конце книги). Метод кропотлив, отнимает более двух недель работы, но при правильном выполнении дает хорошие результаты.

В табл. 3 приводятся данные, полученные нами при анализе искусственных смесей солей магния и щелочных металлов, по составу близких к карналитовой породе.

¹ Необходимо иметь стаканчики емкостью в 10 мл.

ТАБЛИЦА 3

Опыты на искусственных смесях солей магния
и щелочных металлов

Натрия, %				Цезия, %
KCl	MgCl ₂ ·6H ₂ O	NaCl	RbCl	RbCl
20	70	10	0,0060	0,0056
20	70	10	0,0070	0,0065
20	70	10	0,0100	0,0093
50	70	50	0,0110	0,0111

Для определения цезия, ввиду крайне малого содержания его в соляных породах, сама ли пригоден какой-либо метод, кроме спектрографического.

Метод обогащения, рекомендуемый для открытия рубидия, может оказаться полезным и для подготовки раствора к спектрографическому определению цезия, так как последний будет находиться в осадках вместе с рубидием. Имея в виду весьма малое содержание цезия в породе, следует для обогащения увеличить исходную навеску последней вдвое и ввести еще одно (второе) кобальт-нитритное выделение, взяв для первого обогащения 200 мл раствора кобальт-нитрита натрия, а для второго сократив 80 мл. Осадок (Rb, Cs)₂SnCl₆ надо растворить в воде, подкисленной соляной кислотой, освободить от олова, осадив его сероводородом, и получить сумму хлоридов рубидия и цезия.

Обычный метод осаждения цезия из сильно солянокислого раствора хлористой сурьмой с дальнейшим удалением сурьмы в форме сульфида и переводом цезия в весовую форму хлорида или сульфата пригоден лишь при относительно большом содержании цезия.¹ Для анализа солевых пород этот метод, по-видимому, не представляет интереса.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИТИЯ

Водорастворимые соляные минералы если и содержат в отдельных случаях литий, то в весьма малых количествах, трудно определяемых. Наиболее пригодным методом определения лития является, как и для рубидия и цезия, спектрографический метод.

Следует иметь в виду, что литий может оказаться приуроченным и к не растворимому в воде остатку, поскольку он склонен адсорбироваться илстыми осадками. Поэтому искать его надо не только в водном растворе, но и в солянокислом.

Небольшие количества лития можно определить полярографически, но при обязательном условии предварительного отделения его от натрия и калия (хотя бы и не совсем полного).

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА

Бор может в небольшом количестве содержаться в водорастворимой части, но более вероятно нахождение его в нерастворимом в воде остатке.

В зависимости от концентрации бор определяется колориметрическим или объемным путем. Методы определения описаны в разделе «Бор и бораты».

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Природная соляная порода, особенно генетически связанная с морской водой, заключает в малых и весьма малых количествах множество разнообразных элементов. Частично они входят в состав водорастворимых соляных минералов, частично — в состав не растворимого в воде остатка.

Исследованиями показано [6], что в калийных солях можно найти медь, свинец, цинк, никель, марганец, мышьяк, не говоря уже о железе, которое в водорастворимой части породы встречается в малом количестве в форме солей закиси, а в нерастворимом остатке является обязательным составляющим. Этим списком не исчерпывается разнообразие состава микрокомпонентов соли.

Определение этих микрокомпонентов является в значительной мере исследовательской работой, выходя за рамки рядового анализа. Трудность анализа заключается в малом содержании этих элементов в породе (доли миллиграмма на килограмм соли). На стр. 938 и 942 указана методика определения микрокомпонентов тяжелых металлов.

При анализе соляных пород следует исходить из большой навески и проводить предварительное «аналитическое обогащение» — приготовить «аналитический концентрат». Мы применяли навески до 20 кг и пользовались для приготовления концентрата ртутью, сульфид которой являлся коллектором для ряда тяжелых металлов. Однако этим методом не вполне удастся выделить интересующие нас элементы из богатого солью раствора.

Весьма перспективным путем является экстрагирование тяжелых металлов в форме дитизионатов. Вопрос этот заслуживает дополнительного исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кадмыкова Е. Н. Зав. лаб., № 4, 397 (1954).
 2. Каширский П. А., Славский Н. М. Методы химического анализа соленой воды и озерной грязи. ОНТИ, 1931.
 3. Методы анализа рассолов и солей. Труды ВНИИГ, XXII (1950).
 4. Морачевский Ю. В. Акцессорные элементы и нерастворимые остатки соликамских карналлитов. В сб. «Соликамские карналлиты», 1936.
 5. Морачевский Ю. В., Башун З. С. Зав. лаб., № 10, 1201 (1952).
 6. Морачевский Ю. В. и др. Очерки геохимии Верхнекамских соляных отложений. Труды ВНИИГ, XVII (1940).
 7. Морачевский Ю. В., Федорова А. Н. Электрометрическое определение малых количеств брома в природных солях и рассолах с высоким содержанием хлора. Труды I Совещания химиков ГГРУ. Госгеолгиздат, 1931.
 8. Сагайдачный А. Ф. Введение в изучение иловых отложений соляных водоемов. Госхимтехиздат, 1933.
- См. также «Основная литература» (стр. 3) и литературу к разделу «Анализ природных вод».

¹ Нередко применяется термин «предварительное концентрирование элемента», под которым понимается цикл операций, имеющих целью из большой массы (навески) вещества с очень малым содержанием интересующего элемента выделить относительно малую массу осадка (или раствора), содержащую полностью все количество определяемого элемента и лишь небольшую часть сопутствующих. Мы полагаем более правильными введенные нами термины: «аналитическое обогащение» — для цикла операций и «аналитический концентрат» — для его продукта.