

ТОЧНЫЙ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ МЕДИ В РУДАХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. Б. СОКОЛОВИЧ, Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, Б. Н. БЕСПРОЗВАННЫХ

(Представлено научным семинаром кафедры аналитической химии)

Ранее [1] нами было показано, что определение меди в рудах цветных металлов с гарантией второго знака при содержании ее в пределах десятых долей процента может быть обеспечено гравиметрическим методом, основанным на выделении меди солью Рейнеке в виде диаминотетрароданохроматного комплекса из двухграммовой навески руды и взвешивании комплекса после высушивания его при 110°C.

Главными достоинствами этого метода являются избирательный характер действия соли Рейнеке на медь, позволяющий определять медь в присутствии почти всех других металлов, обычно встречающихся в рудах, и сравнительно малый коэффициент пересчета весовой формы на медь [2].

Недостатком метода, который мог бы ограничить его применение при массовых анализах, является сравнительная длительность определения, характерная для всех весовых методов анализа. В связи с этим мы продолжили свое исследование с целью замены гравиметрического окончания более удобным и скорым титриметрическим окончанием.

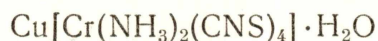
Дымов и Щелкунова [3] определяли медь в легированных сталях солью Рейнеке как с весовым, так и с объемным окончанием. Объемное окончание сводилось к окислению трехвалентного хрома в диаминотетрароданохроматном комплексе меди до хромат-иона и последующему его перманганатометрическому определению. Метод гарантировал лишь десятые доли процента меди.

Багбанлы [4], определяя медь в сталях, осаждал ее 2,5%-ым раствором соли Рейнеке, растворял хроматный комплекс меди в 5%-ном растворе щелочи и в солянокислой среде оттитровывал иодатом калия одновалентную медь и роданид-ион.

Наши опыты показали, что иодатометрическое окончание трудоемко и определение эквивалентной точки часто сопровождается значительной ошибкой.

Заменой иодатометрического окончания броматометрическим нам удалось сделать этот метод более скорым и точным, гарантирующим определение сотых долей процента меди в рудах.

Наш метод основан на восстановлении меди из граммовой навески руды до одновалентного состояния с помощью $K_2SnCl_4 \cdot 2H_2O$, осаждении ее солью Рейнеке, разрушении комплекса



двухпроцентным раствором гидрата окиси натрия при нагревании и титровании одновалентной меди и роданид-иона броматом калия в солянокислой среде в присутствии метилоранжа.

Экспериментальная часть

В коническую колбу с закрывателем к 1 г тонко измельченной руды добавлялись 0,5 г фтористого аммония и 10 мл соляной кислоты уд. в. 1,19. После пятиминутного кипячения туда же прибавлялось 5 мл азотной кислоты уд. в. 1,40 и кипячение продолжалось 25—30 минут. Затем закрыватель снимался, в колбу вносилось 10 мл серной кислоты (1:1), и все выпаривалось до появления густых паров серного ангидрида. После обмывания стенок колбы дымление продолжалось еще несколько минут до полного удаления окислов азота. К разложенной и охлажденной пробе прибавлялось 50 мл воды, 10 мл соляной кислоты (1:1), и нагревание продолжалось до растворения сульфатов. Нерастворимый остаток отфильтровывался и промывался горячей водой до отрицательной реакции на железо с желтой кровяной солью. Фильтрат разбавлялся водой до объема в 120—150 мл, нагревался почти до кипения и при помешивании прибавлялся по каплям 25%-ный раствор $K_2SnCl_4 \cdot 2H_2O$ до полного обесцвечивания реакционной смеси с последующим избытком в 2 мл [5].

К горячему восстановленному раствору небольшими порциями при непрерывном взбалтывании прибавлялся свежеприготовленный 1%-ный раствор соли Рейнеке до окрашивания раствора над осадком в красноватый цвет. Для коагуляции осадка реакционная смесь выдерживалась около 15 минут на кипящей водяной бане, охлаждалась до 40—30°, осадок отфильтровывался через асбестовый тампон, промывался три раза 5%-ным раствором соляной кислоты, пять раз теплой водой и переносился вместе с тампоном в колбу, где проводилось осаждение. Воронка обмывалась над колбой горячим 2%-ным раствором гидрата окиси натрия, который добавлялся к осадку в объеме 20 мл. Затем осторожно, при периодическом взбалтывании, реакционная смесь нагревалась на кипящей водяной бане около 10 минут до растворения осадка и полного исчезновения розового окрашивания раствора. Стенки колбы протирались и обмывались небольшими порциями и горячей воды.

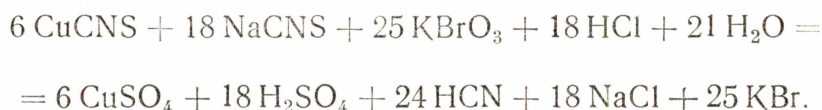
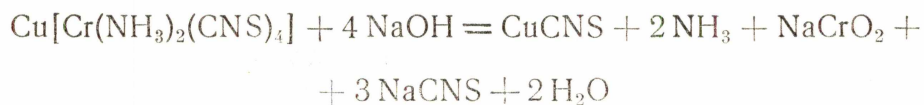
Наши наблюдения показали, что от тщательности выполнения процесса обработки осадка щелочью в значительной мере зависит точность всего определения. Нельзя прекращать нагревание до исчезновения розового окрашивания раствора. Не следует также продолжать нагревание после исчезновения розового окрашивания. В первом случае получались завышенные результаты, во втором — раствор становился розоватым и результаты определения получались заниженными.

Полученный бесцветный или чуть сероватый раствор быстро охлаждался под краном, подкислялся 15 мл соляной кислоты уд. в. 1,19, снова охлаждался и после прибавления 2—3 капель метилоранжевого медленно (со скоростью 1—2 капли в секунду) при энергич-

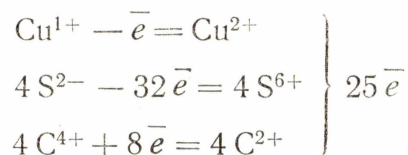
ном встряхивании титровался 0,1-н. раствором бромата калия до исчезновения розового окрашивания метилоранжевого.

Если окраска индикатора в процессе титрования ослаблялась, то в реакционную смесь вводилось еще 1—2 капли метилоранжа. Конец титрования контролировался прибавлением одной дополнительной капли индикатора, который обесцвечивался при взбалтывании.

Химизм процессов разложения диаминотетрароданохромиата меди щелочью и окисления продуктов разложения броматом калия в солянокислой среде может быть выражен следующими уравнениями:



В соответствии со структурой молекул $\text{HCNS} \left(\begin{array}{c} \text{S} \\ \nearrow \text{C} \searrow \text{H} \\ \equiv \text{N} \end{array} \right)$ и $\text{HCN} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \nearrow \text{C} \searrow \text{N} \\ \equiv \end{array} \right)$ могут быть составлены следующие электронные уравнения процесса:



Из этих уравнений вытекает, что одна молекула диаминотетрароданохромиата меди теряет 25 электронов и восстановительный эквивалент меди в этой реакции равен лишь 1/25 его атомного веса. Это обстоятельство главным образом и обуславливает высокую точность метода и его пригодность для определения малых количеств меди.

Таблица 1

Определение меди в растворах чистых солей меди

Взято Cu, мг	Расход 0,1-н. KBrO ₃ , мл	Найдено Cu, мг	Абсолютная ошибка, мг
2,28	8,70	2,21	—0,07
3,42	13,83	3,51	+0,09
4,56	17,90	4,55	—0,01
5,30	20,70	5,26	—0,04
5,33	20,90	5,31	—0,02
5,67	22,30	5,67	0,00
5,67	22,40	5,69	+0,02
6,84	26,90	6,84	0,00
7,93	31,26	7,95	—0,03
9,12	35,00	8,90	—0,22

Таблица 2

Определение меди в медно-никелевых сульфидных рудах

№ образца руды	Навеска руды, г	Содержание меди, %			Отклонение от средн. значения, %
		определено весов. метод. солью Рейнеке	определено предлагаем. объемным методом	среднее	
6929	0,9997	} 0,544	0,544	} 0,543	+0,001
"	1,9990		0,545		+0,002
"	0,9994		0,539		-0,004
"	1,0024		0,546		+0,003
"	1,0020		0,542		-0,001
"	0,9996		0,541		-0,002
6932	0,9977	} 0,465	0,458	} 0,463	-0,005
"	0,9996		0,460		-0,003
"	0,9998		0,465		+0,002
"	0,9996		0,463		0,000
"	0,9996		0,468		+0,005
"	0,9996		0,466		+0,003

Таблица 3

Проверка точности метода методом добавок

Навеска руды № 6929, г	Содержание Си в навеске, мг	Добавлено Си, мг	Общее количество Си, мг		Абсолютная ошибка, мг
			взято	найдено	
0,6002	3,27	—	3,27	3,27	0,00
0,5992	3,26	—	3,26	3,13	-0,13
0,5995	3,26	1,06	4,32	4,32	0,00
0,5975	3,25	2,12	5,37	5,32	-0,05
0,5973	3,25	4,24	7,49	7,49	0,00
0,5985	3,26	4,24	7,50	7,32	-0,18
0,5950	3,24	5,29	8,53	8,38	-0,15

Соль Рейнеке и хлорокислитель калия нами синтезированы по методике, описанной Файбергом [2].

В табл. 1 приводятся результаты некоторых наших определений меди по вышеописанной методике в растворах чистых солей меди, в табл. 2—в двух образцах медно-никелевых сульфидных руд, в табл. 3—результаты проверки точности метода методом добавок. В последнем случае к точным навескам руды были добавлены соответствующие количества меди в виде титрованного раствора соли меди, полученной из электролитической меди.

Выводы

Предложен точный титриметрический метод определения малых количеств меди в рудах. Метод основан на восстановлении меди до од-

новалентного состояния хлоростаннитом калия, осаждении ее солью Рейнеке, разрушении комплекса щелочью и титровании одновалентной меди и роданид-иона броматом калия в солянокислой среде в присутствии метилоранжа.

Максимальное отклонение от среднего значения в 22-х определениях меди в медно-никелевых сульфидных рудах этим методом составляет $\pm 0,005\%$. Затрата времени на четыре параллельных определения после разложения руды — около двух часов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколовнич В. Б., Онуфриенко И. П., Беспрозванных Б. Н., Изв. ТПИ, 111, 11, 1961.
2. Файнберг С. Ю. Анализ руд цветных металлов. Металлургиздат, М., 1953.
3. Дымов А. И. и Щелкунова А. Н. Заводская лаборатория, 20, 270, 1954.
4. Багбанлы И. Л. Докл. АН Азерб. ССР, 12, 639, 1956.
5. Анализ минерального сырья. Госхимиздат, Л., 1956.