

МИНЕРАЛОГИЯ

И. Д. БОРНЕМАН-СТАРЫНКЕВИЧ

**РАЗЛОЖЕНИЕ КАССИТЕРИТА СПЛАВЛЕНИЕМ С БУРОЙ  
И НЕКОТОРЫЕ ДЕТАЛИ ЕГО ПОЛНОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

(Представлено академиком В. Г. Хлопиным 5 VI 1939)

Искание новых методов разложения касситерита натолкнуло меня на мысль воспользоваться свойством оловянного камня кристаллизоваться из расплавленной буры, использованным еще Бундером <sup>(1)</sup> в 1870 г. для получения искусственного касситерита.

Сплавление происходит нацело в течение короткого времени при условии перемешивания сплава. Дальнейший полный анализ несколько усложняется присутствием бора, удаляемого однако без особых затруднений выпариванием с серной и втористоводородной кислотами. Сплав с бурой растворяется в этой смеси чрезвычайно быстро, и при наличии его в мелких кусочках реакция идет даже бурно, и следует прикрыть чашку стеклом во избежание потерь. Затем происходит спокойное выпаривание до выпадения объемистого осадка борофтористых соединений, переходящих в раствор лишь при более сильном нагревании с выделением паров SO<sub>2</sub> и разложением серной кислотой по уравнению:



В результате остается сплав пиросульфата натрия, со всеми составными частями касситерита. При обработке винной кислотой все переходит в раствор.

Дальнейшее выделение олова в виде сернистого не рационально, как части, сильно преобладающей над всеми остальными, но здесь намечаются возможности подобрать условия виннокислого гидролиза таким образом, чтобы в осадок выпали земельные кислоты, а олово осталось в растворе.

Для определения олова иодометрическим титрованием, где бор удалять из раствора не надо, способ сплавления с бурой вполне приемлем.

Ниже описывается ход анализа касситеритов из двух месторождений Калбинского хребта, переданных мне Я. Д. Готманом (см. таблицу).

Спектроскопический анализ (С. А. Боровик) обнаружил присутствие кроме олова Si, Ti, Zr, Nb, Ta, Fe, Mn, поэтому примененная методика ограничена лишь этими составными частями.

1. **О п р е д е л е н и е о л о в а.** 3—4 г сплавленной буры (лучше всего буру сплавлять небольшими порциями в платиновой чашке, закрытой платиновой пластинкой) сплавляется в платиновом тигле, и после охлаждения вносится навеска касситерита 0.2—0.3 г. Тигель закрывается крышкой и нагревается в электрической тигельной печи при 900° в течение 15—20 минут. Затем в тигель вставляется платиновый шпатель, и при помощи щипцов с платиновыми наконечниками осевший на дно порошок

Результаты анализов касситеритов

Верхнее Бай-Мурзинское месторождение				Урунхай	
Уд. вес	6.932	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.22	6.950	1.06
SnO <sub>2</sub>	96.97%	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.74	97.64%	0.81
SiO <sub>2</sub>	0.06	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.55	0.10	0.35
TiO <sub>2</sub>	0.23	MnO	0.03	сл.	0.05
ZrO <sub>2</sub>	0.15	Прочие	0.07	сл.	0.15
			100.02%	100.14%	

касситерита тщательно перемешивается с плавнем до получения вполне однородной массы. Тигель закрывают крышкой, отогнув ее так, чтобы несмотря на присутствие шпателя тигель был плотно прикрыт. Печь закрывается крышкой и оставляется при 900° около 1/2 часа, затем каждые 20—30 минут содержимое тигля тщательно перемешивают шпателем; при этом выгодно тигель вынимать из печи, вставлять его быстро в плотно обхватывающий треугольник и затем производить перемешивание; тогда частички, приставшие к дну тигля, легко отделяются благодаря вязкости и тягучести застывающей буры.

Через 1 1/2—2 часа сплавление закончено. Слабо розовый цвет застывшего сплава указывает на присутствие неразложившихся невидимых глазу частиц минерала, и сплавление следует продолжить.

При вынимании тигля из печи сплав распределяется шпателем по стенкам, чтобы затем его легче было перевести в раствор. При охлаждении тигель закрывают крышкой, чтобы не произошло потери от растрескивания стекловидного сплава. Охлажденный тигель вместе со шпателем помещают в стакан, обливают водой, прибавляют 5—10 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 50 мл HCl, нагревают до растворения сплава и переносят в коническую колбу для восстановления алюминием и дальнейшего иодометрического титрования<sup>(2)</sup>.

Если на дне стакана окажутся крупинки неразложившегося минерала, то их следует собрать на малом фильтре, тщательно промыть водой, фильтр осторожно просушить, озолить в платиновом тигле и сплавить с 1/2 г буры, что требует не больше получаса. Сплав присоединяют к главному раствору.

Титрование кончают в микробюретке емкостью 5 мл, предварительно оттянувши кончик в капилляр так, чтобы каждая капля равнялась 0.005—0.01 мл. Тогда каждая капля при навеске касситерита 0.3 г будет соответствовать 0.01—0.02% SnO<sub>2</sub>, а при навеске в 0.2 г 0.02—0.04% SnO<sub>2</sub>.

II. О п р е д е л е н и е Si, Ti, Zr, Nb, Ta, Fe, Mn. Разложение навески происходит восстановлением водородом<sup>(2,3)</sup>.

После охлаждения в токе водорода навеска переносится в кварцевую чашку и обрабатывается крепкой соляной кислотой; лодочка отдельно кипятится в пробирке с крепкой соляной кислотой, и раствор присоединяется к главному; чашка покрывается стеклом и осторожно нагревается; после окончания реакции стекло снимают и раствор выпаривают на водяной бане досуха. Прибавляют снова соляной кислоты и несколько капель брома<sup>(4,5)</sup>, нагревают сначала осторожно покрытую стеклом чашку, а затем выпаривают на водяной бане досуха. Выпаривание повторяют 3—4 раза после прибавления соляной кислоты и брома.

Затем по методикам, принятым Ю. Н. Книпович и Всесоюзным институтом минерального сырья, происходит отдельная обработка растворимой в соляной кислоте части и нерастворимого остатка. Ниобий, титан и цирконий распределяются при этом как там, так и здесь, и поэтому значительно проще дальнейшую обработку вести следующим образом.

Сухой остаток обливают 5—10 мл серной кислоты и нагревают до прекращения или почти до прекращения выделения паров SO<sub>3</sub>. Остаток обрабатывают водой и кипятят; вследствие гидролиза осаждаются Nb, Ta, Ti и Zr

и небольшие количества неулетевшего олова. После отстаивания осадок фильтруют, промывают водой; фильтрат осаждают аммиаком; осаждается железо и небольшие количества Ti и Zr. Осадок промывают 2—3 раза холодной водой, растворяют в соляной кислоте и осаждают либо 2-й раз аммиаком при индикаторе метил-рот, либо пиридином для полного отделения марганца. Оба фильтрата соединяют, выпаривают, прибавляют серной кислоты, выпаривают в кварцевой чашке до паров SO<sub>3</sub>, прибавляя, если нужно для удаления органики, азотную кислоту. Выпаривают до малого объема, разбавляют водой, прибавляют азотную кислоту, азотнокислое серебро и надсерноокислый аммоний, определяя колориметрически марганец (см. Тредвель, II, кн. I, стр. 97).

Первый осадок, полученный гидролизом, прокаливают, взвешивают и сплавляют с пиросульфатом калия. Сплав в тигле обрабатывают винной кислотой, прибавляемой примерно в количестве взятого для сплавления пиросульфата, раствор переносят в стакан, нагревают и фильтруют выделившуюся кремнекислоту. Вес SiO<sub>2</sub> проверяют выпариванием с плавиковой и серной кислотами. В фильтрат от SiO<sub>2</sub> пропускают сероводород сначала при нагревании, затем на холоду, и удаляют олово фильтрованием. Осадок от аммиака (Fe) также прокаливают, сплавляют с пиросульфатом, обрабатывают винной кислотой, удаляют следы олова сероводородом и осаждают аммиаком сернистое железо. Осадок фильтруют, растворяют в соляной кислоте, окисляют азотной кислотой и осаждают железо в виде гидрата, прокаливают и взвешивают Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Фильтрат от сернистого железа прибавляют к I фильтрату от олова, т. е. к главной массе Nb, Ta, Ti, Zr. После удаления сероводорода подкисляют серной кислотой и осаждают на холоду купферомом. Осадок осторожно сушат, прокаливают и взвешивают. Затем сплавляют с пиросульфатом и сплав выщелачивают в тигле 1%-м раствором таннина в 10%-м растворе соляной кислоты<sup>(6)</sup>. Раствор выливают в стакан, тигель несколько раз споласкивают водой. Красноватый осадок упорно пристает к стенкам тигля, его следует несколько раз обтереть влажной фильтровальной бумагой или же сохранить для последующего прокаливания полученного осадка суммы ниобия и тантала. Раствор с танниновым осадком кипятят и оставляют стоять на водяной бане 2—3 часа или на ночь. Осадок фильтруют, промывают танниновым реактивом, прокаливают и взвешивают сумму Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Фильтрат подкисляют серной кислотой и осаждают купферомом, фильтруют, осторожно сушат, прокаливают и взвешивают ZrO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub>. Сплавляют с пиросульфатом, выщелачивают серной кислотой и перекисью водорода, определяют титан колориметрически. Раствор переносят в стакан, прибавляют серной кислоты до 10% по объему и осаждают фосфорнокислый цирконий фосфорнокислым аммонием. Оставляют стоять несколько часов или на ночь, фильтруют, осторожно озоляют и взвешивают фосфорнокислый цирконий.

Сумму пятиокисей ниобия и тантала сплавляют с пиросульфатом, выщелачивают щавелевой кислотой и отделяют тантал таннином по Schoeller'у (Лендель и Гиллебранд, стр. 519). В фильтрате осаждают ниобий аммиаком.

Оба прокаленных осадка пятиокисей ниобия и тантала следует проверить выпариванием с серной и плавиковой кислотами на кремнезем. Танниновые осадки всегда содержат кремний, не входящий в состав касситерита.

Поступило  
7 VI 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> I. W u n d e r, J. prakt. Chemie, 2, 206 (1870). <sup>2</sup> Ю. Л у р ь е и М. Т р о и ц к а я, Зав. лаб., V, стр. 809 (1936). <sup>3</sup> Н. И. М а т в е е в, Зав. лаб., V, стр. 736 (1936). <sup>4</sup> Ю. Н. К н и п о в и ч, Сборн. «Анализ минерального сырья», стр. 121 (1936). <sup>5</sup> И. П. А л и м а р и н, Методы определения редких и рассеянных элементов в касситерите, Отчет института минерального сырья (1936). <sup>6</sup> В. С. Б ы к о в а, ДАН, XVIII, стр. 155 (1939).