

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. БЫКОВА

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТИТАНА

(Представлено академиком В. И. Вернадским 7 II 1938)

Наиболее точным методом количественного разделения земельных кислот ($Ta_2O_5 + Nb_2O_5$) и титана в настоящее время является «оксалатно-салицилатный» метод Шеллера⁽¹⁾. Метод Шеллера сложен, но к сожалению пока является единственным, лучшим по точности.

В литературе отмечается, что разделение земельных кислот и титана является одним из самых трудных моментов минерального анализа. К тому же выводу пришла и Геохимическая лаборатория Кольской базы Академии Наук при анализе новых минералов, содержащих ниобий⁽²⁾. В данном случае задача оказалась тем сложнее, что эти минералы отличаются большим преобладанием титана и весьма малым содержанием тантала.

После выяснения широкого распространения ниобия в минералах Кольского полуострова, приобретающих промышленное или научное значение, Кольская база поставила задачу разработать метод количественного его определения. Первым результатом явилась работа В. С. Быковой⁽³⁾, где был дан метод определения малых количеств земельных кислот в лопаритовых породах. Была использована «пиросульфатотанниновая» реакция Шеллера, но в состав реактива вместо серной кислоты была взята соляная. При дальнейшем исследовании оказалось, что возможность применения нашего метода ограничивается теми случаями, когда требуется выделить небольшие количества земельных кислот и без последующего разделения пятиокисей на тантал и ниобий. Метод вполне пригоден для таких минералов, как: сфен, рамзаит, астрофиллит и др. с малым содержанием земельных кислот⁽⁴⁾. Но для минералов с большим содержанием земельных кислот, как: лопарит, ферсманит, мурманит, и при разделении выделенных пятиокисей дальше на тантал и ниобий метод оказывается мало удовлетворительным. Большие танниновые осадки земельных кислот трудно освобождаются от титана. В табл. 1 даны результаты разделения ниобия и титана по нашему «пиросульфатотанниновому» методу. Бисульфатный сплав смеси окислов выщелачивался при нагревании 200 см³ таннинового реактива (1 г таннина + 10 см³ HCl + 90 см³ H₂O). Танниновый осадок ниобия отфильтровывался, промывался, прокаливался и операция повторялась. В графе 3 даны веса (a) прокаленных осадков после трехкратной обработки. Из a вычиталось найденное колориметрически количество титана и по разности (b) устанавливалось количество выделенной Nb₂O₅ (графа 5). В графе 6 даны разности

количество Nb_2O_5 , взятых и выделенных в процессе отделения от титана (потеря).

Таблица 1

№ п/п.	Взято		a	TiO_2 в a	b	Потеря Nb_2O_5 (г)
	Nb_2O_5 (г)	TiO_2 (г)				
1	0.0515	0.2500	0.0540	0.0055	0.0485	0.0030
2	0.0510	0.2500	0.0530	0.0046	0.0484	0.0026
3	0.0508	0.2500	0.0530	0.0050	0.0480	0.0028

Результаты опытов показывают, что: 1) для многих случаев метод вполне применим и дает достаточную точность, если учитывать потерю земельной кислоты, закономерно изменяющуюся в зависимости от количества применяемого реактива⁽⁴⁾. 2) Сравнительно большие количества титана (графа 4) в выделенных осадках ниобия (a) показывают, что «пиросульфатнотаннинная» обработка нерациональна при отделении больших количеств земельной кислоты и что метод не применим, когда требуется дальнейшее разделение пятиокисей Ta и Nb.

При отдельном определении Ta и Nb смесь пятиокисей перед их разделением должна быть очищена от титана до минимальных количеств последнего⁽⁵⁾. Кроме того при малых количествах Ta желательно исходить из возможно большей навески. Одновременное выполнение этих условий не достигается «пиросульфатнотаннинным» методом.

В процессе поисков наиболее простого и совершенного способа разделения земельной кислоты и титана мы напали на следующую реакцию. При растворении фторидов земельной кислоты и титана в кислом растворе таннина (1 г таннина + 10 см³ HCl + 90 см³ H₂O) получается довольно устойчивый, прозрачный раствор, из которого при прибавлении борной кислоты выпадает танниновый осадок земельной кислоты, а титан остается в растворе. Оказалось, что при помощи данной реакции быстрее, чем другими способами, достигается разделение данных элементов. Так например, при отделении 50—100 мг Nb_2O_5 от 200—250 мг TiO_2 , после трехкратной обработки, в осадке ниобия титана остается менее 1 мг, и в фильтрате с титаном остается около 4—7 мг Nb_2O_5 . Для извлечения остатков ниобия мы применили «пиросульфатнотаннинный» метод, предварительно видоизменив его в сторону сокращения операций. Путем сочетания этих двух очень простых операций—«фториднотаннинной» и «пиросульфатнотаннинной»—оказалось возможным произвести разделение земельной кислоты и титана с точностью, равной точности наилучшего «оксалатносалицилатного» метода Шеллера.

Разделение. Сумма окислов (0.3 г) растворяется в 2—3 см³ HF в закрытом платиновом тигле при нагревании на водяной бане. После растворения удаляется по возможности весь избыток HF. Прозрачная сиропообразная масса фторидов смывается реактивом (100—200 см³) в стакан. К раствору прибавляется борная кислота (4—5 г на 100 см³ реактива), кипятится минут пять и на несколько часов оставляется на холоду. Осадок фильтруется, промывается тем же реактивом 1:2, разбавленным водой, и прокаливается. Операция дважды повторяется. Осадок перед прокаливанием можно смыть реактивом (100 см³) обратно в стакан, прокипятить и по остывании профильтровать через тот же фильтр. Обычно эта операция излишня, так как борная кислота нацело отмывается с первого раза. При большом количестве титана связывается довольно много

HF, поэтому следует для первой обработки фторидов применять вдвое менее кислый реактив, т. е. чтобы в 100 см³ реактива было 5 см³ HCl. Для повторных же обработок реактив берется вышеуказанного состава, т. е. 1 г таннина + 10 см³ HCl + 90 см³ H₂O. Объем реактива для повторных обработок равен 100—150 см³ при 50—100 мг Nb₂O₅.

Извлечение остатков ниобия. Все фильтраты соединяются. Выпариваются до 400 см³. Нейтрализуются аммиаком. Прибавляется 10—15 г ацетата аммония и 2—3 г таннина. Общий объем 500 см³. Нагревается до кипения. После остывания фильтруется через воронку Бюхнера, промывается 2% NH₄Cl с небольшим количеством таннина. По остывании осадок переносится в стакан, заливается реактивом (1 г таннина + 10 см³ HCl + 90 см³ H₂O) 35 см³ на каждые 0.1 г TiO₂ и кипятится минут 10—15. После ночи стояния фильтруется и прокаленный осадок очищают от титана по нашему «пиросульфаттаннинному» методу⁽²⁾, применяя в конце вместо сплавления с K₂S₂O₇ растворение в HF + H₂SO₄. Окончательный небольшой осадочек прокаливается вместе с основным осадком земельных кислот, общий вес равен *a*.

Ниже дается табл. 2 с результатами разделения по данному методу. Опыты велись главным образом с Nb, так как Ta в минералах нашего района является лишь ничтожной примесью и его влияние сказывается лишь в сторону улучшения результатов. Соотношения Nb₂O₅ и TiO₂ взяты в границах, наиболее характерных для главнейших минералов.

Таблица 2

Взято		<i>a</i>	TiO ₂ в <i>a</i> колор.	Выделено Nb ₂ O ₅ (г)	Потеря Nb ₂ O ₅ (г)
Nb ₂ O ₅ (г)	TiO ₂ (г)				
0.0510	0.2500	0.0502	0.0010	0.0492	0.0018
0.0508	0.2500	0.0502	0.0010	0.0492	0.0016
0.0999	0.2000	0.0984	0.0014	0.0970	0.0029
0.1010	0.2000	0.0998	0.0017	0.0981	0.0029
0.1006	0.2000	0.0997	0.0017	0.0980	0.0026

В табл. 2 в графе 5 даны количества выделенной Nb₂O₅ после вычета TiO₂ (графа 4) из веса прокаленного суммарного осадка (*a*) (графа 3). В графе 6 даны разности между взятыми и выделенными количествами Nb₂O₅ (графы 1 и 5), выражающие потерю ниобия в процессе отделения от титана. Эти последние цифры показывают, что полученные значения на 2—3 мг ниже истинных величин. Потеря того же порядка получается при «оксалатносалицилатном» методе Шеллера при разделении ниобия и титана. Довольно постоянные пределы всегда отрицательной ошибки дают возможность пользоваться эмпирической поправкой, величина которой определяется цифрами графы 6 (табл. 2).

Кольская база им. С. М. Кирова.
Академия Наук СССР.

Получено
11 II 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Schoeller, Analyst, XXI, 57, 72 (1932). ² Бурова, Материалы к геохимии Хибинских тундр, II, 15. ³ Быкова, там же, стр. 39. ⁴ Т. А. Бурова, Тр. Кольской базы Акад. Наук, II. ⁵ Schoeller, Analyst, XXIV (1932).