

К ВОПРОСУ ОБ АНАЛИЗЕ ТАНТАЛОНИОБАТОВ ОТДЕЛЕНИЕ ОЛОВА, ЦИРКОНИЯ И ВОЛЬФРАМА ОТ ТАНТАЛА И НИОБИЯ

М. Э. ЭФЕНДИ, И. П. ОНУФРИЕНОК

(Представлено проф. докт. хим. наук Б. В. Троновым)

В своих работах¹⁾ мы дали новый, более простой метод отделения тантала от ниобия и титана от тантала и ниобия. На основании этих работ можно значительно упростить схему анализа некоторых танталониобатов и промышленных продуктов, содержащих тантал и ниобий. Для коренной перестройки схем анализа танталониобатов недоставало данных о поведении генетических спутников тантала и ниобия—олова, циркония и вольфрама. Неясно было, как будут вести себя таннинные соединения олова, циркония и вольфрама в условиях разработанных нами методов. Поэтому в настоящей работе главное внимание было уделено изучению свойств таннинных соединений этих элементов и использование этих свойств для отделения олова, циркония и вольфрама от тантала и ниобия.

Олово

При анализе на тантал и ниобий в практике приходится иметь дело с оловом, начиная от следов и кончая значительными количествами.

Существующие методы отделения олова от тантала и ниобия сводятся к тому, что олово убирают сероводородом сразу же после перевода в растворимое состояние [1]. Этими методами олово хорошо отделяется от тантала и ниобия, но они довольно трудоемки. Мы поставили себе целью найти менее трудоемкий метод отделения, что и удалось сделать после изучения свойств таннинных соединений олова.

Для изучения свойств таннинных соединений олова был приготовлен исходный раствор с титром 1 мг/мл в пересчете на SnO₂. Для этого навеска металлического олова разлагалась серной кислотой, избыток серной кислоты был испарен, остаток сплавлен с KHSO₄, сплав выщелочен насыщенным на холоду раствором щавелевокислого аммония, раствор разбавлен последним в мерной колбе. Таннинные соединения из исходного раствора получались в тех же условиях, в каких

¹⁾ См. статью в этом томе „К химии тантала и ниобия“

получаются танниновые соединения тантала и ниобия, при этом оказалось, что олово, также как и тантал и ниобий осаждаются таннином количественно при нагревании до кипения и добавлении аммиака до щелочной реакции по конго красному, но кислой по лакмусу. Получаемые, таким образом, танниновые соединения олова отмывались от оксалат-ионов горячим 2-проц. раствором NH_4Cl и исследовались на растворимость в различных растворителях.

Было установлено, что танниновое соединение олова способно пептизироваться водой, не содержащей сильных электролитов, но при промывании 2-проц. раствором хлорида аммония не склонно переходить в коллоидальный раствор. Оно хорошо растворимо в разбавленных щавелевой, соляной кислотах и едких щелочах. Несколько менее растворимо в разбавленных серной и галловой кислотах. Оно также растворимо в аммиаке и в углекислом аммонии, но с добавкой небольшого количества перекиси водорода.

Особо ценным, как показали неоднократные количественные опыты, было то, что танниновое соединение олова нацело растворяется в 1 N горячем растворе соляной кислоты. Последнее позволило операцию по отделению олова от тантала и ниобия совместить с отделением от них таннинового соединения титана.

Следуя разработанному нами методу отделения танниновых соединений тантала и ниобия от титана, олова и циркония, основанному на растворении в 1 N соляной кислоте (метод приводится ниже в разделе „Цирконий“), мы провели отделение олова и титана от тантала и ниобия в двух смесях, где отношение Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , SnO_2 и TiO_2 были (1:1:1:1) — для первой смеси и (1:1:2:2) — для второй смеси. Для обеих смесей получились прекрасные результаты по отделению олова и титана от тантала и ниобия. Во второй смеси в остатке $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ были обнаружены лишь следы титана. Замечено также, что титан в присутствии олова более полно отделяется от тантала и ниобия.

Аналогичные опыты, в которых 1 N соляная кислота была заменена 1% галловой кислотой, не дали количественного отделения олова и титана.

Цирконий

Цирконий, если его минералы попадут в легко разлагаемой форме, так же может присутствовать в значительных количествах в растворах пиросульфатных сплавов в щавелевокислом аммонии потому, что щавелевокислый аммоний не осаждает сульфата циркония. Поэтому при анализах на тантал и ниобий всегда приходится иметь дело с отделением циркония, при этом пользуются различными методами [2], в которых или переводят в растворимое состояние земельные кислоты, оставляя в осадке цирконий, или наоборот [1]. Нас прежде всего интересовал вопрос о поведении таннинового соединения циркония в 1 N растворе соляной кислоты.

Для изучения растворимости таннинового соединения циркония мы приготовили исходный раствор циркония путем обработки навески $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ серной кислотой с последующим сплавлением с KHSO_4 и выщелачиванием плава в насыщенном на холоду растворе щавелевокислого аммония. Исходный раствор имел титр по ZrO_2 равным 0,88 мг/мл.

Танниновое соединение циркония получалось так же как и для олова или титана, но с той разницей, что нейтрализация аммиаком после введения таннина велась до щелочной реакции по лакмусу. Если же придерживаться условий осаждения танниновых соединений титана и

земельных кислот, т. е. оканчивать нейтрализацию аммиаком в щелочном растворе по конго красному и еще кислотой по лакмусу, то значительные количества циркония остаются в растворе неосажденными. После тщательной отмывки осадка от оксалат-иона 2-проц. раствором NH_4Cl осадок испытывался на растворимость в различных растворителях.

Качественно было установлено, что танниновое соединение циркония растворимо в щавелевой кислоте, в разбавленных растворах соляной и серной кислот, в галловой кислоте после слабого нагревания; в аммиаке, углекислом аммонии, в 0,1 N растворе буры растворение идет только после прибавления небольшого количества перекиси водорода.

Количественные опыты показали полную растворимость таннинового соединения циркония в 1 N соляной кислоте, последнее позволило отнести это соединение к группе танниновых соединений отделяющихся от земельных кислот обработкой 1 N раствором соляной кислоты.

Поэтому в дальнейших опытах испытанию подвергались смеси танниновых соединений тантала, ниобия, титана, олова и циркония в соотношении (1:1:1:1). Опыты показали, что при однократной обработке 1 N соляной кислотой в остатке земельных кислот остается всего лишь TiO_2 в количествах, не превышавших 0,2 мг. После двойной обработки титан остается лишь в виде следов.

Получение танниновых соединений и их разделение велось нами по следующей прописи.

Пиросульфатный сплав окисей тантала, ниобия, титана, олова и циркония выщелачивается насыщенным на холоду раствором щавелевокислого аммония. К полученному раствору добавляется равный объем насыщенного на холоду хлорида аммония и избыток 2-проц. раствора таннина. Раствор нагревается до кипения и нейтрализуется аммиаком до щелочной реакции по конго красному, но до кислой еще по лакмусу. Раствор с осадком кипятится 2—3 минуты и выдерживается на кипящей водяной бане 30 минут. Осадок отфильтровывается через фильтр средней плотности, промывается горячим 2-проц. раствором хлорида аммония 2—3 раза, после чего этой же промывной жидкостью смывается обратно в стакан, хорошо перемешивается и снова отфильтровывается через тот же фильтр, на фильтре промывается 7—8 раз. Далее осадок с фильтра возможно полно смывается обратно в стакан 70—80 мл холодной 1 N соляной кислоты. Смытый осадок нагревается с кислотой в стакане при разбалтывании стеклянной палочкой до кипения, затем снова отфильтровывается через тот же фильтр. Осадок на фильтре промывается 7—8 раз горячей 1 N соляной кислотой, после чего осадок возможно полно смывается с фильтра обратно в стакан 0,1 N раствором щавелевой кислоты. После добавления к смытому осадку в стакан 1—2 мл 1 N щавелевой кислоты осадок растворяется, при нагревании и размешивании нацело полученный раствор профильтровывается через тот же фильтр в другой чистый стакан, фильтр хорошо промывается горячим 0,1 N раствором щавелевой кислоты и выбрасывается. В собранном щавелевокислом растворе вновь осаждаются танниновые соединения, для этого к раствору добавляется равный объем насыщенного на холоду раствора хлорида аммония 2 мл 2-проц. раствора таннина. Раствор нагревается до кипения и нейтрализуется аммиаком, как было описано выше, еще раз так же по предыдущему производится обработка промытого осадка 1 N соляной кислотой, после чего промытый горячей 1 N соляной кислотой осадок танниновых соединений тантала и ниобия сжигается во взвешенном

кварцевом или платиновом тигле и прокаливается до постоянного веса. Взвешивают в виде Ta_2O_5 и Nb_2O_5 .

Вольфрам

Вольфрам при анализах на тантал и ниобий также может присутствовать в щавелевокислых растворах от следов и до значительных количеств. Со стороны аналитика вольфраму должно быть уделено главное внимание потому, что вольфрам труднее всего отделяется от тантала и ниобия и еще потому, что цвет его таннинового соединения одинаков с цветом такого же соединения тантала. Отличительным признаком таннинового соединения вольфрама по нашим наблюдениям является то, что оно меняет свою окраску от желтой до красно-коричневой при обработке горячей 1 N соляной кислотой, в то время как такое же изменение окраски у танталового соединения наступает только при обработке горячей 9 N соляной кислотой. Что касается отделения вольфрама от тантала и ниобия, то известны два метода, основанные оба на способности земельных кислот давать в щелочной среде нерастворимые натриевые соли $4Na_2O \cdot 3Ta_2O_5$ и $7Na_2O \cdot 6Nb_2O_5$ и растворимости в этих условиях натриевой соли вольфрамовой кислоты [2].

Наши опыты по отделению таннинового соединения вольфрама от таких же соединений тантала и ниобия не увенчались успехом. Приготовление таннинового соединения вольфрама в таких же условиях, как для аналогичных соединений тантала и ниобия, показало, что вольфрам не полностью выделяется таннином, количество не осажденного вольфрама при этом доходит до 15%. Танниновое соединение вольфрама растворимо в щавелевой кислоте, в 1% галловой кислоте при слабом нагревании, полностью растворимо в щелочах и в углекислом аммонии только с добавкой небольшого количества перекиси водорода, плохо или совсем нерастворимо в минеральных кислотах. 100 мл 1 N соляной кислоты при кипячении растворяют 2,5 мг таннинового соединения вольфрама из 8,4 мг, взятых для опыта, в пересчете на WO_3 .

Смеси кислот (100 мл 1 N HCl и 1 мл H_3PO_4) полностью растворяют танниновое соединение вольфрама, если эти соединения брать для опыта отдельно, если же такой смесью обрабатывать танниновые соединения вольфрама с такими же соединениями тантала и ниобия, то частично в раствор переходят и танниновые соединения земельных кислот.

Выводы

1. Разработан новый метод отделения олова и циркония от тантала и ниобия, основанный как и для титана на растворимости танниновых соединений этих элементов в 1 N соляной кислоте. Метод дает возможность олово, цирконий и титан отделять одновременно, что значительно ускоряет и удешевляет определение тантала и ниобия.

2. В работе показана некоторая возможность для отделения вольфрама от тантала и ниобия с помощью соляно-фосфорнокислой смеси, но не найдены оптимальные условия, при которых возможно это отделение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сборник „Анализ минерального сырья“ под редакцией Б. Г. Карпова, Ю. М. Книпович и Ю. В. Морачевского. Изд. ОНТИ, Ленинград, стр. 173 и 171, 1936.
2. Гилл ебранд В. Ф., Лендель Г. Э. Практическое руководство по неорганическому анализу. Изд. ОНТИ, Москва, 1935.