

НАУЧНЫЕ ЗАМЕТКИ

С. А. ДЕХТРИКЯН

К МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ
ГЕРМАНИЯ В РУДАХ И МИНЕРАЛАХ

Германий относится к числу наиболее редких и рассеянных элементов, встречающихся в природе.

Известны следующие минералы, богатые германием: германит— $\text{Cu}_2(\text{Ge}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Zn})\text{S}_4$ (юго-западная Африка), аргиродит— Ag_8GeS и обнаруженный в последнее время рениерит $(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ge}, \text{Zn})\text{S}$ (Бельгийское Конго), содержащие от 6,5 до 10% германия.

Германий в количестве от 0,0001% до 0,001—0,01% присутствует в виде изоморфной примеси в полиметаллических и медных рудах, а также в углях и изредка в некоторых типах железных руд [1].

В литературе приводится описание ряда количественных—колориметрических методов определения германия, а также методов разложения и отделения его из руд и минералов, содержащих малые количества германия.

А. И. Клалеем (Cluley H. J.) [2] в 1951 г. предложен способ определения германия фенилфлуороном. Последний в солянокислой или сернокислой среде образует с германием нерастворимое комплексное соединение розового цвета. При малом количестве германия указанное соединение (осадок) переходит в коллоидальное состояние; оно растворяется когда к раствору прибавляется желатин.

Впоследствии В. А. Назаренко и Н. Ф. Лебедева [3] применяли этот метод для определения германия в силикатах, сульфидных рудах, в отходах цветной металлургии, в углях, в золе торфов и некоторых минеральных водах.

Указанные авторы предлагают разлагать руды, содержащие германий, серной и фтористоводородной кислотами. Для отделения растворенного таким образом германия от других элементов применяют метод перегонки в 6N солянокислом растворе.

Позднее было предложено вместе с перегонкой применять также экстракцию четыреххлористым углеродом [4].

Н. И. Якимова также применяет (1955 г.) фенилфлуорон, но разложение руды производит азотной и фосфорной кислотами. Отделение германия при этом производится экстракцией четыреххлористым углеродом в 9N солянокислой среде, чем резко сокращается время, затрачиваемое на анализ. Кроме фенилфлуорона, для определения гер-

мания в литературе указываются также другие реактивы, как-то: гематоксиллин, ацетатхинализарин и т. д.

Для колориметрического определения германия, наиболее приемлемым является предложенный в 1936 г. И. П. Алимариным и Б. Н. Ивановым-Эминым колориметрический метод определения германия с помощью молибденовокислого аммония [5, 6].

Сущность данного метода заключается в том, что германий в азотнокислой, сернокислой или уксуснокислой среде при наличии молибденовокислого аммония образует гетерополярное, растворимое комплексное соединение желтого цвета. Как известно закон Бerra применим при условии содержания GeO_2 не более 40 мг на 1 литр, а минимальный предел содержания для определения германия—1:1000000.

Согласно литературным данным, фенилфлуорон по сравнению с молибденсвокислым аммонием—более чувствительный реактив, но преимущество вышеприведенного метода состоит в том, что молибденовокислый аммоний является дешевым и более доступным реактивом.

При вышеуказанном методе определения германия разложение руды производится серной, азотной и фтористоводородной кислотами, а отделение германия от других элементов производится путем перегонки в 6N солянокислой среде (Gelly перегоняется при температуре $+86^\circ$), после чего германий окончательно отделяется от других элементов в виде сульфида.

Для определения малых количеств германия в некоторых рудах и минералах Армянской ССР (в галените, сфалерите, энаргите, борните, хромите, цинковом концентрате и др.), нами разработан следующий вариант определения германия с молибденовокислым аммонием.

1. Для разложения указанных руд применяется сплавление их с перекисью натрия.

2. Отделение германия из полученного раствора производится экстракцией четыреххлористым углеродом.

3. Отделенный германий определяется колориметрически с помощью молибденовокислого аммония.

Экспериментальная часть

Разложение руды

Учитывая некоторые отрицательные стороны мокрого способа разложения руд, в частности: а) применение фосфорной кислоты, которая мешает определению германия молибденовокислым аммонием, б) отрицательное действие фтористоводородной кислоты и сероводорода, мы нашли удобный и приемлемый способ сплавления руды с помощью перекиси натрия.

После растворения сплава в соляной кислоте, аммиаком осаждаем полуторные окислы, вместе с которыми осаждается весь содержащийся в растворе германий.

Экстракция

Для удаления германия из гидроксильной смеси, после растворения его в соляной кислоте (4:1) производим экстракцию четыреххлористым углеродом, а для отделения германия от последнего производим реэкстракцию водой.

В литературе указывается [7], что трехвалентный мышьяк также экстрагируется четыреххлористым углеродом, поэтому до экстракции мышьяк окисляют бертолетовой солью.

При предложенном нами способе получения сплава, мышьяк в растворе всегда является в соединениях пентавалентным и не экстрагируется четыреххлористым углеродом, благодаря чему мы минуем процесс окисления мышьяка.

Указанный способ экстракции дает возможность отделить германий от элементов, мешающих его определению. Таковыми являются мышьяк, кремний и др. Относительно фосфора данных не приводим, так как в образцах, подвергнутых анализу, согласно спектральному исследованию, фосфор полностью отсутствует.

Приготовление стандартного раствора германия и его колориметрия

Для приготовления стандартного раствора 0,1222 г (эталон) металлического германия растворяем в 15 мл 10% азотной кислоты, прибавляем несколько капель перекиси водорода и медленно подогреваем. При нагревании вновь добавляем несколько капель перекиси водорода. После полного растворения германия, раствор охлаждаем и нейтрализуем гидроокисью натрия (фенолфталейн); незначительный избыток последнего нейтрализуем прибавлением 2—3 капель 2N серной кислоты.

Приготовленный таким образом раствор наливаем в литровую колбу и разбавляем до метки.

1 мл такого раствора содержит 0,1222 мг Ge, что соответствует 0,17606 мг GeO_2 .

В мерных колбах емкостью 25 мл готовим шкалу стандартных растворов, содержащих 0,05—1 мг GeO_2 в следующем порядке: 0,05—0,07—0,08—0,1—0,15—0,2—0,25—0,3—0,5—0,8—1 мг GeO_2 . В каждую из них прибавляем 2—4 мл свежеприготовленного 5% раствора молибденовокислого аммония, 2 мл 2N серной кислоты и воду до метки.

Одновременно такое же количество реактивов добавляем в водные растворы германия, полученные экстракцией и реэкстракцией из руд. Интенсивность окраски растворов не изменяется в течение 20—30 мин., после чего постепенно слабеет.

Для проверки точности метода экстракции и реэкстракции, производимой четыреххлористым углеродом и водой, нами проведены следующие испытания.

На растворы, содержащие германий известной концентрации, мы добавляли четыреххлористый углерод: в первый раз 20 мл, во второй и третий—по 10 мл и подвергали экстракции. После двукратной реэкстракции, проведенной 5—6 мл воды, водные растворы германия

Таблица 1
Определение GeO_2 молибденово-кислым аммонием после экстракции с четыреххлористым углеродом

Взято в мг GeO_2	Найдено GeO_2 в мг	Ошибка в мг
0,050	0,045	—0,005
0,070	0,070	±0,000
0,080	0,078	—0,002
0,100	0,100	±0,000
0,150	0,150	±0,000
0,200	0,150	—0,050
0,200	0,200	±0,000
0,500	0,550	+0,050
0,500	0,500	±0,000
0,800	0,800	±0,000
1,000	1,200	+0,200
1,000	1,000	±0,000

переливали в мерные колбы емкостью в 25 мл, добавляли 2—4 мл 5% раствора молибденовокислого аммония, 2 мл 2N серной кислоты, воды до метки и через 2—5 мин. сравнивали окраски с одновременно приготовленной шкалой стандартных растворов. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Сравнение данных, приведенных в таблице, показывает, что результаты анализа почти совпадают с известными количествами взятых стандартных растворов.

Ход анализа

2 г хорошо размельченной руды в железном тигле смешиваем с 4—5 г перекиси натрия, помещаем в холодный муфель, температуру которого поднимаем постепенно, и перемешиваем время от времени сплав. После получения однородной густой жидкости, тигель оставляем в муфеле на 5 минут, а затем охлаждаем и помещаем в стакан емкостью 300—400 мл, куда добавляем воду до полного покрытия тигля водой.

После полного разложения сплава, тигель достаем из стакана. Затем раствор подкисляем концентрированной соляной кислотой, подогреваем до 30—40° (не больше) и производим осаждение германия полуторными окислами концентрированного аммиака.

Важным условием для полного осаждения германия с помощью гидроокиси аммония является наличие в растворе достаточного количества железа (железо является коллектором). Несмотря на то, что в процессе сплавления в раствор попадает значительное количество железа, все же в некоторых случаях необходимо в растворе его количество увеличивать.

Для этого до осаждения полуторных окислов необходимо добавить 10—15 мл 10% раствора хлористого железа. После фильтрования осадок полуторных окислов, в котором находится весь германий, промываем 4—5 раз водой.

Осадок растворяем в небольшом количестве соляной кислоты (4:1) и переливаем в стакан, где производилось его осаждение. Затем полученный солянокислый раствор переносим в делительную воронку, емкостью 150—200 мл, прибавляем 20 мл четыреххлористого углерода и в течение 2—5 минут энергично встряхиваем.

После полного отделения четыреххлористого углерода от соляной кислоты, органический слой переливаем в другую делительную воронку емкостью в 75—100 мл. Оставшийся солянокислый раствор снова два раза экстрагируем аналогичным образом. При каждом экстрагировании добавляем 15 мл четыреххлористого углерода. После трехкратной экстракции солянокислый раствор, из которого германий полностью удален, выливаем.

Для удаления незначительных количеств железа и других примесей, экстракт промываем 2 раза 10 мл (4:1) соляной кислоты.

Для полного отделения германия производим реэкстракцию, для чего прибавляем 5—6 мл дистиллированной воды, энергично встряхиваем в течение 2—5 мин. и оставляем до полного расслоения.

Полученный органический слой переливаем в другую делительную воронку, прибавляем еще 5—6 мл воды и по тому же принципу подвергаем реэкстракции. Полученный реэкстракцией водный раствор германия переливаем в мерную колбу емкостью в 25 мл, добавляем 2—4 мл 5% свежеприготовленного раствора молибденовокислого аммония, 2 мл 2N серной кислоты, добавляем дистиллированную воду до метки и колориметрируем обычным способом.

Таблица 2

Определение германия в различных рудах и минералах¹

	Название минералов и руд	Содержание GeO ₂ в %
29/50	сфалерит	0,0010
35/50	сфалерит	0,0010
7	энаргит	0,0009
9	энаргит с примесью теннантита . .	0,0010
14/50	сфалерит	следы
205	хвосты обогатительной фабрики . .	следы
37/50	полиметаллическая руда	0,0010
202	цинковый концентрат	следы
204	медный концентрат	следы
1	сфалерит	следы
2	свинцово-цинковая руда	следы
5	цинковая руда	не обн.
203	свинцовый концентрат	не обн.
4	хромит	не обн.

¹ По данным спектрального анализа, в образцах, приведенных в таблице 2, фосфор отсутствует.

С целью выяснения точности предлагаемого метода, некоторые из полученных образцов были проверены в аналитической группе ИМГРЭ АН СССР.

Сравнительные данные приведены в табл. 3.

Сравнительные результаты показывают, что они совпадают в пределах допустимой точности, что позволяет говорить о практической применимости предлагаемого метода.

Таблица 3

№№	Название минералов и руд	Данные ИМГРЭ с применением фенилфлуорона	Наши данные с применением молибденово-кислого аммония
202	цинковый концентрат	следы	следы
7	энаргит		0,0009
13	цинковая руда, богатая свинцом . .	"	следы
9	энаргит с примесью теннантита . .	"	0,0010
204	медный концентрат	"	следы
1	сфалерит	"	следы
37/50	полиметаллическая руда	"	0,0010
205	хвосты обогатительной фабрики . .	"	следы
203	свинцовый концентрат	—	не обн.
4	хромит	—	не обн.

З а к л ю ч е н и е

1. При определении незначительных количеств германия применяется перекись натрия, как наилучший способ разложения руд.

2. При наличии значительного количества железа в растворе германий полностью осаждается с помощью гидроокиси аммония.

3. При экстракция германия из солянокислого раствора (4:1) четыреххлористым углеродом достигается полное отделение его от других примесей.

4. Предлагаемый метод дает возможность легко и быстро определить германий в различных рудах при его содержании в пределах от 0,001—0,0003%.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 18 VI 1957 г.

Ս. Հ. ԴԵԽՏՐԻԿՅԱՆ

ԳԵՐՄԱՆԻՈՒՄԻ ՓՈՔՐ ՔԱՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ԱՆԱԼԻՏԻԿ
ՄԵԹՈԴ

Ա. մ փ ո փ ու մ

Գրականության մեջ հայտնի են գերմանիումի պարունակող հանքանյութերի և միներալների քայքայման, գերմանիումի անջատման ու որոշման տնային մի շարք մեթոդներ, որոնք մեծ մասամբ կապված են ժամանակի երկար տևողության, թորման պրոցեսի և թանկարժեք ռեակտիվների՝ ֆենիլֆլուորոնի, ացետատիսինալիզարինի, գեմատոկսիլինի հետ և այլն: Նշված հանգամանքներն առիթ հանդիսացան մշակել Ի. Պ. Ալիմարինի և Բ. Ն. Իվանով — էմինի [6, 7] առաջարկած ամոնիումմոլիբդատով գերմանիումի կոլորիմետրիկ որոշման մեթոդի մեկ այլ վարիանտ, որը կատարվում է համեմատաբար լավի աբազ և էթանադին ռեակտիվների օգնությամբ:

Մշակված մեթոդի էությունը հետևյալն է՝

1) 2 գրամ մանրացված հանքանյութը լցնել երկաթե տիպի մեջ և 4—5 գրամ նատրիումի պերօքսիդի հետ լավ խառնելուց հետո, դնել սառը մուֆելի մեջ և վերջինիս ջերմաստիճանն աստիճանաբար բարձրացնել:

2) Թանձր միապաղաղ հոսող հեղուկ ստացվելուց հետո, տիպը թողնել մուֆելում ևս 5 րոպե, որից հետո սառեցրած տիպը դնել 300—400 մլ բաժակի մեջ, ավելացնել ջուր, մինչև նրա լրիվ ծածկվելը: Համաձուլվածքը քայքայվելուց հետո տիպը բաժակից դուրս հանել:

3) Ստացված լուծույթը կոնցենտրիկ աղաթթվով թթվեցնելուց հետո տաքացնել 30—40° ոչ ավել և կոնցենտրիկ ամոնյակով նստեցնել անալիտիկ Յ-րդ խմբի հիդրօքսիդները, որոնց հետ համատեղ նստում է գերմանիումի հիդրօքսիդը:

Գերմանիումի լրիվ նստեցման կարևոր պայմանն է հանդիսանում՝ լուծույթում զգալի քանակությամբ երկաթի առկայությունը: Թեև միահալույթ կատարելու ժամանակ տիպից լուծույթի մեջ է անցնում որոշ քանակությամբ երկաթ, այնուամենայնիվ երբեմն անհրաժեշտ է՝ նախքան հիդրօքսիդների նստեցնելը, ավելացնել լուծույթին 10—15 մլ 10 % երկաթքլորիդի (FeCl_3) լուծույթ (երկաթը հանդիսանում է կոլեկտոր):

Հիդրօքսիդային նստվածքը, որի մեջ գտնվում է ամբողջ գերմանիումը, ֆիլտրելուց հետո լվանալ 5—6 անգամ:

4) Որքան հնարավոր է քիչ քանակությամբ աղաթթվով (4:1) նստվածքը տեղափոխել այն բաժակի մեջ, որի մեջ կատարվել է հիդրօքսիդների նստեցումը: Ստացված աղաթթվային լուծույթը տեղափոխել 150—200 մլ բաժանող ձագարի մեջ, ավելացնել 20 մլ տետրաքլոր-ածխածին և 2—5 րոպե ինտենսիվ թափահարել: Տետրաքլոր-ածխածնային շերտն աղաթթվային շերտից լրիվ անջատվելուց հետո, տեղափոխել մեկ այլ բաժանող ձագարի մեջ՝ տարողությամբ 75—100 մլ: Մնացած աղաթթվային լուծույթի վրա ավելացնել ևս 2 անգամ 15-ական մլ տետրաքլոր-ածխածին և վերոհիշյալ ձևով ենթարկել էկստրակցիայի: Ստացված 3 էկստրակտները միացնել մեկ բաժանող ձագարի մեջ, իսկ աղաթթվային լուծույթը, որից լրիվ հեռացել է գերմանիումը, թափել: Գերմանիումի քլորիդ (GeCl_4) պարունակող տետրաքլոր-ածխածնային էկստրակտում անցած երկաթի, ինչպես նաև այլ խառնուրդների շնչին մնացորդները հեռացնելու նպատակով, լվանալ այն 2 անգամ աղաթթվի (4:1) 10 մլ լուծույթով:

5) Գերմանիումը տետրաքլոր-ածխածնային շերտից հեռացնելու նպատակով, կատարել ռեէկստրակցիա ջրով՝ ավելացնել 5—6 մլ ջուր և 2—5 րոպե ինտենսիվ թափահարել, որից հետո թողնել մի քանի րոպե և անջատված տետրաքլոր-ածխածնային շերտը տեղափոխել մյուս բաժանող ձագարի մեջ, ավելացնել ևս 5—6 մլ ջուր ու նույն սկզբունքով ենթարկել ռեէկստրակցիայի:

6) Ստացված գերմանիումի ջրային լուծույթները տեղափոխել 25 մլ չափող սրվակի մեջ, ավելացնել 2—4 մլ 50% թարմ պատրաստված ամոնիումմոլիբդատ, 2 մլ 2 N ծծմբական թթու և ջուր մինչև գիծը: 5—10 րոպե սպասելուց հետո՝ համեմատել առաջացած գունավորումները միաժամանակ նույն քանակի ռեակտիվների պարունակությամբ պատրաստած GeO_2 -ի ստանդարտ լուծույթի շկալայի հետ: Անալիզի ընթացքը տևում է 2,5—3 ժամ:

Մշակված վարիանտով հեղինակը կատարել է Հայաստանի մի շարք հան-

քանյութերի և միներալների (էնարգիտ, սֆալերիտ, գալենիտ, բոռնիտ, քրոմիտ, բազմամետաղային հանքանյութ, պղնձի, ցինկի կոնցենտրատներ և այլն) անալիզներ, որոնց տվյալները ստուգված են ՍՍՌՄ-ի Գիտությունների ակադեմիայի ՀԷՄԳԻ-ի անալիտիկ խմբի կողմից:

Առաջարկված մեթոդը թույլ է տալիս անել հետևյալ եղրակացությունները.

1. Գերմանիումի շնչին քանակությունները որոշելու նպատակով, կիրառված է նատրիումի պերօքսիդը, որպես գերմանիում պարունակող սուլֆիդային հանքանյութերի քայքայման լավագույն միջոց:

2. Նրկաթի զդալի քանակության առկայության դեպքում, աղաթթվային լուծույթում եղած գերմանիումը լրիվ նստեցվում է ամոնիակի հիդրօքսիդով:

3. Աղաթթվային լուծույթից (4:1) տետրաբլոր-ածխածնով կատարված էկստրակցիայի միջոցով հնարավոր է գերմանիումը լրիվ բաժանել այլ խառնուրդներից:

4. Անալիտիկ մեթոդի այս վարիանտը հնարավորություն է տալիս կարճ ժամանակաընթացքում արագ ու հեշտ ձևով հանքանյութի մեջ գերմանիումի որոշումը կատարել 0,001—0,0003 տոկոսային պարունակության սահմաններում:

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Магакьян. Рассеянные и редкоземельные металлы. Изд. АН АрмССР, 1957 г.
2. H. J. Cluley. Analyst, 76, 523 (1951).
3. В. А. Назаренко, Н. Б. Лебедева. Сборник химических, физико-химических и спектральных анализов.
4. W. Schneider Jr., Mikrochim, Acta, № 2, 263 (1954).
5. И. П. Алимарин, Б. Н. Иванов-Эмин. ЖНХ, 9, 1334 (1936).
6. Э. Б. Сендел. Колориметрическое определение следов металлов. Госхимиздат, 1954.
7. З. Ф. Шахова, Р. К. Моторкина, Н. Н. Мальцева. Определение германия в виде германомолибденовой кислоты, после отделения от некоторых элементов методом экстракции. ЖНХ. т. XII, вып. № 1, 1957.