

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. А. Дехтрикян

К определению германия в молибденитах и других
 сульфидах

(Представлено академиком АН Армянской ССР И. Г. Магакьяном
 20. III. 1959)

Для разложения руд и минералов, содержащих германий, существуют, в основном, два способа: кислотный и сплавления⁽¹⁾.

Кислотным способом молибденовые руды—молибденит и молибденовые концентраты, разлагаются неполностью, в то время как способом сплавления разлагаются полностью. Разложение руд последним способом происходит в железных или никелевых тиглях с перекисью натрия. Но железные тигли нельзя использовать, так как они содержат в себе до 5—6γ германия, т. е. иногда даже больше, чем в самих молибденитах; никелевые же тигли дефицитны.

Исходя из вышеуказанных трудностей, необходимо было разрешить следующие задачи:

1) молибденит превратить в окись, причем окислитель выбрать такой, чтобы в ходе анализа, особенно при отделении германия, он не способствовал бы образованию нерастворимых соединений, вызывающих помутнение раствора и частичную адсорбцию германия;

2) упростить по возможности ход анализа.

Для этой цели использован метод разложения углистых материалов со смесью окиси и нитрата кальция⁽¹⁾.

Для определения германия в молибденитах в качестве окислителя мы применили нитрат калия, так как нитрат кальция образует большой объемистый осадок, который мешает работе и приводит к потерям германия.

Смесь окиси кальция и нитрата калия при температуре 550—600° путем спекания полностью разлагает сульфиды. При этом образуется спек германата калия и молибдата кальция⁽²⁾, который фосфорной кислотой⁽¹⁾ и водой переводится в раствор; далее германий экстрагируется обычным способом^(1,3).

После этого германий определяется фенилфлуороновым методом⁽⁴⁾.

Результаты проведенных анализов (табл. 1) позволяют изложить методику определения германия в молибденидах и молибденовых концентратах.

Ход анализа. В фарфоровой чашке (диаметром 5—10 см) перемешивают 0,5—1 г тщательно измельченного исследуемого материала с 0,5 г безводной окиси кальция и 6—8 мл насыщенного водного раствора нитрата калия. Полученную смесь выпаривают на водяной бане досуха. Далее чашку помещают в холодный муфель и

Таблица 1

№ проб	Наименование сульфидов	Разложение	
		перекисью натрия способом сплавления Ge в %	нитратом калия и окисью кальция путем спекания Ge в %
52 а/58	Молибденит	0,00125	0,00135
56/38	Молибденит	0,00112	0,00120
50 а/58	Молибденовый концентрат	0,00110	0,00140
226/56	Молибденит	0,00027	0,00031
Г—7/58	Молибденит	0,00020	0,00024
31/58	Богатая молибденовая руда	0,00030	0,00030

постепенно повышают температуру до 550—600°. Время от времени смесь перемешивают шпателем и измельчают, так как в противном случае поверхностный слой затвердевает и покрытая им масса не окисляется. Смесь прокалывают при данной температуре до превращения в белый порошок*. Затем чашку охлаждают, прибавляют 5—6 мл фосфорной кислоты, 5 мл воды и подогревают сначала на водяной, а затем на песчаной бане до сиропообразного состояния** (1). После этого чашку снова охлаждают и с помощью 25 мл воды и 75 мл 12 н соляной кислоты раствор переносят в 200-миллилитровую делительную воронку и обычным способом подвергают экстракции четыреххлористым углеродом. В делительной воронке может появиться некоторое помутнение, но это не мешает экстракции.

Далее германий определяют колориметрическим методом с использованием реактива фенилфлуорона, который в 1н солянокислой среде с германием дает комплексное соединение розово-красного цвета (1,4).

Нашей основной целью было определение германия в молибденидах, однако в процессе работы мы применили этот метод разложения также к другим сульфидным минералам: энаргиту, сфалериту, халькопириту, пириту, борниту и др.

* Иногда при вышеуказанной температуре, хотя сульфиды полностью разлагаются, но не белеют, а превращаются в черную массу. Этот случай характерен для молибденовых концентратов, содержащих медь и другие сульфидные минералы.

** С целью полностью удалить азотную и азотистую кислоты.

Многочисленные опыты показали, что указанные минералы так же хорошо разлагаются описанным способом (табл. 2).

Данные табл. 1 и 2 показывают, что ошибка в результатах химического анализа при различных способах разложения сульфидов не выходит за пределы допустимой, что позволяет сделать следующий вывод.

Таблица 2

№ проб	Наименование сульфидов	Р а з л о ж е н и е	
		азотной, фтористоводородной и фосфорной кислотами, кислотным способом Ge в %	окисью кальция и нитратом калия путем спекания Ge в %
100	Пирит-халькопиритовый концентрат	0,0030	0,0031
20/56	Сфалерит	0,0010	0,0011
8/56	Энаргит	0,0028	0,0028
15/59	Энаргит	0,0022	0,0021
14/59a	Медный концентрат (энаргит, борнит, халькопирит)	0,0035	0,0035
123	Сфалерит	0,0019	0,0020
436	Халькопирит	0,0002	0,0002
21	Борнит	0,0020	0,0019

Описанный новый вариант разложения сульфидных минералов, молибденита и молибденовых концентратов путем спекания окисью кальция и нитрата калия имеет следующие преимущества:

1) по сравнению с методом сплавления в ходе анализа сокращается ряд процессов (выщелачивание, нейтрализация, осаждение гидроокисей и их растворение), что приводит к упрощению метода анализа и к экономии времени аналитика почти наполовину.

2) употребляемая при кислотном способе платиновая чашка заменяется дешевой и легко приобретаемой фарфоровой чашкой и одновременно исключается применение ядовитой фтористоводородной кислоты.

Институт геологических наук
Академии наук Армянской ССР

Ս. Ն. ԴԵՂՏՐԻԿՅԱՆ

Պեքմանիումի որոշումը մոլիբդենիտների և այլ սուլֆիդների մեջ

Հողվածում հեղինակն առաջարկում է մոլիբդենիտների և այլ սուլֆիդների մեջ գերմանիումի որոշման համար քայքայման մի նոր վարիանտ, որը կատարվում է բովման կղանակով կալցիումի օքսիդի և կալիումի նիտրատի միջոցով ⁽¹⁾:

Անալիզի ընթացքը. — Հախճապակյա թասի մեջ սուլֆիդային կոնցենտրատի, կալցիումի օքսիդի և կալիումի նիտրատի խառնուրդը 550—600°-ի տակ ենթարկվում է չրիվ բովման, ստացվում է կալիումի գերմանատ և կալցիումի մոլիբդատ ⁽²⁾:

Ստացված նյութը ֆոսֆորական թթվի և յիչ ջրի օդնությամբ անհրաժեշտ է վերածել լուծույթի. վերջինս տաքացնել սկզբում ջրային բաղնիքի. իսկ հետո ավազի բաղնիքի վրա մինչև մածուցիկային վիճակի վերածվելը (1):

Այնուհետև թասը սառեցնել և 25 մլ ջրի ու 75 մլ 12 N աղաթթվի օդնությամբ լուծույթը տեղափոխել բամանոց ձազարի մեջ և սովորական եղանակով ենթարկել էքստրակցիայի՝ տետրաբյուրածխածնի միջոցով (1,3):

Ինէքստրակցիայի ստացված դերմանիումի ջրային լուծույթը ենթարկել կոլորիմետրիայի. ընդունելով ունակտիվ՝ ֆենիլֆլուորոն, որը դերմանիումի հետ 1 N աղաթթվի միջավայրում առաջացնում է դեղնակարմրավուն կոմպլեքս միացություն (1):

Մոլիբդենիտների, մոլիբդենային կոնցենտրատների և այլ սուլֆիդային միներալների մեջ դերմանիումի որոշման համար առաջարկված քայքայման այս նոր վարիանտը, որը կատարվում է բովման եղանակով (կալցիումի սրսիդի և կալիումի նիտրատի միջոցով) միահալույթի և թթվային եղանակների նկատմամբ ունի հետևյալ առավելությունները:

1. Միահալույթի եղանակի հետ համեմատած բովման եղանակի դեպքում կրճատվում են՝ չեզոքացման, հիդրօքսիդային խմրի նստեցման և նրա լուծման պրոցեսները, որով խնայվում է ժամանակը մոտ կիսով չափ:

2. Թթվային եղանակի համեմատությամբ՝ պլատինե թասը փոխարինվում է էժան և հեշտ ձեռք բերվող հախճապակյա թասով. հետևապես կրճատվում է ֆտորաջրածնային թթվի օգտագործումը, որն ինչպես հայտնի է խիստ թունավոր է:

ЛИТЕРАТУРА — ԿՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1 В. Н. Назаренко, Н. В. Лебедева и Р. В. Равицкая, „Заводская лаборатория“ № 1, 1958. 2 Б. Н. Ранский, „Заводская лаборатория“, № 7, 1958. 3 В. Гиллебранд и Г. Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, Госхимиздат, стр. 323, 1957. 4 Г. Клауей, Analyst, 76, 523 (1951).