

В. М. СЕНДЕРОВА

МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ГИПОГЕННЫХ  
И ГИПЕРГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ ВИСМУТА

Висмут как химический элемент известен с XIV столетия. В XVI в. его стали применять в виде окиси для изготовления красок. Кларк висмута  $1 \cdot 10^{-5}$ , радиус иона  $\text{Bi}^{III}$ —1,20 А. Висмут находится в главной подгруппе пятой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Атомный вес его 209. По своей распространенности в природе висмут занимает такое же место, как сурьма, ниобий, тантал, платина, серебро, таллий, индий.

К числу гипогенных минералов висмута относятся:

Самородный висмут — Bi	Клапротит — $\text{Cu}_6\text{Bi}_4\text{S}_9$
Висмутистое золото — (Au, Bi)	Ширмерит — $\text{PbAg}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$
Мальдонит — $\text{Au}_5\text{Bi}$	Арамайонт — $\text{Ag}(\text{Sb}, \text{Bi})\text{S}_2$
Висмутин (висмутинит, висмутовый блеск) — $\text{Bi}_2\text{S}_3$	Матильтид — $\text{AgBiS}_2$
Тетрадимит — $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$	Эмплектит — $\text{CuBiS}_2$
Теллуробисмутит — $\text{Bi}_2\text{Te}_3$	Бенжаминит — $\text{Pb}(\text{Sn}, \text{Ag})\text{Bi}_2\text{S}_4$ (?)
Грюнлингит — $\text{Bi}_4\text{TeS}_3$	Хаммарит — $\text{Pb}_2\text{Cu}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$ (?)
Жозевит — $\text{Bi}_3\text{Te}(\text{S}, \text{Se})$ (?)	Козалит — $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$
Пильзенит (верлит) — $\text{Bi}_3\text{Te}_2$ (?)	Кобеллит — $\text{Pb}_2(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{S}_5$
Гуанахуатит — $\text{Bi}_2(\text{S}, \text{Se})_3$	Виттит — $\text{Pb}_5\text{Bi}_6(\text{S}, \text{Se})_{14}$ (?)
Виттихонит — $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$	Липдстрёмит — $\text{PbCuBi}_3\text{S}_6$
Рионит (висмутистый теннантит) — $(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}(\text{As}, \text{Bi})_4\text{S}_{13}$	Рецбаит — $\text{Cu}_2\text{Pb}_3\text{Bi}_{10}\text{S}_{19}$ (?)
Беегерит — $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$	Галеновисмутит — $\text{PbBi}_2\text{S}_4$
Гунгаррит — $\text{Pb}_4\text{Bi}_2\text{S}_7$	Вейбуллит — $\text{PbBi}_2(\text{S}, \text{Se})_4$
Лилианит — $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$	Платинит — $\text{PbBi}_2(\text{S}, \text{Se})_3$
Варфант — $\text{Pb}_4\text{Bi}_2\text{S}_7$	Чивватит — $\text{Pb}_3\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ (?)
Айкинит — $\text{PbCuBiS}_3$	Аляскаит — $\text{Pb}(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{Bi}_4\text{S}_8$ (?)
	Гладит — $\text{PbCuBi}_5\text{S}_9$

Из перечисленных минералов наиболее распространенными являются самородный висмут и висмутин. Остальные минералы висмута встречаются значительно реже, хотя и образуют в некоторых месторождениях повышенные концентрации.

В зоне окисления первичные сульфидные минералы висмута подвергаются выветриванию. При этом первоначально образуется сульфат висмута, который чрезвычайно неустойчив и гидролизует даже в кислых рас-

творах, по-видимому, переходя в основные сульфаты, в конечном итоге замещающиеся окисью висмута. При наличии  $\text{CO}_2$  в водах гидролитический распад висмутовых сульфатов может предупреждаться или же он сопровождается осаждением висмута в виде основных карбонатов — соединений, столь же трудно растворимых, как и окиси висмута.

Карбонаты могут возникать и из окислов висмута, в результате взаимодействия последних с водами, несущими  $\text{CO}_2$  (аналогично образованию церуссита из англезита); именно этим путем, возможно, и происходит замещение окиси висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) карбонатными минералами.

При окислении сульфовисмутитов в основном наблюдаются аналогичные явления, и висмут в этом случае прежде всего связывается в виде окиси или основных карбонатов.

В зоне окисления висмут, по сравнению с цинком, медью, свинцом и другими элементами, мигрирует очень слабо, вследствие быстрого гидролиза его соединений. Поэтому характерной формой выделения вторичных (гипергенных) минералов висмута являются псевдоморфозы по исходным первичным висмутовым минералам.

Висмут оказывается в зоне окисления менее подвижным элементом, нежели сурьма и только в случае длительного воздействия поверхностных вод или весьма повышенной кислотности растворов можно ожидать некоторого выноса висмута из окисленных руд.

К гипергенным (вторичным) минералам висмута относятся:

Бисмит — $\text{Bi}_2\text{O}_3$	Бисмутит — $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$
Сплениит — $\text{Bi}_2\text{O}_3$	Вальтерит — основной карбонат висмута
Русселит — $(\text{Bi}_2\text{W})\text{O}_3$	Беиерит — $\text{Ca}(\text{BiO})_2(\text{CO}_3)_2$
Бисмутотанталит — $\text{Bi}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_4$	Миксит — $\text{Cu}_{10}\text{Bi}(\text{AsO}_4)_5(\text{OH})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Бисмоклит — $\text{BiOCl}$	Вальпургит — $\text{Bi}_{10}\text{U}_3(\text{AsO}_4)_4\text{O}_{16} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Добрент — $\text{BiO}(\text{OH}, \text{Cl})$	Пухерит — $\text{BiVO}_4$

Наиболее распространенным гипергенным минералом висмута является бисмутит. Некоторые из этих минералов наблюдаются в повышенных количествах, как, например, бисмоклит в составе руд зоны окисления.

#### МЕТОДИКА ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МИНЕРАЛОВ ВИСМУТА

Количественному определению висмута и его отделению от свинца и меди (в особенности от свинца) посвящено много работ.

В монографии по аналитической химии висмута А. И. Бусев (1953) приводит 1346 ссылок на различные методы определения и отделения висмута от сопутствующих ему элементов. Основная часть этих работ носит полемический характер, но сама цифра ссылок подтверждает трудность химического определения, вернее — отделения висмута, главным образом от свинца. Прежде чем приступить к работе с этой сложной группой минералов, автором были проверены методы, наиболее рекомендованные в литературе (Волков, 1945; Коваленко, 1939; Коваленко и Мальцев, 1939; Остроумов, 1939; Этеридж, 1950; Мозер и Максимович, 1925; Пивкус и Дерьне, 1928).

Этеридж (1950) применял отделение свинца в виде сульфата от висмута в смесях, содержащих по 30—70% каждого металла. Полученный при температуре отдымливания ( $250^\circ$ ) сернокислый свинец, по словам Эте-

риджа, был свободен от висмута. Значительное соосаждение висмута наблюдалось при сильном отдымливании и при высокой температуре (300—400°). Однако серия опытов, поставленная автором, подтвердила, что этот метод требует доработки.

Проверка метода Этериджа показала, что этот метод, с некоторыми уточнениями (пересаждение осадка свинца) и при указанной выше температуре может быть рекомендован для отдельных определений свинца в присутствии висмута.

Проверкой остальных методов установлено, что метод Э. А. Остроумова (1939), основанный на применении смеси пиридина и азотнокислого пиридина, взятых в определенном отношении, для изученного автором материала оказался непригодным вследствие неполноты осаждения висмута.

Фосфатный метод П. Н. Коваленко (1939) отделения висмута от свинца, впервые предложенный в 1906 г. Мозером (1909), был проверен несколькими учеными, и в 1931 г. специальная комиссия показала невозможность количественного отделения висмута от свинца осаждением висмута в виде фосфата.

К такому же выводу пришли П. Н. Коваленко и А. Н. Мальцев (1939), а также автор настоящей работы.

Метод Фейгля и Ордельта (1925) нами недостаточно проверен, поэтому мы воздерживаемся от его критики.

Мозер и Максимович (1925) считают одним из наиболее точных методов отделение висмута путем гидролиза с бромид-броматной смесью, в результате чего висмут одновременно отделяется от свинца и меди. Наши исследования показали, что этот метод очень кропотлив и сложен. По мнению Э. А. Остроумова, медь может при этом восстановиться до  $\text{Cu}_2\text{Br}_4$  и адсорбироваться осадком бром-окиси висмута.

В процессе работы мы остановили выбор на осаждении висмута купферроном по методу Пинкуса и Дерние (1928).

Купферрон  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_4$ , аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина, представляет собой очень ценный реактив для применения в количественном анализе, потому что осаждение происходит в сильноокислых растворах. Осадки, образуемые купферроном, являются солями, в которых аммонийный радикал реактива замещен металлом. Осаждение производится в охлажденном льдом растворе, содержащем свободную минеральную кислоту. Сущность указанного метода разделения висмута — свинца состоит в осаждении висмута купферроном из однорнормального азотнокислого раствора при температуре не выше 10°. Осадок купферроната висмута не растворяется в минеральных кислотах, вследствие чего практически возможно производить отделение висмута от таких элементов, как Ag, Pb, Sb<sup>v</sup>, As, Al, Cr, Mn, Ni, Co и Zn.

Осадок купферроната висмута легко переходит при прокаливании в  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , который и взвешивается.

В нашей работе с указанными минералами выяснилось, что метод осаждения висмута купферроном, в том виде, как он изложен Пинкусом и Дерние (1928), оказался недоработанным. Так, например, авторы не упоминают в своей работе о меди, а как известно, медь довольно часто входит в состав минералов висмута.

Проверка определения висмута осаждением купферроном в присутствии меди показала, что медь соосаждается осадком купферроната висмута. Осадок купферроната висмута, содержащий медь, при прокаливании плавится, цвет расплава — зеленый. Вследствие этого возникла необходимость провести дополнительные опыты, чтобы выяснить влия-

ние меди на определение висмута. В качестве реагентов были взяты металлический висмут, электролитическая медь и металлический свинец.

Опыты, проведенные на синтетических смесях  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Pb}$ , показали, что определение висмута осаждением купферроном в указанных смесях возможно только при условии предварительного отделения его от меди. Для этого висмут сначала выделяют из азотнокислого раствора, а если есть свинец, то вместе со свинцом — осаждением аммиаком с небольшим количеством углекислого аммония в присутствии коагулятора — алюмоаммиачных квасцов. Медь при этом остается в растворе.

Способы разложения минералов висмута в зависимости от их состава различны.

1. Первичные минералы висмута, в состав которых входят  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Fe}$ , легко разлагаются азотной кислотой при слабом нагревании.

2. Минералы висмута, в состав которых, кроме указанных элементов, входят сурьма и мышьяк, в одной азотной кислоте не разлагаются; в этих случаях навеску обрабатывают сначала азотной кислотой при нагревании, а нерастворимый остаток отфильтровывают, сжигают в азотной и серной кислотах.

3. Некоторые гипергенные минералы висмута содержат, кроме указанных выше элементов, еще вольфрам и молибден или только один вольфрам. В этом случае рекомендуется навеску очень тонко измельчить и обработать азотной кислотой, выпаривая досуха на водяной бане.

Анализ  $\text{Bi}$  — минерала, в состав которого входят  $\text{Ag}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$ , может быть выполнен из одной навески.

**О п р е д е л е н и е с е р е б р а.** Навеску 0,25—0,30 г разлагают в 10 мл азотной кислоты при слабом нагревании на электролитке или сетке (не доводя до кипения) в стакане емкостью 200—250 мл, прикрыв его часовым стеклом. По окончании разложения содержимое стакана разбавляют горячей водой до объема 20—25 мл и отфильтровывают нерастворимый остаток через маленький фильтр (белая лента). Осадок на фильтре промывают 3—4 раза небольшими порциями горячей воды, слегка подкисленной азотной кислотой. Фильтрат, объемом не более 35 мл, нагревают до кипения, прибавляют 2—3 капли соляной кислоты (уд. вес 1,19) и оставляют в темном месте на 12 часов (стакан обертывают темной бумагой). Выделившийся осадок  $\text{AgCl}$  отфильтровывают через взвешенный тигель Шотта (№ 4), промывают горячей водой, содержащей одну-две капли соляной кислоты, и доводят объем фильтрата приблизительно до 100 мм.

Тигель, содержащий  $\text{AgCl}$ , высушивают сначала при  $100^\circ$ , затем при температуре  $130$ — $150^\circ$  и взвешивают; осадок  $\text{AgCl}$  в тигле растворяют в горячем растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1 : 1), отфильтровывают и промывают горячей водой, содержащей несколько капель  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Тигель вновь высушивают при указанной температуре. Разность в весе тигля с осадком  $\text{AgCl}$  и после его растворения соответствует истинному весу  $\text{AgCl}$ .

#### Определение висмута, свинца и меди

Фильтрат после выделения серебра, содержащий  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$ , нагревают приблизительно до  $50$ — $60^\circ$  и пропускают через него сероводород в течение 20—30 минут, до полной коагуляции осадка. При этом выпадает черного цвета осадок сульфидов ( $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$  и  $\text{Cu}$ ). После отстаивания в течение нескольких часов осадок отфильтровывают через

фильтр (белая лента) и промывают сероводородной водой (9—10 раз). В фильтрате остаются Fe, Al, Ca и Mg.

Развернув фильтр с осадком, струей горячей воды из промывалки осадок сульфидов смывают с фильтра в стакан, в котором происходило осаждение, а затем фильтр смачивают азотной кислотой из капельницы и снова смывают струей горячей воды. Фильтр должен быть совершенно чистым. В случае, если с фильтра не удастся смыть полностью осадок, оставшиеся на фильтре следы висмута определяют колориметрически.

Отделение висмута и свинца от меди производится осаждением висмута и свинца в азотнокислом растворе при помощи аммиака и углекислого аммония в присутствии коагулятора — алюмоаммиачных квасцов. Медь при этом остается в растворе в виде аммиачного комплекса.

В нагретый азотнокислый раствор указанных металлов, объемом 100—150 мл, прибавляют 8 мл 1%-ного раствора алюмоаммиачных квасцов, аммиак до нейтральной реакции, 0,2—0,3 г углекислого аммония, затем немного мацерированной бумаги и еще аммиака — до появления его запаха; нагревают смесь до кипения и оставляют стоять 1—2 часа на горячей водяной бане, следя за тем, чтобы раствор оставался все время аммиачным. Осадок, содержащий висмут и свинец, отфильтровывают через фильтр (белая лента) и промывают горячей водой, содержащей несколько капель аммиака. Медь, как указано, будет находиться в фильтрате в виде растворимого аммиачного комплекса. Осадок Bi и Pb переосаждают как указано выше. В фильтрате определяют медь, в зависимости от ее содержания, электролитическим или колориметрическим методом (см. стр. 127).

Следующей операцией является осаждение висмута купферроном и определение свинца в купферроновом фильтрате.

**О п р е д е л е н и е в и с м у т а.** Свежеосажденный осадок висмута и свинца смывают струей горячей воды из промывалки в стакан, в котором происходило осаждение; смачивают фильтр из капельницы азотной кислотой и затем снова смывают горячей водой.

Азотнокислый раствор висмута и свинца, объемом 100—150 мл, нейтрализуют аммиаком до появления мути. Муть растворяют 1—2 каплями азотной кислоты; если она растворяется не полностью, то после прибавления 6,3 мл азотной кислоты (уд. вес 1,4) на каждые 100 мл объема раствор становится прозрачным (6,3 мл  $\text{HNO}_3$  соответствуют однонормальной концентрации раствора).

Висмут осаждают на холоду (при температуре не выше  $10^\circ$ ) водным 5%-ным раствором купферрона, прибавляя его по каплям из бюретки при постоянном помешивании стеклянной палочкой. Купферрон прибавляют из расчета 15 мл на 0,1 г навески минерала. Избыток купферрона не мешает.

При указанной концентрации азотной кислоты и при температуре раствора не выше  $10^\circ$  висмут количественно отделяется от свинца в виде купферроната висмута. Осадок купферроната висмута, состав которого, вероятно, соответствует формуле  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}_2]\text{Bi}$ , — беловато-желтый, хлопьевидный, очень тяжелый. Он быстро собирается в комки и не забивает пор фильтра. После этого осадок немедленно отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента), под давлением, на воронке с платиновым конусом. Промывают холодным 0,1%-ным водным раствором купферрона, подкисленным азотной кислотой, сначала 2—3 раза декантацией, а затем на фильтре, до исчезновения следов кислоты. Чтобы отмыть осадок, обычно достаточно 100—150 мл промывной жидкости. Фильтрат сохраняют.

Осадок, хорошо отжатый, помещают во взвешенный фарфоровый или кварцевый тигель и осторожно озоляют фильтр при слабом нагревании тигля на сетке или электроплитке. По охлаждении содержимое тигля смачивают 2—3 каплями азотной кислоты, сначала выпаривают досуха на водяной бане, затем осторожно прокалывают на горелке Теклю и наконец, в течение 5—10 минут — в муфеле при темно-красном калении ( $600-650^{\circ}$ ), а затем взвешивают в виде  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

**Колориметрическое определение висмута с тиомочевинной.** Все фильтры от проведенных операций анализа с висмутом собирают в один стакан и сжигают их в азотной и серной кислотах, выпаривая до паров  $\text{SO}_3$  (азотную кислоту прибавляют до обесцвечивания раствора). Большой избыток серной кислоты мешает колориметрированию, поэтому его удаляют выпариванием, но не досуха. Сняв стакан с плитки, раствор разбавляют 20—30 мл воды, кипятят и по охлаждении переводят в мерную колбу. Аликвотную часть раствора переводят в цилиндр на 100 мл с притертой пробкой. Прибавляют 4 мл  $\text{HNO}_3$ , 10 мл свежеприготовленного 10%-ного раствора тиомочевинны и воды до метки; содержимое цилиндра тщательно перемешивают и сравнивают желтую окраску раствора с окраской стандартного раствора.

**Стандартный раствор.** В мерный цилиндр на 100 мл наливают 30—40 мл воды, 4 мл  $\text{HNO}_3$ , 10 мл 10%-ного раствора тиомочевинны и из бюретки (лучше из микробюретки) стандартный раствор висмута, содержащий в 1 мл 0,0001 г  $\text{Bi}$ , затем добавляют воды до метки.

**Определение свинца.** Купфероновый раствор после отделения висмута выпаривают при слабом нагревании на электроплитке почти досуха, затем обрабатывают 20—30 мл (1 : 1) серной кислоты до появления густых паров серного ангидрида.

Если раствор окрашен, прибавляют еще азотной кислоты и выпаривают до полного сгорания органического вещества, после чего обрабатывают водой и доводят вновь до густых паров серного ангидрида. По охлаждении содержимое стакана разбавляют водой с расчетом получения 10%-ного (по объему) серноокислого раствора, доводят до кипения и оставляют стоять на ночь. На следующий день выделившийся осадок серноокислого свинца отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента) и промывают холодным 1%-ным раствором серной кислоты.

Осадок сульфата свинца обрабатывают при кипячении 10—20 мл 35%-ного раствора уксуснокислого аммония с несколькими каплями уксусной кислоты в стакане, в котором происходило осаждение; фильтр предварительно разрыхляют стеклянной палочкой.

Раствор уксуснокислого свинца фильтруют через фильтр (синяя лента) и промывают горячим раствором воды с несколькими миллиметрами уксуснокислого аммония. Объем раствора должен быть около 150—200 мл. В нагретый до кипения раствор уксуснокислого свинца прибавляют по каплям избыток в 10—20 мл насыщенного раствора двуххромовокислого калия. Кипятят 2—3 минуты и оставляют на 12 часов. Осадок двуххромовокислого свинца отфильтровывают во взвешенный тигель Шотта (№ 4) при слабом отсасывании и промывают горячей водой с несколькими каплями уксусной кислоты до полного обесцвечивания раствора. Тигель с осадком высушивают при температуре  $130^{\circ}$  до постоянного веса и взвешивают.

Коэффициент пересчета хромовокислого свинца на свинец — 0,6411.

**Определение меди.** В зависимости от содержания (интенсивности окраски раствора) определение меди производят электролитическим или колориметрическим способом. Аммиачный раствор меди подкисляют соляной кислотой сначала до нейтральной реакции, а затем прибавляют по 2—3 мл ее на каждые 100 мл объема и осаждают медь сероводородом. Выпавший сульфид меди оставляют стоять до следующего дня. На следующий день осадок сульфида меди отфильтровывают через фильтр (белая лента), промывают сероводородной водой, помещают в фарфоровый тигель, осторожно обугливают на плитке или на сетке, затем прокаливают в муфеле при темно-красном калении до окиси. Окись меди сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия или натрия. Сплав выщелачивают горячей водой до объема 70—80 мл, подкисляют 1 мл азотной кислоты (уд. вес 1,4) с прибавлением 4—5 капель серной кислоты (уд. вес 1,84) и медь определяют электролитически. Выделенную на электроде медь взвешивают. Если цвет выделившейся меди темный, что указывает на присутствие висмута осадок меди и висмута на электроде растворяют при нагревании в воде, содержащей 4 мл  $\text{HNO}_3$ .

Азотнокислый раствор (медь + висмут) переводят в мерный цилиндр на 100 мл, разбавляют водой до 90 мл, после перемешивания прибавляют 10 мл 10%-ного раствора тиомочевины, снова все перемешивают и сравнивают со стандартным раствором висмута (см. стр. 126). Небольшие количества меди определяют колориметрическим методом.

Сернокислый раствор меди переводят в цилиндр на 100 мл с притертой пробкой и, при взбалтывании, прибавляют реактивы в такой последовательности: 10 мл 25%-ного  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 10 мл 3%-ного раствора салициловокислого натрия, 2 мл бензидина (0,1 г бензидина растворяют в 100 мл 20%-ной уксусной кислоты) и 1 мл 1%-ного раствора цианистого калия.

Раствор в цилиндре разбавляют до метки водой, перемешивают и сравнивают с аналогично приготовленным стандартным раствором меди. Окраски неустойчивы. Колориметрирование производят немедленно.

**Определение железа, алюминия, кальция и магния.** Определение указанных элементов производят из фильтрата после осаждения Bi, Pb и Cu сероводородом. Железо обычно определяют колориметрически с сульфосалициловокислым натрием. Фильтрат кипятят в закрытом стакане для удаления сероводорода, затем выпаривают до небольшого объема, окисляют 3—5 мл азотной кислоты (уд. вес 1,4) и кипятят 5 минут. Осаждают гидроксид железа и алюминия аммиаком до появления очень слабого запаха, отфильтровывают осадок через фильтр (красная лента) и промывают горячим 2%-ным раствором азотнокислого аммония до отрицательной реакции на хлор (проба  $\text{AgNO}_3$ ). Если осадок  $\text{R}(\text{OH})_3$  большой, его переосаждают. Промытый осадок сжигают и прокаливают во взвешенном платиновом или фарфоровом тигле до постоянного веса и взвешивают в виде  $\text{R}_2\text{O}_3$ . Взвешенный осадок  $\text{R}_2\text{O}_3$  сплавляют с небольшим количеством пиросернокислого калия ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ). В случае большого осадка  $\text{R}_2\text{O}_3$  сплав выщелачивают 2,5%-ной серной кислотой, железо восстанавливают сероводородом по Маргериту и заканчивают определение железа титрованием  $\text{KMnO}_4$ .

При содержании железа в пределах десятых долей процента пиросульфатный сплав растворяют в соляной кислоте и переводят в мерную колбу. Прибавляют 15—20 мл 20%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и аммиака до не усиливающейся более окраски и сравнивают

с окраской стандартного раствора железа в колориметре. Алюминий определяют по разности.

Кальций и магний определяют в фильтрате после отделения гидроксидов железа и алюминия. Определение этих элементов производится так же, как в анализах силикатов.

Систематический ход анализа минералов висмута, содержащих сурьму, мышьяк, висмут, свинец, медь, железо, кальций и магний. Навеску минерала в 0,25—0,30 г обрабатывают 10 мл азотной кислоты (уд. вес 1,4) при слабом нагревании, в течение приблизительно 5—10 минут, в стакане, закрытом часовым стеклом. Сняв с электроплитки, раствор разбавляют горячей водой до 70—80 мл и нагревают до кипения, кипятят 2—3 минуты, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают горячей водой с несколькими каплями азотной кислоты. Фильтрат сохраняют. Остаток сжигают в смеси азотной и 7—8 мл серной кислоты до появления паров серного ангидрида. Азотной кислоты прибавляют столько, чтобы раствор после отдымливания был бесцветным. Если раствор окрашивается, прибавляют еще азотной кислоты и снова доводят до появления паров серного ангидрида. Если осадок трудно разлагается, прибавляют 2—3 г сернокислого калия и сильно нагревают. По охлаждении разбавляют водой до объема 70—80 мл, нагревают до кипения и кипятят 2—3 минуты. При наличии незначительной мути ее отфильтровывают и определяют как нерастворимый остаток. Оба полученных фильтрата — азотнокислый и сернокислый — подвергают обработке сероводородом (каждый в отдельности).

Выпавшие сульфиды металлов на следующий день отфильтровывают через фильтр (белая лента) и промывают сероводородной водой. Осадки сульфидов соединяют, также соединяют (вместе) и фильтраты для определения в них железа, алюминия, кальция и магния. Эти элементы определяются как указано выше (стр. 128). Оба сульфидных осадка (Sb, As, Bi, Pb, Cu) помещают в один стакан и обрабатывают 20—30 мл сернистого аммония. Разделение элементов четвертой и пятой группы в присутствии висмута производят сернистым аммонием, так как в сернистом натрии висмут частично растворим. Стакан с содержимым ставят сначала на теплую водяную баню, а затем оставляют стоять при комнатной температуре до следующего дня. На следующий день осадок сульфидов отфильтровывают через фильтр (белая лента) и промывают сероводородной водой с небольшим количеством сернистого аммония. В осадке — висмут, свинец и медь (медь частично растворена в сернистом аммонии).

В том случае, когда меди в минералах мало, этим можно пренебречь. Если же медь имеется в значительном количестве, поступают следующим образом: сульфосоли (сурьма, мышьяк и частично медь) подкисляют соляной кислотой (по лакмусу), прибавляют избыток последней — 3—5 мл на каждые 100 мл раствора и осаждают сероводородом. Осадок сульфидов отфильтровывают через фильтр (белая лента) и промывают 5—7 раз водой, насыщенной сероводородом. Для уверенности в полном отделении меди проводят дополнительную операцию с сернистым натрием.

Осадок сульфидов (Sb, As и частично Cu) вместе с фильтром переносят в стакан, в котором производилось осаждение, заливают его 10—20 мл 10%-ного раствора сернистого натрия и ставят на теплую баню на 1—2 часа, а затем оставляют стоять при комнатной температуре до следующего дня. Осадок, состоящий из меди, отфильтровывают через фильтр



(белая лента), промывают сероводородной водой с сернистым натрием и присоединяют к основному осадку (см. стр. 128). Сурьма и мышьяк в виде сульфосолей остаются в растворе.

Отделение мышьяка от сурьмы и определение сурьмы. Применяются следующие варианты отделения мышьяка от сурьмы.

1) Осаждением сероводородом при температуре  $4^{\circ}$  в сильноокислой среде (две части соляной кислоты, одна часть воды). Сурьма при указанных температуре и концентрации остается в растворе.

2) Отгонкой хлорида трехвалентного мышьяка в приборе Ледебурра. Sb остается в растворе.

3) Отделение мышьяка гипофосфитом натрия или кальция из раствора, содержащего 50% (по объему) соляной кислоты.

Автор отдает предпочтение первому варианту.

Мышьяк, в зависимости от предполагаемого его содержания, определяют разными способами: если его много, — по методу Ледебурра; небольшие количества (порядка 1—5%) определяют гипофосфитным методом. Проще методов определения сурьмы и мышьяка см. Гиллебранд и Лендель (1935); Файнберг (1953).

Методика анализа вторичных минералов висмута, в состав которых входят Bi, Pb, Cu, Fe, Al, Ca, Mg, Cl, W и Mo. Навеску в 0,25—0,30 г очень тонко измельченного минерала помещают в стакан емкостью 200—250 мл, приливают 3—5 мл соляной кислоты и 10—15 мл азотной кислоты. Стакан накрывают часовым стеклом, погружают в него стеклянную палочку и ставят раствор на водяную баню. Образовавшийся при разложении канареечно-желтый осадок указывает на присутствие вольфрамовой и молибденовой кислот. Дальнейшее выпаривание раствора производят в открытом стакане. Сухой остаток смачивают 10 мл азотной кислоты, слегка нагревают, разбавляют горячей водой до объема 60—70 мл, прибавляют немного мацерированной бумаги, нагревают до кипения и фильтруют. Осадок, содержащий вольфрамовую кислоту и кремнекислоту, отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента), промывают 7—10 раз горячей водой, подкисленной несколькими каплями азотной кислоты. Фильтрат сохраняют для определения Bi, Pb, Cu, Fe, Ca и Mg (см. стр. 125).

Если в состав минерала входит еще молибден, его определяют в фильтрате после отделения вольфрама и в выделенной после прокалывания трехокиси вольфрама (см. стр. 132). Промытый осадок, содержащий трехокись вольфрама и кремнекислоту, вместе с фильтром помещают в стакан, в котором производилось осаждение, и обрабатывают 20—25 мл 10%-ного аммиака, нагревают почти до кипения и фильтруют через фильтр (синяя лента) во взвешенную платиновую чашку.

Для большей уверенности фильтр с возможно оставшимся небольшим количеством вольфрамовой кислоты вторично обрабатывают при нагревании в том же самом стакане 5—10 мл 10%-ного аммиака. Остаток отфильтровывают через фильтр (белая лента), а фильтрат присоединяют к ранее полученному раствору вольфрамата аммония, находящемуся в платиновой чашке. Раствор в чашке выпаривают на водяной бане досуха, затем отдымливают на горелке Теклю и прокалывают в течение 10—15 минут в муфеле при температуре темно-красного каления ( $600—700^{\circ}$ ). Трехокись вольфрама при более высокой температуре летуча. Чашку с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Осадок прокалывают до постоянного веса. Содержание  $WO_3$  (в %) вычисляют по формуле:

$$\text{WO}_3 = \frac{(a - b) \cdot 100}{n},$$

где  $a$  — вес чашки с трехокисью вольфрама;  $b$  — вес пустой чашки;  $n$  — навеска в граммах.

Окись вольфрама проверяют на содержание в ней молибдена. Осадок в платиновой чашке, содержащий трехокись вольфрама и частично окись молибдена, сплавляют с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Сплав выщелачивают горячей водой, кипятят в присутствии мацерированной бумаги и отфильтровывают основную массу вольфрамовой кислоты через плотный фильтр (синяя лента). Фильтрат переводят в мерную колбу и доводят до метки 5%-ной серной кислотой.

В аликвотной части раствора определяют молибден колориметрически (см. определение молибдена в присутствии вольфрама стр. 132).

Нерастворимый остаток после обработки аммиаком сжигают, прокалывают при температуре  $600-700^\circ$  и взвешивают. Если он окрашен в слегка желтый цвет, это указывает на содержание в нем трехоксида вольфрама. Вольфрам в нем определяют колориметрическим методом, который основан на образовании окрашенного комплексного соединения пентавалентного вольфрама с роданидами. Прокаленный остаток переводят в железный или никелевый тигель и сплавляют с 2,5 г щелочи ( $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ ); щелочной сплав растворяют в воде и переводят в мерную колбу на 100 мл. Аликвотную часть раствора помещают в другую колбу, емкостью 100 мл, подкисляют соляной кислотой до кислой реакции, прибавляют избыток в 35 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19), затем 2,5 мл 25%-ного раствора роданистого аммония, 10—15 мл 10%-ного раствора свежее приготовленного хлористого олова (при отсутствии молибдена). В присутствии молибдена вместо хлористого олова вводят 15—20%-ный раствор треххлористого титана или трехвалентный свежее восстановленный серноокислый титан. Раствор титана прибавляют по каплям из капельницы в количестве 5—6 капель и затем избыток в 2—3 капли. Большой избыток титана может привести к неправильному результату определения вольфрама. При наличии вольфрама раствор окрашивается в желто-зеленый цвет. После прибавления каждого реактива раствор перемешивают. Наиболее интенсивная окраска достигается при содержании 50% (по объему) соляной кислоты. Одновременно с этим готовят стандартный раствор.

Колориметрируют спустя 50—55 минут. Содержание вольфрама вычисляют по формуле:

$$\text{WO}_3 = \frac{H \cdot T \cdot C \cdot 100}{h \cdot n},$$

где  $H$  — высота столба стандартного раствора;

$C$  — количество миллиметров стандартного раствора;

$T$  — титр стандартного раствора;

$h$  — высота исследуемого раствора;

$n$  — навеска в граммах.

Определение молибдена в азотнокислом растворе после отделения вольфрама. Присутствующие в растворе висмут, свинец и медь объемному определению молибдена не мешают. Азотнокислый раствор выпаривают с 20 мл (1 : 1) серной кислоты до появления густых паров серного ангидрида. Для разрушения нитрозилсерной кислоты стакан охлаждают и, обмыв стенки водой из промывалки, вновь выпаривают до паров серного ангидрида. Эту операцию повторяют еще 1—2 раза. Содержимое стакана по охлаждению разбавляют

водой до объема приблизительно 100 мл и нагревают для растворения солей.

**Объемный метод определения молибдена.** Сернистый раствор, охлажденный до комнатной температуры, восстанавливают в Cd-редукторе до трехвалентного. Восстановление молибдена в редукторе происходит быстро. Не следует упускать из виду, что вольфрам также восстанавливается, поэтому его необходимо предварительно отделить.

Раствор с восстановленным молибденом собирают в приемную колбу, в которую предварительно наливают 20—30 мл железо-аммиачных квасцов (приготовленных растворением 14 г квасцов в 1 л воды и 5 мл  $H_2SO_4$ ).

Восстановленный молибден, попадая в приемник с окисными железными квасцами, окисляется и восстанавливает эквивалентное количество железа, которое оттитровывается 0,1 н. раствором перманганата калия.

Содержание молибдена (в %), восстановленного электролитическим кадмием, вычисляют по формуле:

$$Mo = \frac{T \cdot A \cdot 0,0032 \cdot 100}{n}$$

где  $A$  — количество миллиметров 0,1 н. раствора  $KMnO_4$ , израсходованное на титрование;

$T$  — титр 0,1 н. раствора  $KMnO_4$ ;

$n$  — навеска.

1 мл 0,1 н. раствора  $KMnO_4$  соответствует 0,0032 г Mo.

Редуктор Джонса представляет собой стеклянную цилиндрическую трубку, длиной 25—30 см, с внутренним диаметром 18—20 мм. Верхний конец трубки шарообразно расширен и вмещает 75 мл раствора; нижний конец имеет стеклянный кран и оканчивается отводной трубкой, длиной около 20 см, с внутренним диаметром 5 мм.

В нижней части редуктора помещается плотный слой стеклянной ваты. Над слоем ваты помещается электролитический кадмий. Перед употреблением редуктор промывают 5%-ным раствором серной кислоты. Редуктор присоединяют при помощи резиновой пробки с двумя отверстиями к приемнику, в которой предварительно наливают 20—30 мл раствора окисных железо-аммиачных квасцов.

В приемник пропускают в течение 5—10 минут ток углекислоты для удаления из него воздуха, после чего приступают к пропусканию через редуктор по каплям исследуемого раствора, следя за тем, чтобы уровень раствора в редукторе все время находился несколько выше уровня кадмия. Окончив пропускание исследуемого раствора, промывают редуктор 1—2 раза 5%-ным раствором серной кислоты и 1—2 раза водой. Одновременно проводят «глухой» опыт.

Молибден по ходу анализа осаждается вместе с другими элементами сероводородом и, при разделении четвертой и пятой групп элементов сернистым аммонием или сернистым натрием, переходит в пятую группу, однако количественного осаждения молибдена сероводородом не происходит.

Небольшие количества его, не осаждаемые сероводородом, в дальнейшем ходе анализа не мешают.

**Колориметрический метод определения молибдена.** Метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения пятивалентного молибдена с роданидами. В качестве восстановителей применяют двуххлористое олово и тиомочевину, способные вос-

становить шестивалентный молибден до пятивалентного. Применение тиомочевины в данном случае рискованно, так как висмут дает также окрашенный комплекс с тиомочевинной, поэтому мы рекомендуем применять двуххлористое олово, а для извлечения молибденового комплекса — серный эфир. Следует отметить, что избыток двуххлористого олова вреден.

0,2—0,5 г исследуемого минерала спекают в фарфоровом тигле с 5 г смеси окиси цинка и соды (4 : 1), так же как и при определении серы (см. стр. 135), спек выщелачивают горячей водой, кипятят, фильтруют через фильтр (белая лента), промывают 1%-ным содовым раствором. Фильтрат нейтрализуют серной кислотой (1 : 1) до слабой реакции на лакмус и переводят в мерную колбу.

Если исследуемый минерал содержит вольфрам, вводят 5—10 мл 50%-ного раствора вишней или лимонной кислоты, чтобы перевести вольфрам в бесцветный комплекс.

Для определения молибдена берут аликвотную часть раствора, переносят в мерный цилиндр на 100 мл с притертой пробкой, прибавляют 3 мл серной кислоты (1 : 1), раствор охлаждают до комнатной температуры, разбавляют водой до 40—50 мл, прибавляют 2,5 мл 25%-ного раствора роданистого аммония или калия, 0,5 мл 2%-ного раствора железо-аммиачных квасцов и 2—3 мл свежеприготовленного 10%-ного раствора двуххлористого олова. После прибавления каждого реактива раствор тщательно перемешивают.

Для извлечения окрашенного молибденового комплекса приливают 20—25 мл серноэтилового эфира, прикрыв цилиндр пробкой, встряхивают жидкость в течение одной минуты, затем охлаждают под водопроводом.

Приготовление стандартных растворов. В фарфоровом тигле спекают смесь окиси цинка с содой в количестве, в 3—4 раза большем, чем было взято для спекания навески. Спек выщелачивают горячей водой, кипятят, отфильтровывают через фильтр (белая лента) и промывают 1%-ным содовым раствором. Фильтрат подкисляют серной кислотой (1 : 1) и переводят в соответственно большую мерную колбу.

Из раствора отбирают в 4—5 цилиндров для колориметрирования такие же аликвотные части, как и при анализе исследуемого материала, добавляют в них из микробюретки 0,1; 0,2; 0,3 мл и т. д. стандартного раствора молибдена, содержащего 0,0001 г Мо в 1 мл. и 3 мл серной кислоты (1 : 1). Реактивы прибавляют в тех же количествах и в такой же последовательности, как и при анализе. Растворы встряхивают, охлаждают под водопроводом. Затем подбирают для сравнения эталонный раствор, в котором эфирная вытяжка окрашена одинаково с испытуемым раствором.

Селен и теллур определяют из отдельной навески. Имеющиеся в литературе данные о необходимости отделения их от висмута, свинца, сурьмы, мышьяка в нашей работе не подтвердились.

Определению селена и теллура указанные элементы не мешают.

Определение селена и теллура колориметрическим методом по способу С. Т. Волкова (1945). 0,5 г исследуемого минерала разлагают в 10 мл азотной кислоты при нагревании, затем прибавляют 10 мл  $H_2SO_4$  и продолжают нагревание до появления густых паров  $SO_3$ . По охлаждении разбавляют содержимое стакана водой до объема 100 мл, прибавляют 10—15 мл концентрированной соляной кислоты и нагревают для растворения солей. Если имеется осадок, его отфильтровывают через фильтр (белая лента) и промывают водой, подкисленной

соляной кислотой. В нагретый почти до кипения солянокислый раствор прибавляют постепенно 50%-ный раствор хлористого олова (для навески 0,5 г достаточно 3—5 мл хлористого олова) и 3—5 мл 20%-ного раствора солянокислого гидразина. При малых количествах селена, на что указывает наличие красноватой мути, раствору дают отстояться до следующего дня.

При значительных количествах теллура коагуляция осадка идет довольно быстро. Фильтрование производят в тот же день. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента). Если раствор при фильтровании мутный, прибавляют немного бумажной массы. Осадок на фильтре промывают разбавленной соляной кислотой (1 : 19); при наличии кристаллического осадка закисных солей меди его растворяют в горячей разбавленной соляной кислоте (1 : 3) сначала в стакане, а затем, в случае надобности, на фильтре, который после того тщательно промывают соляной кислотой. Фильтр с осадком переносят в стакан емкостью 50—100 мл, прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и 2—3 капли концентрированной азотной кислоты. Стакан накрывают стеклом, нагревают на умеренно кипящей водяной бане в течение нескольких минут, разрыхляя фильтр стеклянной палочкой до растворения осадка. Затем содержимое стакана разбавляют 15 мл воды и отфильтровывают бумажную массу, промывая ее несколько раз водой и собирая фильтрат в стакан емкостью 100—150 мл.

**Отделение селена.** К фильтрату, объемом 50—60 мл, содержащему селен и теллур, прибавляют 5 мл аммиака, нагревают раствор почти до кипения и прибавляют для выделения селена 5—8 мл 10%-ного раствора иодистого калия. Для коагуляции осадка селена раствор нагревают в течение 2—3 часов на водяной бане и оставляют затем отстояться на холоду до следующего дня. Осадок селена отфильтровывают через фильтр (синяя лента), фильтр с осадком, а также стакан промывают разбавленной соляной кислотой (1 : 19) до полного удаления иода (проба с крахмалом). Переносят фильтр в тот же стакан, где производилось осаждение для последующего растворения селена, с целью колориметрирования.

**Выделение теллура.** К фильтрату после выделения селена прибавляют концентрированной соляной кислоты до 20% содержания ее по объему. Нагрев раствор почти до кипения, осаждают теллур 2—3 мл 50%-ного раствора хлористого олова; после этого раствор вновь нагревают до коагуляции осадка, что при более или менее значительном содержании теллура происходит обычно в течение 1—2 часов.

При очень малых количествах теллура раствор обязательно оставляют на ночь при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают через маленький фильтр (синяя лента), промывают его, а также и стакан соляной кислотой (1 : 19) и переносят фильтр вместе с осадком в тот же стакан для последующего растворения и колориметрирования.

**Колориметрирование.** Полученные осадки селена и теллура, находящиеся вместе с фильтрами в соответствующих стаканах, обрабатывают (каждый отдельно) в день колориметрирования смесью кислот (10 мл концентрированной соляной кислоты и 2—3 капли концентрированной азотной кислоты) при нагревании на водяной бане в течение нескольких минут. По растворении осадка разбавляют содержимое стакана 10—20 мл воды и отфильтровывают бумажную массу, промывая ее несколько раз водой. Фильтраты собирают в мерные колбы на 100 мл, отбирая затем часть для колориметрирования.

Все растворы, подлежащие колориметрированию, в том числе и стандартные, которые должны содержать такое же количество (около 10 мл)

соляной кислоты, разбавляют водой до объема 60—70 мл, нейтрализуют аммиаком по лакмусу и затем подкисляют 7—8 каплями концентрированной соляной кислоты. По охлаждении растворов до комнатной температуры прибавляют к ним по 6—7 мл 20%-ного раствора виннокислого натрия или, при отсутствии его, — сегнетовой соли, 2 мл 1%-ного раствора желатинины и 4—5 капель 50%-ного раствора свежеприготовленного хлористого олова. Дав постоять в течение 5 минут, подкисляют 2—3 мл крепкой уксусной кислоты до отчетливого запаха последней. После разбавления водой до объема 100—150 мл, в зависимости от интенсивности окраски, растворы готовы для сравнения в колориметре.

Стандартные растворы, близкие по интенсивности и содержащие 0,1—0,3 г селена или теллура в 1000 мл, готовят из металлических селена и теллура.

**Весовое определение селена и теллура.** Разложение навески и восстановление гидразином производят так же, как и при колориметрировании (см. стр. 133). Только в том случае, если осадок селена и теллура большой, его фильтруют через взвешенный тигель Шотта (№ 3—4). Фильтрат проверяют на теллур; для этого прибавляют к нему несколько миллилитров солянокислого гидразина, ставят на водяную баню и оставляют стоять 12 часов.

Если выпадает осадок, его отфильтровывают через тот же тигель. Некоторые исследователи предлагают производить восстановление теллура одновременно сернистым ангидридом и солянокислым гидразином.

Осадок промывают горячей водой, затем спиртом и сушат при температуре 105°. Осадок состоит из селена и теллура.

**Отделение селена от теллура.** Тигель вместе с осадком погружают в небольшой стакан. Осадок на фильтре смачивают несколькими каплями азотной кислоты, добавляют 2 мл  $H_2SO_4$  и 15—20 мл  $H_2O$ . При разбавлении водой происходит разогревание раствора, что способствует растворению осадка. Осадок селена и теллура можно растворить в одной азотной кислоте и удалением последней упариванием с  $H_2SO_4$ .

Сернокислый раствор разбавляют водой и сливают в стакан, тигель тщательно промывают горячей водой, держа его над стаканом с раствором. Разбавляют раствор горячей водой так, чтобы концентрация серной кислоты в нем была 10% (по объему), нагревают до кипения, осаждают селен горячим 10%-ным раствором сернокислого гидразина и кипятят в течение 10 минут. При данных условиях выпадает только селен в виде темно-красного, постепенно темнеющего осадка, в то время как теллур остается в растворе.

Осадок селена отфильтровывают через тигель Шотта (№ 3—4), промывают горячей водой, затем спиртом и сушат при температуре 105° в течение 20 минут. После отделения селена фильтрат подкисляют соляной кислотой. Раствор нагревают, добавляют 3—5 мл 10%-ного раствора солянокислого гидразина и кипятят в течение 20—30 минут, пропуская струю сернистого газа. Теллур выпадает в виде хлопьевидного осадка.

**Определение хлора (в бисмоклите).** 0,2—0,5 мг минерала спекают с 5 г соды в никелевом тигле, закрытом крышкой, на небольшом пламени горелки Теклю (пока спек не отстанет от стенок тигля). Спек выщелачивают горячим 1%-ным раствором соды. Если хлора много, отфильтрованный остаток помещают в тот же тигель, высушивают его, сжигают, прокалывают в муфеле при низкой температуре. По охлаждении прокаленный остаток тщательно смешивают с 1—2 г соды и повторно спекают как указано выше. Спек выщелачивают 50 мл горячей воды,

отфильтровывают через маленький фильтр (белая лента). Оба фильтрата соединяют, прибавляют 2—3 капли метилоранжа и подкисляют на холоду до слабокислой реакции азотной кислотой (1 : 1), не содержащей хлора.

К полученному прозрачному раствору приливают на холоду медленно, при помешивании, 2,5%-ный раствор азотнокислого серебра, пока не прекратится выделение осадка. Большого избытка осадителя, более чем 1 мл, следует избегать. Содержимое стакана нагревают до 60—70° при перемешивании. Когда осадок осядет на дно, к прозрачной жидкости осторожно приливают еще несколько капель азотнокислого серебра и, убедившись в полноте осаждения, оставляют стакан, обернутый темной бумагой, в темном месте до следующего дня.

На другой день осадок отфильтровывают через взвешенный тигель Шотта (№ 4), промывают небольшими порциями холодной воды, подкисленной несколькими каплями азотной кислоты. При промывании одной только водой осадок хлорида серебра проходит через фильтр. Осадок промывают до удаления нитрата серебра. Полноту промывания проверяют прибавлением к 2—3 мл промывных вод одной капли соляной кислоты. После удаления азотной кислоты осадок промывают еще 1—2 раза небольшим количеством воды.

Тигель с осадком сушат при температуре 130—150° в течение одного часа. Высушивание повторяют до получения постоянного веса. Содержащийся в минерале (бисмоклите) хлор не мешает определению других компонентов. Одновременно выполняют «глухой» опыт на хлор.

Определение серы выполняют из отдельной навески. Навеску 0,2—0,25 г минерала тщательно смешивают в фарфоровом тигле с 4 г окиси цинка и 1 г соды. Одновременно проводят «глухой» опыт.

Спекание производят сначала в слабо накаленном муфеле, затем продолжают при температуре 850—900°.

Спекание в муфеле продолжают до тех пор, пока спек не отстанет от стенок тигля, затем его переносят в стакан емкостью 200—250 мл и выщелачивают горячей водой. Кипятят 2—3 минуты, фильтруют через фильтр (белая лента), промывают 1%-ным раствором соды. Если серы много, остаток высушивают (в том же тигле), слегка прокаливают, прибавляют 1—2 г плава и далее поступают, как с первым спеком. Фильтраты объединяют, подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции по метилоранжу, кипятят до удаления  $\text{CO}_2$ , затем прибавляют соляной кислоты (уд. вес 1,19), по 1 мл на каждые 100 мл раствора, и 6—8 мл хлористого бария, кипятят еще 2—3 минуты и оставляют на 12 часов.

Осадок сернокислого бария отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента), промывают горячей водой до прекращения реакции на хлор (проба  $\text{AgNO}_3$ ). Фильтр вместе с осадком помещают во взвешенный фарфоровый или платиновый тигель. Осадок сначала озоляют, затем прокаливают при температуре красного каления и взвешивают в виде  $\text{BaSO}_4$ . Коэффициент пересчета  $\text{BaSO}_4$  на S — 0,1373.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бусев А. И. Аналитическая химия висмута. Изд-во АН СССР, 1953.  
 Волков С. Т. Определение селена и теллура в рудах и концентратах, содержащих золото. Госгеолгиздат, 1945.  
 Гиллебранд В. Ф. и Лендель Т. Э. Практическое руководство по неорганическому анализу. ОНТИ, 1936.  
 Жоваленко П. Н. Методы определения висмута и фосфатный способ отделения его от других катионов.— Ученые записки Ростовского-на-Дону ун-та. Труды химич. фак-та, вып. 2, 1939.

- Коваленко П. Н. и Мальцев А. Н. Количественное определение трехвалентного висмута фосфатом натрия и отделение его от меди.— Ученые записки Ростовского-на-Дону ун-та, Труды химич. фак-та, вып. 2, 1939.
- Остроумов Э. А. Отделение висмута от свинца, меди и кадмия при помощи пиридина.— Заводская лаборатория, № 12, 1939.
- Файнберг С. Ю. Анализ руд цветных металлов. Гос. научно-технич. изд-во, 1953.
- Eteridge A. G. *Analist*, v. 75, 1950.
- Moser L. Die Bestimmungsmethoden des Wismuts und seine Trennung von den anderen Elementen. (Die chemische Analyse, herausgegeben von B. M. Margosches, Bd. 10). Stuttgart, 1909.
- Moser L., M a x y m o w i c z W. *Zs. anal. Chemie*, Bd. 67, 1925.
- Pinkus A., Dernies J.— *Bull. Soc. Chem. Belg.*, t. 37, 1928.
- Feigl F., Ordelt H. *Zs. anal. Chemie*, Bd. 65, 1925.