

П-167 38
А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

КОЛЬСКАЯ БАЗА ИМЕНИ С. М. КИРОВА. ТРУДЫ, ВЫП. 2

~~СССР.У~~
МЗУ

**МАТЕРИАЛЫ
К ГЕОХИМИИ
ХИБИНСКИХ ТУНДР**

Т. II

**Сборник статей
под редакцией
акад. А. Е. ФЕРСМАНА**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА • 1936 • ЛЕНИНГРАД**

**МАТЕРИАЛЫ
К ГЕОХИМИИ
ХИВИНСКИХ ТУНДР**

Т. II

Сборник статей
под редакцией
акад. А. Е. ФЕРСМАНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА • 1936 • ЛЕНИНГРАД

550.4
М 341

П

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
От редакции	5
И. Д. Старынкевич-Борнеман. Значение точных химико-аналитических определений для выявления законов изоморфизма в минералах	7
Т. А. Бурова. Ниобий в хибинских и ловозерских минералах (титано- и цирконо-силикатах)	15
В. С. Быкова. Определение малых количеств земельных кислот ($Nb_2O_5 + Ta_2O_5$) в присутствии большого количества окиси титана TiO_2 (метод анализа лопаритовой руды)	39

Напечатано по распоряжению Академии Наук СССР
 Август 1936 г.
 Непременный секретарь академик *И. Горбунов*

Редактор издания академик А. Е. Ферсман

Ответственный редактор И. Д. Старынкевич-Борнеман

Технический редактор К. А. Гранстрем

Ученый корректор С. М. Данини

20 758

Сдано в набор 20 мая 1936 г. Сдано в печать 5 августа 1936 г.

БИБЛИОТЕКА
 А. Н. Иргинской ССР

58 стр.

Формат бум. 62 × 94 см. — 3/8 печ. л. — 3,69 уч.-авт. л. — 40695 тип. зн.
 в 1 печ. л. — Тираж 1000

Ленгортлит № 18897. — АНН № 1326. — Заказ № 1084

Типография Академии Наук СССР. Ленинград, В. О., 9 линия, 12

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение 1

2. Геология района 2

3. Геохимия района 3

4. Заключение 4

5. Литература 5

6. Приложение 6

ОТ РЕДАКЦИИ

Настоящий выпуск «Материалов к геохимии Хибинских тундр» является томом II по отношению к первому выпуску тех же «Материалов», вышедшему в свет в 1935 г.; по порядку изданий «Трудов Кольской базы имени С. М. Кирова» он является выпуском вторым названных «Трудов».

ЗНАЧЕНИЕ ТОЧНЫХ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ЗАКОНОВ ИЗОМОРФИЗМА В МИНЕРАЛАХ

Вопросам распределения химических элементов в кристаллической решетке посвящены за последнее время многие работы по кристаллохимии; в них часто, как ни странно, забывается, что минерал есть химическое соединение. Говорится о кристаллической решетке, о «пустых местах» в кристаллической решетке, о «внедрениях» ионов фтора или щелочей, и ведутся сложнейшие пространственные построения без точной и определенной химической основы, как будто точная кристаллическая форма не является условием точного химического соединения.

Кристаллическая решетка минерала редко принадлежит одному определенному химическому соединению, она представляет собой смешанный кристалл, объединяющий несколько, иногда весьма разнородных, химических веществ. Однако это представление о минерале, как об изоморфной смеси определенных химических соединений, является до сих пор не вполне ясным. Мы говорим об изоморфном замещении одного элемента другим, как о возможности замены в соединении ABX_3 катиона A катионом D , а не как о замещении известного числа молекул ABX_3 молекулами DBX_3 . Вся система минералов основана, с одной стороны, на строжайших и тончайших различиях величин кристаллографических постоянных, а с другой — на расплывчатых, и иногда грубо приближенных, химических формулах, не имеющих никаких оснований считаться обозначением реально существующих химических соединений, способных давать изоморфные смеси. Определенная кристаллическая решетка должна быть следствием химического состава, способного меняться лишь в пределах определенных и точных законов изоморфных замещений. Законы эти для нас не вполне выяснены, но за последнее время

расширяются и уточняются, благодаря работам Goldschmidt'a, Seifert'a, Grimm'a и др. Ими были высказаны смелые предположения о возможности изоморфных замещений между соединениями, имеющими аналогичные химические формулы и кристаллографические константы, но совершенно различные по химическим свойствам, как, например, $BaSO_4$ — $KMnO_4$, $CaCO_3$ — $NaNO_3$, $NaBr$ — PbS , ZnS — $GaAs$. Непременным условием возможности образования смешанных кристаллов является близость соответствующих радиусов ионов [кальций и натрий (1.06 \AA и 0.95 \AA), углерод и азот (0.15 \AA и 0.11 \AA), бром и сера (1.95 \AA и 1.84 \AA), цинк и галлий (0.74 \AA и 0.62 \AA), натрий и свинец (0.95 \AA и 1.2 \AA)]. Внедрение этих идей в химическую минерологию обещает быть весьма плодотворным для создания ясных и неоспоримых химических формул тех соединений, изоморфные смеси которых образуют данный минерал. Попытки истолковать химический состав некоторых минералов с этой точки зрения уже существуют, но до сих пор они не являются следствием цифровых данных и точного химического анализа, — а лишь предположением качественного характера. Например, достаточно было обнаружить в слоне наличие ниобия и щелочей, чтобы сказать, что соединение $CaTiSiO_5$ изоморфно замещается соединением $NaNbSiO_5$. При этом не было произведено точного подсчета, действительно ли количество найденного ниобия эквивалентно количеству найденных щелочей и есть ли для их насыщения эквивалентный избыток кремнезема. Работы Grimm'a о возможности образования смешанных кристаллов между такими, химически разнородными, соединениями, как $BaSO_4$ и $KMnO_4$, вызвали в свое время целый ряд работ, выясняющих, «настоящие» ли это смешанные кристаллы; но самый факт их существования был уже достаточным, чтобы в основу законов изоморфизма положить «аналогичную формулу химических соединений, с соответственно схожими, строгими кристалл. единицами» (Goldschmidt). Закон этот не вошел еще в силу; существует много толкований изоморфных замещений, ему противоречащих, как, например, «эквивалентное изоморфное замещение», при котором аналогия химических формул не соблюдена. Примером может служить формула нефелина (Schiebold), в котором Ca^{2+} замещается двумя Na^{1+} , т. е. соединение $CaAl_2Si_2O_8$ изоморфно замещается соеди-

¹ По Pauling'у (1927).

нением $Na_2Al_2Si_2O_8$. Такой же способ замещения был принят для объяснения формулы ловчоррита и изоморфного с ним кальциевого ринкита (Старынкевич-Борнеман), в которых два Се замещены тремя Са, т. е. химическое соединение $Ca_3(TiO_3)_3 \cdot 10CaSiO_3 \cdot 3CaF_2$ замещает соединение $Ca_3(TiO_3)_3 \cdot 10CaSiO_3 \cdot 3CaF_2$.

От этого закона отступает и толкование изоморфного замещения фтористого кальция фтористым иттрием в иттрофлюорите; принимается замещение двух ионов фтора тремя, т. е. соединение CaF_2 замещает изоморфно соединение YF_3 .

Все эти примеры, не говоря уже о таких формулах, в основу которых не положено никаких объяснений возможности изоморфных замещений, показывают, насколько мало мы еще знаем о химических соединениях минералов, и насколько важно знать точный химический состав, т. е. производить точный химический анализ. Многие случаи неахождения в минерале соединений, имеющих химическую формулу одинакового типа, можно объяснить не достаточно точными данными химического анализа, т. е. либо неточным определением процентного содержания одного или нескольких элементов, либо отсутствием учета более редких элементов, вроде: Be^{+2} , Ga^{+3} , Ge^{+4} , Nb^{+5} , F^{-1} , заменяющих в кристаллической решетке элементы с соответственно равными радиусами ионов Al^{+3} , Si^{+4} , Ti^{+4} , O^{-2} , при соответствующей замене катионов катионами другой валентности. Возьмем, для примера, иттрофлюорит. По данным химических анализов ему приписывалась (Doelter) формула $20CaF_2 \cdot 3YF_3$. Это соединение содержит 40% Са и 46.7% F. Каково будет содержание фтора при содержании Са = 40%, если мы предположим (не утверждая, однако, этого), что фтористый кальций заменяется не фтористым иттрием, а фторокисью иттрия YOF , соединением, в котором ионы формулы AX_2 сохранены, благодаря замене одного иона F^{-1} равно радиусным ионом O^{-2} . Такому соединению будет соответствовать формула $17CaF_2 \cdot 3YOF$, содержащая 40% Са и 42.2% F, т. е. в ней фтора меньше на 4.5%. Из анализов флюоритов мы знаем, какие трудности представляет определение фтора, и ошибка в 4.5% осталась бы незамеченной.

Мною была сделана попытка,¹ не считаясь с кристаллическим строением, подойти к выводу химической формулы минерала исключительно на основе данных химического анализа, предпо-

¹ Статья в Сборнике, посвященном В. И. Вернадскому.

лагаля образование изоморфных смесей из простейших химических соединений, по закону аналогии химических формул с соответственно равными радиусами ионов. При этом вылилось особое значение точного определения небольших количеств элементов с малым атомным весом, при наличии заметных количеств соединений с ними или заменяющих его элементов, с большим атомным весом. Так, например, в апатите, содержащем редкие земли, можно себе представить изоморфное замещение известного числа молекул соединения $\text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}$ [апатит без редких земель = $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2 = \text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}$] соединением $\text{CeCa}_3\text{NaP}_3\text{O}_{12}\text{F}$, в котором один атом Ca замещен церием, а другой — натрием: тогда при наличии 1% редких земель мы должны были бы определить в анализе 0.19% Na_2O . Точно так же можно себе представить замену некоторого числа молекул апатита без редких земель $\text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}$ апатитом, содержащим редкие земли, но не содержащим фтора; его формула была бы $\text{CeCa}_4\text{P}_3\text{O}_{12}$, и тогда наличие одного процента редких земель сказалось бы на химическом анализе лишь понижением процентного содержания фтора с 3.77% до 3.63%. В обычном анализе минерала ни присутствию 0.19% Na_2O , ни определению вместо 3.63% F — 3.77% F не было бы придано никакого значения — они были бы сочтены за посторонние примеси, за элементы рассеяния или за допустимую ошибку в анализе (F).

В монаците (ABX_4), изоморфной смеси двух соединений: фосфорнокислого церия и кремнекислого тория CePO_4 и ThSiO_4 , 1% окиси тория требует присутствия 0.23% кремнезема, точность определения которого играет также большую роль для вывода формулы замещающих друг друга соединений.

Совместное нахождение в минерале разновалентных катионов ведет за собой необходимость присутствия и разновалентных анионов; так например, присутствие натрия в кальциевых титано-силикатах — сфене и новом минерале ферсманите — влечет за собой необходимость присутствия ниобия или фтора; в сфене возможна замена соединения CaTiSiO_5 соединением NaNbSiO_5 , или соединением $\text{NaTiSiO}_4\text{F}$, а для ферсманита, найденного в Хибинских тундрах, по кристаллическим данным и оптике похожего на сфен, были выведены химические формулы изоморфных соединений из цифровых данных двух анализов. Первоначально в анализе был пропущен ниобий, и состав ферсманита выражался формулой $4\text{CaTiO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{Si}(\text{O}, \text{F}_2)_3 \cdot \text{SiO}_2$ (Ла-

бунцов). В этом соединении F_2 «эквивалентно» замещает кислород, т. е. соединение Na_2SiO_3 изоморфно заменяется соединением Na_2SiF_6 . Обнаруженный ниобий (15%) и соблюдение при вычислении формул изоморфных соединений закона аналогичных формул, с соответственно похожими радиусами ионов, приводит к соединениям типа A_2BSiX_6 или $\text{ABSiX}_6 \cdot \text{AX}$, главная составная часть которых $\text{Ca}_2\text{TiSiO}_6$ и $\text{Na}_2\text{NbSiO}_5\text{F}$, или $\text{NaCaTiSiO}_5\text{F}$, или, иначе написанные: $\text{CaTiSiO}_5 \cdot \text{CaO}$, $\text{NaNbSiO}_5 \cdot \text{NaF}$, $\text{CaTiSiO}_5 \cdot \text{NaF}$ (Старынкевич-Борнеман). Все элементы, найденные в двух анализах, оказалось возможным включить в формулы этого типа, и условно, считая все ошибки в определениях, кроме фтора и кремнезема, равными нулю, мы находим, что в одном анализе было определено 22.3% SiO_2 , вместо 23.53%, а фтор был определен правильно; в другом анализе SiO_2 определен правильно, а вместо 3.76% фтора было определено 4.56% фтора. Полученная химическая формула ферсманита похожа на формулу сфена, отличаясь от нее присоединением группы AX, равной CaO, или NaF; т. е. мы имеем здесь намек на то, что приведенный в должный вид результат анализа может служить такой же определенной характеристикой минерала, какими являются константы его кристаллической решетки.

Титано-силикаты, содержащие фтор, ниобий, редкие земли, кальций и щелочи, являются интереснейшими объектами для изучения такого типа изоморфных замещений, ибо соответственно равными радиусами ионов обладают фтор и кислород (1.36 Å и 1.40 Å) (Pauling), титан и ниобий (0.68 Å и 0.70 Å); редкие земли (Ce), кальций и натрий (1.01 Å, 0.99 Å и 0.95 Å).

Статья Т. А. Буровой в настоящем сборнике «Ниобий в Хибинских и Ловозерских минералах (титано- и цирконо-силикатах)» дает ценнейший материал с подробным обзором хибинских титано- и цирконо-силикатов для вывода химических формул, на основе изоморфных замещений соединениями, с аналогичной химической формулой. Ее данные были использованы для вывода формулы астрофиллита¹ внешне слюдоподобного титано-силиката закиси железа и марганца, содержащего 0.78% Nb_2O_5 . Найденная химическая формула $\text{A}_4\text{BSi}_2\text{O}_9\text{X}_3$, состоящая из замещающих друг друга соединений $\text{Fe}_3\text{KTiSi}_2\text{O}_{11}(\text{OH})$, $\text{Fe}_3\text{NaTiSi}_2\text{O}_{11}(\text{OH})$,

¹ И. Д. Старынкевич-Борнеман — статья в Сборнике, посвященном В. И. Вернадскому.

$Mn_2NaTiSi_3O_{11}(OH)$, $Mn_3NaNbSi_3O_{12}$, $Ca_3NaFeSi_3O_{10}F_2$, чрезвычайно сходна с формулой, принятой для слюда (биотит): $K(Mg, Fe)_2(Al, Fe)_2Si_3O_{11}(OH)$, что лишней раз указывает на возможность характеризовать минерал цифровыми данными химического анализа.

Применив вывод общей формулы изоморфных соединений, на основе закона их аналогичного химического состава, к ловчорриту с новыми данными по содержанию в нем ниобия, можно надеяться от изоморфизма «эквивалентного» (замена C_2O_3 тремя CaO)¹ перейти к изоморфизму односторонних химических соединений.

Переходя к точности химического анализа титаноосиликатов, надо подчеркнуть трудность определения в них ниобия. Методику определения ниобия до сих пор еще нельзя считать вполне выработанной. Ниобий — один из элементов, способных терять свою индивидуальность». В присутствии титана ниобий приобретает свойства титана, а титан — свойства ниобия. Этим объясняется трудность их разделения и отсутствие методики определения.²

Последними работами Schoeller'a, Powell'я и сотрудников [Analyst (1920—1935)] достигнуты некоторые успехи для их разделения применением таннина, но все еще анализы минералов с содержанием ниобия, тантала и титана представляют собой трудно-разрешимую задачу.

Нахождение в 1934 г. в Ловозерских тундрах (Хибины) месторождения ниобия, входящего в состав породообразующего минерала ловчоррита, содержащего наряду с 12% пятиоксида ниобия 39% окиси титана, побудило обратить особое внимание на изучение методики определения ниобия и отделения его от титана. Исследование В. С. Быковой касается «сульфатно-таннинового метода», примененного Schoeller'ом для качественной реакции. Осаждая в первую голову ниобий, тантал и часть титана и применяя таннин в сернокислом растворе вместо сернистого, удалось значительно ускорить и уточнить отделение ниобия от титана, сократив время, нужное для его определения, с десяти дней до трех и сделав его точным для малых количеств ниобия применением соответствующей эмпирической поправки.

¹ И. Д. Старышкевич-Борнеман. Ловчоррит и его аналоги. Материалы к геохимии Хибинских тундр. Кольская база им. С. М. Кирова, 1935.

² См. Гиллебранд и Лендель. Практическое руководство по неорганическому анализу, Москва, 1935.

Другие редкие элементы, как-то: галлий, германий, бор и бериллий, играющие большую роль потому, что могут заменить с другой валентностью такие распространенные элементы, как равнорадиусные с ними кремний и алюминий, в анализах не определяются. Способы их определения тоже еще мало разработаны, и поэтому следовало бы особое внимание обратить на систематическое исследование силикатов и алюмосиликатов, на содержание в них этих элементов и заняться методикой их определения.

Такие уточненные химикоаналитические данные помогли бы химикам и кристаллохимикам перейти от гипотетических законов изоморфизма к законам, подкрепленным точными цифровыми данными анализа.

НИОБИЙ В ХИБИНСКИХ И ЛОВОЗЕРСКИХ МИНЕРАЛАХ (ТИТАНО- И ЦИРКОНО-СИЛИКАТАХ)

Ниобий и тантал — элементы пятой периодической группы — были открыты в первые годы XIX столетия, но их ценные свойства (высокая точка плавления, способность давать сверхтвердые сплавы, ковкость и кислотоупорность) были оценены только в недавнее время.

До последнего времени источником добычи ниобия и тантала служили колумбит и танталит (изоморфные смеси метаниобатов и метатанталатов железа и марганца), запасы которых имеют промышленное значение в Австралии и в США. На территории Союза и колумбит и танталит встречаются на Забайкалье, Урале и в Средней Азии. В 1934 г. экспедицией О. А. Воробьевой были найдены фолиты и лувриты, пронизанные кристалликами лопарита — редкоземельного титанониобата. Наряду с лопаритом ниобий был открыт в ферсманите — минерале, принадлежащем к группе титаносиликатов, очень распространенной на Кольском полуострове. В связи с этим возник вопрос о пересмотре всех титаносиликатов на содержание в них ниобия. Технологии выделения ниобия и тантала из лопаритовой руды, а также их аналитическое определение находятся еще в процессе разработки. На пути встречается немало трудностей, начиная с того, что лопарит можно разложить только плавиковой кислотой, или силицием с $K_2S_2O_7$. Это обстоятельство также навело на мысль искать другие минералы, запасы которых могли бы стать рудой для добычи ниобия и тантала.

О возможности нахождения ниобия и тантала в минералах хибинских и ловозерских тундр говорил А. Е. Ферсман в статье «Редкие элементы щелочных массивов» (1) и предлагал геохимическим лабораториям включить в свои исследования выяснение распространения ниобия и тантала.

Настоящая работа была включена в план работ 1935 г. геохимической лаборатории Кольской базы имени С. М. Кирова.

Из 19 просмотренных мною минералов, содержащих титан и цирконий, только четыре не содержали ниобия и тантала. «Земельные кислоты» до этого пропускались в анализах и были ошибочно определены как окись титана. Эта ошибка легко объясняется химическим сходством между ниобием, танталом и титаном. Оно делает определение земельных кислот весьма трудным, благодаря способности каждого из этих трех элементов путать и затемнять реакции друг друга (2). Так, например, можно было ожидать по свойствам отдельных элементов, что, обрабатывая пиросульфатный сплав пятиоксидами ниобия, тантала и двуокиси титана холодной водой, выщелочится весь титан, оставаясь в осадке тантал и ниобий, однако титан всегда частично остается в осадке с ниобием и танталом, а ниобий и тантал, в свою очередь, частично переходят в раствор, в зависимости от присутствия большего или меньшего количества титана. Присутствие циркония увеличивает растворяющее действие титана на земельные кислоты (3). При экстрагировании пиросульфатного сплава титана, циркония, ниобия и тантала кислым раствором таннина, ниобий и тантал, по своим свойствам, должны были бы коагулировать, а сульфаты титана и циркония переходить в раствор. Но на практике мы получаем осадок ниобия и тантала, загрязненный титаном и цирконием, и раствор, содержащий, кроме титана, ниобий и тантал. Эта потеря индивидуальности в присутствии титана и циркония, а также чрезвычайная легкость, с которой соли ниобия и тантала гидролизуются, делают анализ минералов на присутствие в них земельных кислот очень трудным и ответственным.

Работы Schoeller и Powell¹ легли в основу выработки способа ведения анализа минералов, содержащих земельные кислоты. Определения Nb и Ta велись двумя способами: 1) кипячением виннокислых комплексов с азотной или соляной кислотой [виннокислым гидролизом] и 2) комбинированным пиросульфатотаннинным способом + гидролиз виннокислого раствора. Эти два способа нельзя назвать количественным отделением суммы ниобия и тантала от титана, их скорее можно назвать фракционированным отделением. Окончательная цифра

¹ The Analyst (начиная с 1920 по 1935 г. включительно).

$\Sigma(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5$ получается после трех-четырёх обработок. Предпочтение нужно отдать второму способу, а виннокислый гидролиз считать удобным для малых количеств титана и больших ниобия. При количестве титана, превышающем ниобий в 15—20 раз, выпадения метаниобиевой кислоты при гидролизе может и не быть. Так, при определении ниобия в рамзанте, при кипячении виннокислых комплексов с HNO_3 никакого осадка не получалось, и ошибочно было сочтено, что в рамзанте ниобия нет, но при проверке того же материала пиросульфатно-таннинным способом была получена вполне определенная цифра $\Sigma(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5 = 1.63\%$. Пиросульфатно-таннинный способ основан на том, что при экстрагировании бисульфатного сплава горячим 1% раствором таннина в 5% серной кислоте таннин действует как растворитель на сульфаты титана и осаждает ниобий и тантал. Эта реакция была применена Шеллером для качественного определения, но она дает также основу для разработки количественного отделения земельных кислот (3).

При повторной обработке фильтратов таннином представлялась возможность выделить почти всю сумму земельных кислот, избегая более длительных и громоздких и менее точных способов, как оксалато-салициловый (4) или гидролиз виннокислых комплексов. При разложении минералов применялась плавиковая кислота. Большая часть минералов (группа мозандрита) принадлежит к редкоземельным титаносиликатам кальция, и разлагая навеску плавиковой кислотой, можно быстро и почти полностью отделить нерастворимые фториды редких земель и щелочно-земельных металлов от растворимых фторидов земельных кислот — титана, железа, алюминия и щелочей. Фильтрат выпаривался с серной кислотой до появления белых паров, что указывало на полное удаление плавиковой кислоты. Жидкая масса охлаждалась и растворялась в винной кислоте. Далее, удалив железо сернистым аммонием, оставшиеся в фильтрате титан, цирконий, ниобий и тантал осаждались кунферроном. Затем осадок сжигался (осторожно), сплавлялся с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и холодный сплав обрабатывался 1% раствором таннина в 5% H_2SO_4 .¹ Разошедшаяся

¹ При анализе последних минералов — сфен розовый, видналит, катаплет — серная кислота заменена соляной по указанию, данному в работе В. С. Быковой (см. в этом сборнике).

масса, темнокрасного цвета (что указывало на большое количество захваченного титана), кипятилась и отстаивалась на водной бане часа 2—3. Осадок фильтровался на следующий день и промывался реактивом, разведенным в два раза. Осадок сжигался и после сплавления с $K_2S_2O_7$ очищался от загрязнявшей его окиси титана гидролизом виннокислых комплексов с азотной или соляной кислотой. Фильтраты собирались и обрабатывались купферроном или таннином для извлечения оставшейся фракции земельной кислоты. Результаты, полученные для второго и третьего осадка $\Sigma(Nb, Ta)_2O_5$, прибавлялись к основной цифре земельной кислоты.¹ В некоторых минералах было произведено разделение ниобия и тантала по способу Schoeller и Powell.

Этот способ основан на различной гидролитической диссоциации тантало-щавелевой и ниобо-щавелевой кислоты в присутствии таннина в слабокислом растворе.

Смесь пятиоксидов Nb и Ta сплавления с $K_2S_2O_7$, сплав растворялся в насыщенном растворе $(NH_4)_2C_2O_4$, раствор доводился до кипения, прибавлялся 2% раствор таннина и, кипящий, нейтрализовался 0.5 N раствором аммиака. В первую очередь появлялся осадок оксалато-танталовой кислоты серо-желтого цвета (продукт адсорбции таннином). При дальнейшей нейтрализации аммиаком выпадают оранжево-красные комплексы оксалато-ниобиевой кислоты. В момент образования оранжевого осадка ниобиевой кислоты нужно прекратить нейтрализацию аммиаком и, добавив NH_4Cl , кипятить до коагуляции осадка. Желтый осадок отфильтровать, сжечь и обработку повторять до тех пор, пока желтый осадок не перестанет иметь оранжевого оттенка и при прокаливании в горячем состоянии остается белого цвета. Прокаленная горячая пятиокись тантала не имеет желтого оттенка, как пятиокись ниобия и двуокись титана.

Из описания видно, что путь выявления количества ниобия и тантала не прост и анализ носит затяжной характер.

Все результаты анализов сведены в конце статьи в таблицу, где приведены также и цифры для окиси титана; цифры показывают, что при выветривании минерала в связи с накоплением TiO_2 идет накопление Nb_2O_5 . В некоторых минералах произведено

¹ В настоящее время разработан более скорый и точный метод определения ниобия, в применении к составам, близким к лопаритовой руде. Он, вероятно, применим и для анализа титано-ниобиевых минералов (см. статью В. С. Быковой в этом сборнике).

отделение Ta от Nb, и результаты показывают, что тантал сопутствует ниобию везде, но в очень небольших количествах, не превышающих десятых долей процента. В минералах одного ряда, сходных по своему химическому составу, характерно содержание земельной кислоты. Начало таблицы занимает лопарит.

1. Лопарит, не принадлежащий к титаносиликатам, приведен как первый минерал, анализом которого началось определение Nb и Ta в хибинских минералах.

Привожу свой анализ лопарита из Ловозерских Тундр горы Нипчурт (сбор В. И. Герасимовского в 1934 г.).

SiO_2	0.27%	
TiO_2	39.24	
ThO_2	0.67	
Nb_2O_5	10.82	Отношение $Ta_2O_5:TiO_2 = 3.42$
Ta_2O_5	0.66	
Ce_2O_3	16.29	
$(La, Di)_2O_3$	15.55	
Y_2O_3	10.46	
Fe_2O_3	0.06	
Al_2O_3	0.06	
CaO	5.26	
SrO	0.62	
Na_2O	9.06	
K_2O	0.75	
Потеря при прокал.	—	
		99.770%

Лопарит — минерал, содержащий редкие земли, ниобий, тантал и титан — был впервые описан W. Ramsay в его работе 1889 г. (5) как новый минерал, напоминающий перовскит, и обозначенный им минерал № 1, без определенного названия. Экспедицией И. Г. Кузнецова в 1921—1922 гг. были найдены кристаллы лопарита на контактах Маннепахка, где и был собран материал для кристаллографического и химического его исследования. И. Г. Кузнецовым ему было дано название лопарит.

Первый химический анализ лопарита произведен Ю. Н. Книпович. Результаты его опубликованы в работе Кузнецова (6). Ниобий и тантал не были указаны, они были сочтены за двуокись титана и, таким образом, пропущены. В 1930 г. Гертнером (7) в лопарите спектроскопически были открыты линии ниобия и тантала, а в 1933 г. в геохимической лаборатории Кольской

базы Академии Наук они были определены химически В. С. Быковой в лопарите горы Маннепахка в Хибинах, а в 1934 и 1935 гг. мною были произведены полные анализы лопарита горы Кукисвумчорр (Хибинь) и горы Ницчурт (Ловозерские тундры).

2. Ферсманит — фторо-ниобо-титано-силикат кальция и щелочей.¹

Минерал моноклинной системы, сравнимый А. Н. Лабунцовым (8) с моленграафитом из лувритов Трансвааля по химическому составу, но резко от него отличающийся своими физическими и оптическими свойствами. В анализе моленграафита (9) нет данных о земельных кислотах. Этим, вероятно, и объясняется невозможность отождествить эти два минеральных вида.

Цвет кристаллов темнокоричневый, излом неровный, твердость 5.5, удельный вес = 3.30—3.44. Оптически (—) ферсманит впервые был открыт в 1922 г. одним из отрядов Хибинской геолого-минералогической экспедиции акад. А. Е. Ферсмана; название в честь А. Е. Ферсмана и отнесение к новому минеральному виду получил гораздо позже — в 1929 г., когда его свойства были изучены и описаны А. Н. Лабунцовым.

Линии ниобия и тантала впервые был определены В. В. Щербиной в 1932 г. (10), а в 1934 в лаборатории Кольской базы М. Е. Владимировой выделена Σ (Nb, Ta)₂O₅ в количестве 15.36%. В 1935 г. В. С. Быковой произведено разделение ниобия и тантала — Nb₂O₅ — 15.00%; Ta₂O₅ — 0.36%.

Привожу полный химический анализ ферсманита из долины р. Вуонцемиок (анализ М. Е. Владимировой и В. С. Быковой).

SiO ₂	23.36%	
TiO ₂	21.72	
Nb ₂ O ₅	15.00	
Ta ₂ O ₅	0.36	
Fe ₂ O ₃	0.52	
CaO	25.88	
SrO	0.32	Отношение Σ
		(NbTa) ₂ O ₅ :TiO ₂ = 1:4
FeO	—	
MnO	0.26	
MgO	0.12	

¹ Статья И. Д. Старынкевич-Борнеман в Сборнике, посвященном В. И. Вернадскому.

Na ₂ O	7.62%
K ₂ O	0.62
H ₂ O	1.80
F	4.56
	102.14
F ₂ ~ O	-1.92
	100.22%

Как видим, цифра Nb₂O₅ выше, чем в лопарите. Возможно, что она еще будет изменена в сторону увеличения, так как при анализе ферсманита был применен гидролиз виннокислых комплексов с азотной кислотой. Проанализирован был только один образец. Интересно было бы произвести анализ ферсманита из месторождения г. Юкспор, открытого в 1934 г.

3. Рамзанит — новый минерал, открытый экспедицией А. Е. Ферсмана в 1921—1922 гг., назван в честь первого исследователя Хибин финского геолога W. Ramsay, изучен и описан Е. Е. Костыловой в 1925 г. (11) и В. И. Герасимовским в 1935 г. (12).

Рамзанит — рамзантовая осыпь цирка Ангвундасчорр. Анализ произведен С. М. Курбатовым.

SiO ₂	34.07%	
TiO ₂	47.00	
Al ₂ O ₃	—	В анализе рамзанита месторождения цирка Севгилчорр мною определен ниобий + тантал, в сумме 1.63%.
FeO	1.71	
MnO	—	
CaO	0.09	В данном анализе нет указаний на земельные кислоты; вероятно, они были пропущены.
MgO	—	
K ₂ O	0.12	
Na ₂ O	16.88	
T. R.	—	
Потеря при прокал.	—	
	99.87%	

Рамзанит — титано-силикат натрия. Цвет кристаллов напоминает цвет темнокоричневого сфена, твердость несколько больше 6 и удельный вес 3.437. Разлагается только плавиковой кислотой.

Ромбической системы и по данным Е. Е. Костылевой и В. Н. Герасимовского имеет большое сходство с минералом лоренценитом, найденным в Гренландии и описанным Flink.

Анализ лоренценита — Гренландия, Narsarsuk (3).

SiO ₂	34.26%	Химически лоренценит отличается от рамзанта большим содержанием ZrO ₂ .
TiO ₂	35.15	
ZrO ₂	11.92	
Na ₂ O	17.12	
K ₂ O	0.37	
FeO	—	
CaO	—	
H ₂ O	0.77	
	<hr/>	
	99.59%	

Земельных кислот в нем не указано. Возможно, что они также определены вместе с TiO₂ и, таким образом, пропущены. Присутствие ZrO₂ в рамзанте обнаружено В. С. Быковой только в незначительном количестве (12).

Рамзант — один из часто встречающихся минералов, как в Хибинских, так и Ловозерских тундрах.

Мною было произведено исследование рамзанта из Ловозерских тундр цирка Сенгисчорр (сбор Е. Е. Костылевой 1923 г.). Найденная сумма пятиокисей Nb и Ta = 1.63%.

4. С ф е н — титаносиликат кальция. Известен с 1787 г. (13). Приобрел недавно промышленное значение, как руда для добычи окиси титана.

На Кольском полуострове выявлена большая зона распространения апатито-сфеновой породы в районе горы Юкспор и Кукисвумчорр в Хибинских тундрах.

Ниобий найден в трех образцах сфена, тантал сопутствует в незначительном количестве. Первый образец с горы Юкспор (сбор Н. Н. Гутковой). Кристаллы медовожелтого цвета, окруженные крупными выделениями лопарита. В нем $\Sigma(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5 = 1.8\%$. Второй образец был взят из ущелья Гакмана (сбор Н. Н. Гутковой 1930 г.). Сфен золотистый, без выделений лопаритовых зерен. В нем $\Sigma(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5 = 1.01\%$. Третий образец из долины Лопарской — розовый сфен (сбор Е. Е. Костылевой в 1934 г., № 321, музей Кольской базы) — $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5 = 0.88\%$.

На возможность нахождения Nb и Ta в сфенах указывает Э. М. Бонштедт (13), ссылаясь на рентгенохимические определения Хевеши. Эти определения дают очень небольшие количества Nb и Ta в 8 образцах сфенов от 0.002 до 0.06% — Nb₂O₅ и от 0.001 до 0.12% — Ta₂O₅. По мнению Гольдшмита, здесь частично CaTi замещается NaNb в формуле CaTiSiO₅ (14).

Анализы, приведенные F. Zambonini в справочнике Doelter, не дают указаний на присутствие земельных кислот в сфенах.

Привожу анализ хибинского сфена. Сфен золотистый горы Юкспор. Анализ, напечатанный в работе Э. М. Бонштедт «Титанит», произведен Н. И. Влодавцем.

SiO ₂	30.51%
TiO ₂	39.40 ¹
ZrO ₂	0.15
Al ₂ O ₃	0.46
Fe ₂ O ₃	0.36
(T.R) ₂ O ₃	0.34
FeO	0.21
MnO	0.16
CaO	25.37
SrO	0.75
BaO	—
MgO	—
Na ₂ O	1.37
K ₂ O	0.05
F	0.04
Cl	—
Потеря при прокал.	0.30
V ₂ O ₅	0.11
	<hr/>
	99.58%
F ₂ ~ O	— 0.02
	<hr/>
	99.56%

В работе Э. М. Бонштедт «О лампрофиллите Хибинских тундр» (9) приводится таблица с анализом минералов, имеющих между собой много общего, как с минералогической стороны, так и по химическому составу. Сюда относятся астрофиллит, лампрофиллит и мурманит. Присутствие земельных кислот в них не указывается, но в аналогичных минералах содержание земельных кислот доходит до 4.20% и 15.85% (ловенит

¹ Nb₂O₅ 0.97%; Ta₂O₅ 0.04%.

и велерит). Кроме того, анализы астрофиллита, приведенные у Doelter из Colorado (anal. L. G. Eakins и G. A. König), дают Ta_2O_5 от 0.34 до 0.80%.

В проанализированном мною образце астрофиллита г. Юкспор найдено $\Sigma (Nb, Ta)_2O_5$ — 0.78%.

5. Астрофиллит — титаносиликат железа и щелочей, содержащий фтор и хлор.

Золотисто-бронзового цвета, по спайности напоминает слюду. Твердость 3, удельный вес 3.28. Минерал ромбической системы. В Хибинских и Ловозерских тундрах часто встречаемый. От астрофиллита других месторождений отличается значительно меньшим содержанием циркония. Земельные кислоты в астрофиллите из Хибин ранее не были указаны. Анализ произведен Н. И. Влодавцем.

SiO_2	34.78%
TiO_2	11.08
$\Sigma (Nb, Ta)_2O_5$	0.78 ¹
ZrO_2	0.57
Al_2O_3	0.60
Fe_2O_3	2.76
FeO	26.71
MnO	6.65
CaO	1.61
SrO	0.05
BaO	0.15
MgO	1.54
Na_2O	3.00
K_2O	5.90
F	0.86
Cl	0.35
H_2O ^{-110°}	0.11
H_2O ^{+110°}	2.98
	<hr/>
	100.48%
	— 0.44
	<hr/>
	100.04%

6. Лампрофиллит — один из недавно открытых минералов в Хибинских и Ловозерских тундрах. Впервые о нем упоминает W. Ramsay в своей работе в 1890 г. (5), как о ловенито-подобном второстепенном минерале хуавурта.

¹ Определение Т. А. Буровой.

Подробное описание лампрофиллита дано в работе Э. М. Бонштедт «О лампрофиллите Хибинских и Ловозерских тундр» (9).

Лампрофиллит — фторо-титано-силикат стронция и щелочей по внешнему виду очень напоминает астрофиллит; форма кристаллов моноклиная, цвет золотистобурый, твердость между 2 и 3, удельный вес 3.35—3.53. Земельных кислот в нем не было найдено, несмотря на тщательные и несколько раз повторяемые анализы лампрофиллита (месторождение — гора Поачвумчорр). Анализ произведен И. Д. Борнemann-Старынкевич.

SiO_2	30.40%
TiO_2	27.48
ZrO_2	—
Fe_2O_3	3.87
FeO	1.97
MnO	2.33
CaO	1.41
SrO	14.58
BaO	1.25
MgO	0.25
Na_2O	12.35
K_2O	2.31
H_2O	0.60
F	1.82
Cl	—
	<hr/>
	100.62%
— F_2 ~ 0	0.77
	<hr/>
	99.85%

7. Мурманит (15, 16, 17) — минерал очень распространенный в Ловозерских тундрах, пока единственным месте, где он встречается. Это — водный титаносиликат натрия. Моноклинической системы, выделяется пластинками сиреневого цвета, при разрушении переходящего в фиолетовый, мурманит разрушается легко и терлет кремнезем, щелочи, приобретает воду, а также увеличивает содержание титана и земельные кислоты. Кислотами разлагается полностью, с серной кислотой дает раствор розового цвета, что указывает на присутствие марганца в перекисном состоянии.

Первые сведения о мурманите были даны W. Ramsay (5), где он дает приблизительный химический состав мурманита, называя

его новым минералом и обозначая № 3. Более подробное описание мурманита и его химический анализ имеется в работе Н. Н. Гутковой. О нем упоминает В. И. Герасимовский в статье «Минералы юго-восточной части Луаврурта». Мною произведены 3 анализа, помещенные в следующей таблице.

Окислы	Образцы			Примечание
	№ 1 (в %/о)	№ 2 (в %/о)	№ 3 (в %/о)	
SiO ₂	31.24	30.93	24.52	1. Ловозерские тундры, цирк Сенгисчорр, сбор 1930 г. Е. Е. Костылевой.
TiO ₂	30.40	29.51	31.36	
ZrO ₂	1.62	1.40	1.18	2. Ловозерские тундры, юго-восточная часть Луаврурта, гора Пункаруайв, сбор В. И. Герасимовского 1933 г. (свежий).
Nb ₂ O ₅	6.56	7.71	10.00	
Ta ₂ O ₅	0.56	0.50	0.56	3. Месторождение то же, что и № 2. Образец разрушенный.
Fe ₂ O ₃	2.96	3.34	3.04	
Al ₂ O ₃	—	—	0.24	
MnO	2.38	2.42	2.26	
MgO	0.64	0.27	0.38	
CaO	3.16	2.74	3.76	
SrO	сл.	сл.	сл.	
Na ₂ O	8.64	7.44	2.34	
K ₂ O	0.62	0.56	0.70	
F	—	0.19	—	
H ₂ O ^{-110°}	6.13	6.06	10.69	
H ₂ O ^{+110°}	5.37	6.46	9.35	
	100.28	99.53	100.38	

Анализы мурманита из Сенгисчорра и горы Пункаруайв произведены в 1933 и 1934 гг. Ниобия и тантала найдено не было. Для определения земельных кислот применялся гидролиз виннокислых комплексов с азотной кислотой, выпавший осадок был сочтен за цирконий. Реакции с таннином нельзя было применить за отсутствием реактива.

Анализ повторен в 1935 г. в лаборатории Кольской базы, и результаты оказались следующими: содержание Nb + Ta

колеблется от 6.57 до 7.7%, а в разрушенном образце доходит до 10.50%. Таким образом, накопление ниобия при выветривании идет наряду с накоплением титана. Содержание тантала здесь, как и в других хибинских титано-силикатах, сравнительно небольшое: 0.56—0.50%.

Из минералов группы мозандрита мною проанализированы следующие виды:

8 — ловчоррит,

9 — ринколит,

10 — вудъяврит и

11 — кальциевый ринкит — титано-силикаты редких земель и кальция, содержащие щелочи, фтор и стронций. Найдены эти минералы в Хибинских тундрах в 20-х годах участниками экспедиций акад. А. Е. Ферсмана. Подробная характеристика дана в работе И. Д. Старынкевич-Борисман «Ловчоррит и его аналоги» (18). Здесь же приводится полный химический анализ указанных минералов и вносятся поправки в определении TiO₂ в связи с нахождением в них земельных кислот. (Анализы минералов группы мозандрита приведены на стр. 28.)

Земельные кислоты найдены во всех минералах этого ряда от 2.10 до 4.64%. Тантал был определен только в кальциевом ринките. Его содержание очень незначительно — 0.04%.

В образцах ловчорритов, взятых на различных склонах ловчорритового рудника горы Юкспор, содержание земельных кислот не колеблется и равно 2.16%.

Ловчоррит — минерал янтарно-желтого цвета, напоминает по внешнему виду застывший клей, вначале был определен вполне аморфным (19); в последнее время работами П. Н. Чирвинского доказано его скрытое кристаллическое строение (20). Твердость около 5, легко плавится перед паяльной трубкой и легко растворяется в кислотах. Ринколит аналогичен ловчорриту; его кристаллическое строение вполне очевидно (19), блеск стеклянный, кристаллы звездчатой или стреловидной формы. Земельных кислот в нем обнаружено 2.57%, TiO₂ — 8.43%. Отношение $\Sigma(Nb, Ta)_2O_5 : TiO_2 = 3.3$.

Ловчоррит окружен своеобразной корочкой, которая получила название вудъяврит (по местности, озеро Вудъявр).

АНАЛИЗЫ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ МОЗАНДРИТА

(в %/о)

Окислы	Ловчоррит. Плато Юкспор, 1933 г. Анализ Буровой	Вудъяврит. Юкспор, 1933 г. Анализ Буровой	Ринколит. Тахтар-вуччорр, 1934 г. Анализ Буровой	Кальдиев. ринкит. Юкспор, 1934 г. Анализ П. В. Степанова	Мозандрит. Ювен, Гренландия, 1890 г. Анализ Бекстрем
SiO ₂	28.38	23.43	29.44	34.15	30.71
TiO ₂ + Σ(Nb, Ta) ₂ O ₅	12.86 1	16.51 2	11.00 3	12.81 4	5.33
ZrO ₂	—	0.05	0.16	0.19	7.43
ThO ₂	0.94	0.90	0.46	0.37	0.84
CeO ₂	—	—	—	—	6.34
Ce ₂ O ₃	7.99	9.79	7.02	—	10.45
(La, Di) ₂ O ₃	6.68	12.08	7.69	4.70	—
Σ Y ₂ O ₃	1.26	1.87	1.80	0.44	3.52
Al ₂ O ₃	0.34	0.41	1.52	0.83	—
Fe ₂ O ₃	0.14	0.14	0.06	0.22	0.56
MnO	0.39	0.16	0.12	0.26	0.45
CaO	24.14	5.12	26.38	36.23	22.53
SrO	3.38	1.22	1.62	0.73	—
MgO	0.35	0.19	—	0.13	0.63
U ₃ O ₈	0.02	—	—	—	—
K ₂ O	0.15	0.24	0.42	0.69	0.38
Na ₂ O	8.31	1.35	6.52	5.14	2.44
F ₂	5.80	0.19	5.98	5.50	2.06
H ₂ O	0.70	26.10	1.78	0.40	7.70
F ₂ ~ 0	101.83 — 2.44	99.75 — 0.08	101.97 — 2.52	102.79 — 2.32	100.87 0.86
	99.39	99.67	99.45	100.47	100.01

1. Nb₂O₅ + Ta₂O₅ = 2.18%

2. Σ(Nb, Ta)₂O₅ = 3.78%

3. Nb₂O₅ + Ta₂O₅ = 2.57%

4. Nb₂O₅ = 3.83%

Ta₂O₅ = 0.04%

Это вполне аморфный минерал (18), конечный продукт изменения ловчоррита.

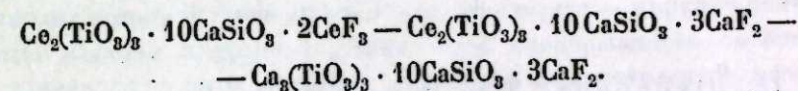
В вудъяврите идет изоморфное замещение кальция редкими землями, выщелачивание кремнезема, фтора и щелочей, а также идет накопление Nb + Ta наряду с накоплением титана, с 2.16% сумма (Nb, Ta)₂O₅ повышается до 3.78%.

В лопарском цирке горы Юкспор Л. Б. Антоновым был найден в 1933 г. минерал, внешне напоминающий тальк, цвета слоновой кости, аморфный, удельного веса 1.2. К вудъявриту его причислить нельзя, но, вероятно, он является каким-то изменением ловчоррита. В нем земельных кислот найдено 4.64% TiO₂ — 17.10%. Отношение Σ(Nb, Ta)₂O₅ : TiO₂ = 3.6.

Кальциевый ринкит был найден М. С. Афанасьевым на плато горы Юкспор в 1933 г.

По внешнему виду напоминает юкспорит. Такое же волокнистое строение, серовато-белого цвета. Удельный вес его 3.10 · Nb₂O₅ — 3.83%; Ta₂O₅ — 0.04%; TiO₂ — 8.43%.

Отношение земельных кислот к TiO₂ равно 2.3. По химическому составу близко подходит к группе ловчоррита и причислен И. Д. Старынкевич-Борнеман (18) к последнему члену изоморфного ряда ловчоррит-ринкит, не содержащему редких земель.



12. Нептунит — титаносиликат, содержащий железо, марганец и щелочи; до 1922 г. было известно только два месторождения нептунита — в Гренландии и в Калифорнии (21). В 1922 г. нептунит был обнаружен в южной долине Маннепахка, названной экспедицией акад. А. Е. Ферсмана нептунитовой долиной, и в западной контактной зоне Маннепахка в Хибинах. В Ловозерских тундрах — в верховьях Таванюка, цирке Ангвундасйок и южном цирке Аллуайв.

Твердость нептунита больше 5. Цвет минерала темнокрасный. Удельный вес 3.2. Химический анализ нептунита, произведенный С. М. Курбатовым, земельных кислот не указывает.

Многие они также не были обнаружены при проверке материала из нептунитовой долины.

Такой же отрицательный результат на $\Sigma(\text{Nb}, \text{Ta})$ был получен при исследовании

13 — энigmatита и

14 — титаномагнетита из Африканды.

Окислы	Нептунитовая ло- щина, сев.-зап. часть Хиб. тундр. Анализ С. М. Кур- батова (в %/о)	Гренландия. Анализ Флинка
SiO_2	52.68	51.53
TiO_2	18.21	18.13
FeO	5.16	10.91
MnO	9.95	4.97
MgO	0.12	0.49
CaO	0.43	—
K_2O	4.94	4.88
Na_2O	9.16	9.26
	100.65	100.17

15. Юкспорит. Тоже фтористый титаносиликат каль-
ция (22). Найден впервые в 1922—1923 гг. экспедициями
акад. А. Е. Ферсмана в осыпях ущелья Гакмана и перевала
Юкспорлак.

В 1929 г. Б. А. Березиним было найдено коренное месторо-
ждение юкспорита в верховье р. Лопарской, а в 1930 г. Н. Н. Гут-
ковой в ущелье Гакмана было еще встречено несколько месторо-
ждений юкспорита.

Юкспорит — минерал нежно-розового до желто-красного цвета.
Строение чешуйчато-волокнистое. Твердость его около 5, удель-
ный вес 3.06. В кислотах растворяется легко. В нем Nb_2O_5 —
4.30%, Ta_2O_5 не обнаружен реакцией оксалато-щавелевых ком-
плексов таннином.

Анализ юкспорита произведен М. И. Степановой.

SiO_2	39.32%
TiO_2	11.09
$\Sigma(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$	4.30 ¹
Fe_2O_3	0.32
Al_2O_3	0.31
MgO	0.18
MnO	0.09
CaO	19.30
$\text{SrO} + \text{BaO}$	6.20
K_2O	7.32
Na_2O	6.02
F	3.38
Cl	0.80
H_2O	2.71
	101.34
— $\text{F}_2 \sim 0$	1.42
— $\text{Cl}_2 \sim 0$	0.18
	99.74%

Я закончила свою работу по проверке хибинских и ловозер-
ских минералов на содержание в них земельных кислот анализом
некоторых цирконо-силикатов, являющихся очень распростра-
ненными на Кольском полуострове, — это минералы эвдиалито-
эвколитового ряда (23). К ним относятся минералы: эвдиалит,
эвколит и промежуточный член ряда мезодиалит — цирконо-сили-
каты кальция и щелочей. Замечается непрерывность свойств
у членов этого ряда. Эвдиалит оптически положительный; мезо-
диалит показывает + и —, эвколит оптически (—) показатель пре-
ломления увеличивается от эвдиалита к эвколиту. Такое же
увеличение замечается и в удельном весе: у. в. эвдиалитов 2.76
и эвколитов 2.95.

По исследованиям Е. Е. Костылевой минералы эвдиалито-
эвколитового ряда — изоморфная смесь двух метасиликатов:
 $\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg})\text{SiO}_3$ и $\text{Na}_2(\text{H}_2, \text{K}_2)\text{SiO}_3$. Изоморфизмом и объ-
ясняется непрерывность в свойствах членов эвдиалито-эвколи-
товой группы.

В Ловозерских тундрах эвдиалит является минералом промыш-
ленного значения, как сырье для получения окиси циркония.
О возможности нахождения в нем земельных кислот указывает

¹ $\Sigma(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$ — определено автором.

Doelter (24), приводя анализы эвдиалита и эвколита из месторождений Narsarsuk, Barkevik, Arkansas; некоторые из них содержат ниобия от 0.34 до 3.52%, а другие — Ta_2O_5 от 0.39 до 2.35%.

В статье Г. П. Черника (25) «Результаты анализа некоторых минералов хибинского лавколита Кольского полуострова» приводится анализ эвдиалита с Ловчорра, к котором были им обнаружены следы (Nb + Ta) в очень большой навеске.

Просматривая результаты анализов, приведенных в статье Е. Е. Костылевой, данных о земляных кислотах не находим, но сумма процентов, при подсчете результатов, везде меньше ста примерно на 1%. Вероятно, этот недостаток и падает на неопределенные Nb + Ta. При определении циркония фосфорно-натровой солью, а титана колориметрически, ниобий и тантал остаются в растворе, ибо фосфорно-натровая соль с перекисью водорода не осаждает ниобия и тантала, а при колориметрическом определении тантала ниобий и тантал не дают окрашенных соединений и в присутствии H_2O_2 в кислом растворе не выпадают в осадок.

Мною были проанализированы два образца эвдиалита из Хибинских тундр горы Вудьяврчорр и Ловозерских тундр (сбор Е. Е. Костылевой). В первом образце $\Sigma(Nb, Ta)_2O_5 = 0.68\%$, во втором $= 0.60\%$.

Анализы эвколитов показали увеличенную цифру земляных кислот больше чем вдвое, причем тантала имеются лишь сотые доли процента. Это же малое содержание тантала было определено и в эвдиалитах.

Образец эвколита долины р. Тульи, розовый и коричневый, мною анализировался в 1932 г. Тогда Nb и Ta не были определены. TiO_2 определялась весовым путем (осаждение купферроном), поэтому, исправляя анализы эвколитов на содержание Nb_2O_5 , и цифры земляных кислот вычитались из цифры для TiO_2 , сумма процентов оставалась прежняя. В анализе эвдиалита содержание земляных кислот прибавлялось к общей сумме, так как ZrO_2 определялась фосфорно-натровой солью, а TiO_2 колориметрически, т. е. Nb и Ta оставались в растворе и ни с каким осадком взвешены не были.

Учитывая указания Е. Е. Костылевой о связи эвдиалито-эвколитового ряда с катапелитом, проанализирован был образец катапелита горы Кукисвумчорр (сбор Э. М. Бошгоде). В нем найдено земляных кислот 0.42%.

Катапелит — водный цирконосиликат щелочей. В Хибинских тундрах открыт в 1930 и 1931 гг. — в Центральной части отрядами, руководимыми Э. М. Бошгоде и Е. В. Цицерлинг. Кристаллы его имеют форму пластинок различных оттенков от темно-шоколадного до почти бесцветного. Твердость 5—6, удельный вес 2.38.

В своей работе «Катапелит Хибинских тундр» Е. Е. Костылева указывает, что образование катапелита должно было произойти путем простой перегруппировки или перекристаллизации составных частей, без образования побочных продуктов разрушения эвдиалитов. ZrF_4 , разлагаясь водой, взаимодействовал с эвдиалитом и обогащал его ZrO_2 и H_2O .

Обогащения земляными кислотами катапелита не обнаружено. Цифра $\Sigma(Nb, Ta)_2O_5$ меньше, чем в эвдиалитах, почти вдвое, также как и содержание TiO_2 , т. е. здесь, как и в других минералах, мы наблюдаем связь ниобия с титаном, а не с цирконием.

Привожу анализ катапелита долины р. Тульи (сообщение аналитика В. С. Быковой). Здесь $ZrO_2 + TiO_2$ определялись купферроном, TiO_2 — колориметрически, — значит земляные кислоты были определены вместе с ZrO_2 и потому сумма процентов от определения окиси ниобия не изменяется.

Проверив целый ряд хибинских и ловозерских минералов на ниобий и тантал, приходим к выводу, что ниобий является обычным, на ряду с титаном и отчасти с цирконием, элементом в Хибинах. Тантал занимает по отношению к ниобию второстепенную роль, являясь только его спутником. Количество ниобия в минералах доходит до 15% (ферсманит), а чаще колеблется около 2% (ловчоррит) и меньше. Отношение земных кислот к титану колеблется от 1.35 в ферсманите и достигает 3 в минералах группы ловчоррита и в мурманите; 14.6 в астрофиллите и приближается к 30 в сфене и рамзаите. В циркониевых минералах, эвдиалите и катапелите, оно равно 0.7, а в эвколите — 0.2. При разрушении минералов (ловчоррит, вудьяврит, мурманит) наряду с накоплением титана идет и накопление ниобия. Тантал остается в прежнем отношении. Некоторые минералы, как сфен, ловчоррит, эвдиалит, начинают внедряться в промышленность, и нахождение в них земляных кислот может еще более повысить их значение. Они содержат земляных кислот от 7.12 до 10.56%, как, например, мурманит, и являются очень распространенными в Ловозерских тундрах.

АНАЛИЗ ЭВДИАЛИТА, ЭВКОЛИТА И КАТАПЛЕТА

Окислы	Эвдиалит, Ловозерские тундры. Анализ Н. И. Вла- давец %	Эвколит, Хибинские тундры, долина р. Тульи. Коричневый анал. Т.А.Буровой %	Эвколит, Хибинские тундры, долина р. Тульи. Розовый анал. Т.А.Буровой %	Катаплет, коренное месторожде- ние р. Тульи. Анализ В. С. Быко- вой %
	SiO ₂	50.09	48.03	48.44
TiO ₂	0.39	0.23	0.24	0.28
ZrO ₂	12.82	10.48	11.84	29.43
Nb ₂ O ₅	0.54	1.53	1.62	0.42
Ta ₂ O ₅	0.06 } ¹	0.06	0.04 } ²	
Fe ₂ O ₃	0.60	0.86	0.63	1.02
TR	2.12	2.92	2.62	
FeO	1.79	4.56	3.15	
MnO	2.31	3.03	3.11	0.03
CaO	8.96	11.31	9.16	3.72
SrO	—	0.40	1.38	—
MgO	сл.	сл.	сл.	0.26
Na ₂ O	15.55	11.38	12.53	10.29
K ₂ O	0.62	0.90	0.51	1.02
Cl	0.74	1.26	1.11	—
S	сл.	0.08	0.07	—
H ₂ O	3.06	2.52	2.98	9.56
Сумма	99.65	99.55	99.43	100.80
—O—Cl ₂	—0.15	—0.26	—0.25	
	99.50	99.29	99.18	

¹ (Nb,Ta)₂O₅ определены автором в 1935 г.

² (Nb,Ta)₂O₅ определены автором в 1935 г.

НИОБИЙ В ХИБИНСКИХ И ЛОВОЗЕРСКИХ МИНЕРАЛАХ

Титаносиликаты

Минерал и месторождение	Проценты			Отношение (Nb, Ta) ₂ O ₅ TiO ₂
	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	
Лопарит — Ловозерские тундры, гора Нинчурт. Сбор В. И. Герасимовского 1934 г.	10.00	0.66	29.72	3.42
Ферманит — долина р. Вуонемйок. Анализы М. Е. Владимировой 1934 г. и В. С. Быковой 1935 г.	15.00	0.36	21.72	1.35
Сфен — горы Юкспор. Сбор Н. Н. Гутковой. Образец с выделениями лопарита		1.81	38.53	21.3
Сфен золотистый — ущелье Гакмана, сб. Н. Н. Гутковой 1930 г., обр. № 83 (музей Кольской базы)		1.01	38.39	37
Сфен розовый — долина Лопарская. Сбор Е. Е. Костылевой 1934 г. (№ 521, музей Кольской базы)		0.88	38.53	43
Рамзанит — Ловозерские тундры. Цирк Сенги счорр. Сбор 1923 г.		1.63	45.37	27.3
Астрофиллит — гора Юкспор. Материал Миха- лева, Ловчорритовый рудник		0.78	11.08	14.6
Лампрофиллит — гора Поачвумчорр. Сбор Гут- ковой (образец музея Кольской базы)		не найдено.		
Мурманит — Ловозерские тундры, гора Пунка- руайв, ю.-в. г. Луяврурта. Сбор В. И. Герасимов- ского, 1933 г. (образец разрушен)	10.00	0.56	31.36	3.00
Мурманит — месторождение то же. Образец све- жий	7.71	0.50	29.51	3.6
Мурманит — Ловозерские тундры. Цирк Сенгис- чорр. Сбор Е. Е. Костылевой 1930 г.	6.56	0.56	30.40	4.2
Юкспорит — гора Юкспор	4.30	не найдено	11.09	2.5
Вудъяврит — Лопарский цирк. Материал Л. Б. Ан- тонова (белое изменение)		4.64	17.10	3.6
Вудъяврит — гора Вудъяврчорр		3.78	12.73	3.3
Ловчоррит — гора Юкспор. Высота 715 м. № 5. Участок 5 жил. Материал Михалева, Ловчор- рудник		2.18	10.68	4.9
Ловчоррит — гора Вудъяврчорр. Материал Миха- лева		2.16		
Ринколит — гора Тахтарвумчорр. Нижняя жила. Сборы Ожинского		2.57	8.43	3.3
Кальциевый ринкит — Плато Юкспор. Материал Афанасьева	3.83	0.04	8.94	2.3

Цирконосиликаты

Минерал и месторождение	Проценты				Отношение (Nb_5Ta_5) $_2O_5$: TiO_2
	Nb_2O_5	Ta_2O_5	TiO_2	ZrO_2	
Эвколит — долина р. Тулы. Сбор П. Н. Гутковой, 1932 г. (образец розовый)	1.62	0.04	0.24	11.84	0.2
Эвколит (коричневый) — месторождение то же	1.53	0.06	0.23	10.48	0.2
Эвдиалит — горы Вудъяврчорр	0.68				
Эвдиалит — Ловозерские тундры. Сбор Е. Е. Костылевой 1930 г.	0.54	0.06	0.39	12.82	0.7
Катапент — горы Кукисвумчорр. Сбор Э. М. Бонштедт, № 104 (образец музея Кольской базы)	0.42		0.28	29.43	0.7

Проверка целого ряда минералов и нахождение в них земельных кислот дала возможность уточнить и внести существенные поправки в их химические формулы.

Необходима дальнейшая работа по упрощению методики определения Nb и Ta, а также их отделения от TiO_2 . Отсутствие точных и быстрых методов очень затрудняло и затягивало работу, превращая каждый анализ в отдельное исследование.

Приношу благодарность И. Д. Старынкевич-Борнеман за оказанную помощь и руководство в данной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хибинские апатиты, т. 5, 1933.
2. Dr. W. F. Hillebrand and Dr. G. F. Lundell. Практическое руководство по неорганическому анализу, 1935.
3. C. A. Mitchell. Recent advances in analytical chemistry Ed., v. II, Inorganic.
4. The Analyst, 54, 320, 1925.
5. W. Ramsay. Fennia, 3, № 7, 1890, стр. 45.
6. Известия Геологического комитета, т. XLIV, № 6.

7. Neues Jahrb. f. Min., 1930, 13—13—61, Abt. AN, 1 (1—30).
8. А. Н. Лабунцов. Ферсманит — новый минерал из Хибинских тундр. Доклады АН, 1929.
9. Э. М. Бонштедт. О лампрофилите Хибинских и Ловозерских тундр. Тр. Минерал. музея, т. IV, 1930.
10. А. Н. Лабунцов. Хибинские апатиты, т. VI, 1933.
11. Е. Е. Костылева. Рамзаит из Хибинских и Ловозерских тундр. Известия АН, № 9—11, 1925.
12. В. И. Герасимовский. Рамзаит из центральной части Хибинских тундр. Тр. Ломоносовского института, вып. 5, 1935.
13. Э. М. Бонштедт. Титанит. Минералогия Союза, сер. А, вып. 3, изд. АН, 1934.
14. И. Д. Старынкевич-Борнеман. Химическая формула титаносиликатов. Сборник, посвященный акад. В. И. Вернадскому.
15. Н. Н. Гуткова. Новый титаносиликат из Ловозерских тундр. Доклады АН, 1930.
16. В. И. Герасимовский. Хибинские апатиты, т. VIII, 1933.
17. Хибинские и Ловозерские тундры, т. I и II.
18. И. Д. Старынкевич-Борнеман. Ловчоррит и его аналоги. Материалы к геохимии Хибинских тундр. Кольская база им. С. М. Кирова, 1935, стр. 43.
19. Э. М. Бонштедт. О новых минералах группы мозандрита из Хибинских тундр, 1926, стр. 1185—1186.
20. И. Н. Чирвинский, А. Б. Антонов и И. Д. Старынкевич-Борнеман. Хибинские апатиты, 1933, стр. 173.
21. Э. М. Бонштедт. О марганцевом нептуните из Хибинских и Ловозерских тундр, 1924.
22. Е. Е. Костылева. Доклады АН, 1932.
23. Е. Е. Костылева. Изоморфный эвдиалито-эвколитовый ряд. Тр. Минерал. музея, 1929.
24. Doelter's Handbuch der Mineralchemie, Bd. III, S. 161.
25. Горный Журнал, 1926.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ЗЕМЕЛЬНЫХ КИСЛОТ
($\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$) В ПРИСУТСТВИИ БОЛЬШОГО КОЛИЧЕСТВА
ОКИСИ ТИТАНА (TiO_2)**

(Метод анализа лопаритовой руды)

Вопрос о методике определения тантала и ниобия возник в лаборатории Кольской базы Академии Наук СССР осенью 1934 г., когда было установлено, что новый минерал лопарит, содержащий эти элементы, является порообразующим на Кольском полуострове. Промышленное значение огромных запасов лопаритовых руд создало необходимость в массовом количественном методе определения малых количеств земельных кислот (Nb_2O_5 , Ta_2O_5). Свообразный состав руд исключал возможность непосредственного применения тех схем определения тантала и ниобия, которые имеются в целом ряде работ Шеллера и его сотрудников (в журнале *Analyst* с 1920 по 1935 г.). Основные затруднения в анализе — большое количество титана и железа ($\text{TiO}_2 = 1 - 2\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 10 - 11\%$) при весьма малом содержании земельных кислот [0.1—0.5% ($\text{Nb, Ta})_2\text{O}_5$].

До сих пор у нас в систематическом ходе анализа ниобиевых и танталовых минералов была принята следующая методика Шеллера.

Проба исследуемого вещества разлагается смесью плавиковой и серной кислот. Разложенная масса растворяется в 20% винной кислоте, и из раствора с помощью сероводорода выделяются элементы IV и V аналитических групп. В фильтрате от последних обычным путем — подщелачиванием NH_4OH и дальнейшим пропусканием H_2S — выделяется сернистое железо. Фильтрат от железа подкисляется до 10% H_2SO_4 , и из него выделяются купферроном земельные кислоты (Nb, Ta) совместно с титаном. В зависимости от относительных количеств титана к земельным кислотам дальнейшее разделение их производится либо с помощью более общего и точного «щавелевокалициевого» метода, либо же при подчи-

ненных количествах земельных кислот, с помощью более старого «пиросульфатотанининового» метода. Лопаритовые породы содержат весьма малое количество земельных кислот, при сравнительно большом количестве титана, и мы для разделения пользовались исключительно последним методом. Основная схема его сводится к следующему. Пиросульфатный сплав смеси окислов обрабатывается при кипячении 1% раствором танина в 5% серной кислоте. Земельные кислоты при этом выпадают в осадок в виде красно-бурых таниновых комплексов, титан же переходит в раствор. Выпавший осадок отфильтровывается, промывается 2% серной кислотой с небольшим количеством танина и прокаливается. Прокаленный осадок вторично подвергается такой же обработке. Для окончательной очистки земельных кислот от увлеченных ими небольших количеств титана и других примесей (SiO_2) применяется «вишинокислый гидролиз»: остаток от вторичной пиросульфатотанининовой обработки сплавляется с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, сплав растворяется в минимальном количестве горячего раствора винной кислоты, и прозрачный раствор подвергается гидролизу, то-есть после фильтрования разбавляется водой, после чего добавляется азотная или соляная кислота и жидкость нагревается до кипения. Выпадающий осадок танталовой и ниобиевой кислот обычно уже свободен от всяких примесей и содержит лишь очень малое количество (десятые доли мг) титана. После отфильтровывания и промывания осадок прокаливается и взвешивается, как сумма пятиокисей тантала и ниобия. Для определения в нем титана, взвешенные пятиокиси переводятся в вишинокислый или серникокислый раствор, и титан определяется колориметрически. Найденная величина вычитается из полученной суммы земельных кислот. Вишинокислый гидролиз, при малых количествах пятиокисей, является необязательным, и применение его необходимо лишь для контроля.

При отделении земельных кислот от титана пиросульфатотанининовым способом, а также при вишинокислом гидролизе, небольшие количества земельных кислот попадают в фильтрат вместе с титаном. Для их извлечения все титановые фильтраты соединяются вместе и подвергаются обработке купферроном. Осадок земельных кислот и окиси титана обрабатывают по пиросульфатотанининовому методу, с применением по возможности малых количеств реагентов. Получающийся незначительный таниновый осадок прокаливается и взвешивается. В нем колориметрически определяется титан, и найденное по разности количество

земельных кислот прибавляется к основной цифре. Извлечение остатков земельных кислот, ушедших вместе с титаном, полностью при этом не достигалось, но потеря сводилась к весьма малой величине, которую можно было пренебречь при анализе пород.

Сложность операций, длительность их, и вообще громоздкость всей схемы Шеллера вполне оправдывается при полном анализе танталонниобиевых минералов, когда перечисленные операции существенно необходимы для количественного определения всех входящих в минерал элементов. Когда же целью анализа является определение лишь одних земельных кислот, такой длинный путь становится весьма нежелательным, и его улучшение представлялось возможным за счет устранения следующих недостатков:

1. Предварительное выделение железа, столь преобладающего в породе, по сравнению с земельными кислотами, идет в разрез с основным правилом количественного анализа, требующим, в первую очередь, выделения тех элементов, которые находятся в подчиненных количествах. Из-за малого содержания в породе земельных кислот (0.1—0.5%) приходится брать крупные навески, в результате чего получаются большие объемы сернистого железа. Не говоря уже о технических неудобствах этих объемистых осадков FeS , приходится считаться с возможностью механического увлечения ими земельных кислот из вишинокислого раствора. Кроме того необходимость соответственно большим объемам раствора брать большие количества винной кислоты снижает результаты определения земельных кислот за счет худшего их высаживания в дальнейшем.

2. Применяемый нами пиросульфатотанининовый метод, как наиболее простой и единственно подходящий для лопаритовых руд, с их отношением $(\text{Nb} + \text{Ta}) : \text{Ti} \approx 1 : 10$, — не приводит к количественному разделению. Часть земельных кислот уходит в раствор вместе с титаном, что вызывает необходимость в дополнительных операциях, для все еще не полного их извлечения. По данным Шеллера, потеря земельных кислот, при отделении их от титана, не превышает десятых долей миллиграмма на 2—5 мг суммы пятиокисей. При больших же количествах земельных кислот потери их возрастают. Результаты разделения также значительно ухудшаются, когда в смеси пятиокисей сильно преобладает ниобий, что имеет место в лопаритовой руде (прибл. 95% Nb и 5% Ta).

3. Третий недостаток, вытекающий из изложенной методики, — это большая затрата времени, обычно 8—10 дней на один анализ.

В основу поисков нового метода были положены соображения, продиктованные замечательными свойствами пиросульфатотанининовой реакции Шеллера.

1. Основываясь на химизме реакции Шеллера, следовало предположить, что эта реакция, отделяя земельные кислоты от титана, должна отделять их и от железа, алюминия, кальция и прочих более электроположительных, чем титан, элементов, т. е. как раз от тех элементов, которые являются главными составными частями лопаритовой породы. Можно было надеяться, что после предварительного удаления кремниевой кислоты пиросульфатный сплав породы, обработанный кислым раствором танина, оставит в осадке земельные кислоты, с большей или меньшей примесью окиси титана, в раствор же перейдет весь остальной титан, а вместе с ним железо, алюминий и прочие составные части породы. Нетрудно видеть, что осуществление подобного метода сразу позволило бы исключить все наиболее громоздкие предварительные операции, т. е. выделение железа и купферроновое осаждение.

2. Пиросульфатотанининовая реакция дает возможность быстро и просто отделять малые количества земельных кислот от больших количеств титана и потому рекомендуется Шеллером, главным образом, для выделения тех остатков (2—3 мг) земельных кислот, которые не удается отделить от титана ранее при менеевыми методами. По данным Шеллера и по опыту нашей лаборатории, при больших количествах земельных кислот разделение идет менее удовлетворительно, ибо осадок увлекает за собой довольно большие количества титана, что ведет к необходимости повторять пиросульфатотанининовую обработку, при которой происходят новые потери. Извлечение же их из титановых фильтратов представляет мешкотную операцию, затягивающую срок окончания анализа. Указанные потери определяются количеством выделенных земельных кислот и объемом применяемых одних и тех же жидких реагентов. При фиксировании этих величин ошибки должны иметь более или менее постоянный характер и легко могут быть учтены в виде соответствующей эмпирической поправки, позволяющей тем самым значительно сократить срок анализа.

3. Известно, что из трех минеральных кислот: серной, соляной и азотной, первая является лучшим растворителем земельных кислот, и при реакции гидролиза с серной кислотой земельных кислот в растворе задерживается больше, чем в случае двух других. Это сразу же наводит на мысль заменить в пиросульфатотанининовом методе сернокислые растворы танина солянокислыми. Меньшего эффекта следует ожидать от замены серной кислоты азотной, поскольку последняя легко действует на танин окисляющим образом.

Эти три положения: 1) выделение в первую очередь земельных кислот и части титана, 2) эмпирическая поправка и 3) замена серной кислоты соляной, — и были взяты в основу предлагаемого изменения схемы анализа на ниобий и тантал в лопаритовых рудах.

Совместное присутствие титана, ниобия и тантала усиливает близость их свойств; титан увлекается ниобием в таких реакциях, в которых один чистый элемент ведет себя иначе. Ниобий по своим химическим свойствам стоит к титану значительно ближе, чем тантал, и задача отделения затрудняется еще более, когда смесь окислов состоит почти только из ниобия и титана (лопарит). Поэтому во всех наших опытах мы заменили смесь земельных кислот одной ниобиевой кислотой, ибо прибавка танталовой кислоты могла бы только облегчить, но никак не затруднить анализ.

Первая часть работы была посвящена самой пиросульфатотанининовой реакции Шеллера, и целью ее было выявить на ряде опытов зависимость растворимости ниобия от тех специфических условий, которые могут встретиться при анализе лопаритовых руд. Для этого были поставлены следующие опыты:

Смесь окислов ниобия и титана (при изменяющемся количестве окиси титана от 0 до 10-кратного от окиси ниобия) сплавалась с бисульфатом. Сплав обрабатывался при кипячении таниновым реагентом — один грамм танина в 10 см³ H₂SO₄ (1:1) и 90 см³ воды. Стакан со смесью помещался на водяную баню на 1—2 часа, до полной коагуляции осадка и просветления жидкости. Выпавший осадок таниново-ниобиевого комплекса отфильтровывался, промывался тем же реактивом, разбавленным вдвое, прокаливался и взвешивался (вес *a*). При наличии больших количеств титана во взятой смеси, прокаленный остаток (*a*) заключал в себе значительное количество титана

Таблица 1

№№ ОПЫТОВ	Взато			а г	b г	TiO ₂ г	Найдено Nb ₂ O ₅ г	Потери Nb ₂ O ₅ г
	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	реактив см ³					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0.0112	—	50	0.0100	—	—	0.0100	0.0012
2	0.0102	—	—	0.0088	—	—	0.0088	0.0014
3	0.0128	—	200	0.0104	—	—	0.0104	0.0024
4	0.0114	—	200	0.0084	—	—	0.0084	0.0030
5	0.0110	0.0500	50	0.0168	—	0.0074	0.0094	0.0016
6	0.0117	0.0500	50	0.0188	—	0.0083	0.0105	0.0012
7	0.0108	0.0500	200	0.0114	—	0.0030	0.0084	0.0024
8	0.0101	0.0500	200	0.0120	—	0.0043	0.0077	0.0024
9	0.0100	0.1000	50+50	0.0284	0.0098	0.0018	0.0080	0.0020
10	0.0108	0.1000	50+50	0.0290	0.0106	0.0022	0.0084	0.0024
11	0.0112	0.1000	200+50	0.0178	0.0076	0.0008	0.0068	0.0044
12	0.0110	0.1000	200+50	0.0178	0.0080	0.0010	0.0070	0.0040

и потому подвергался повторной пиросульфаттанниновой обработке (опыты 9—12). Получавшийся в результате вторичной обработки остаток земляных кислот (b) был уже в достаточной степени свободен от титана. Небольшие остатки его (в опытах 5—8 из a и в опытах 9—12 из b) определялись колориметрически по обычному методу, т. е. взвешенный осадок сплавлялся с бисульфатом, сплав обрабатывался несколькими каплями серной кислоты, и после разбавления водой и прибавления H₂O₂ титан определялся колориметром. Найденное количество титана вычиталось из выделенной окиси ниобия (столбец 7). В столбце 9 указана разница между взятыми навесками Nb₂O₅ (столбец 2) и полученными количествами Nb₂O₅ (столбец 8). Эти разности дают ту потерю ниобия, которая обуславливается пиросульфаттанниновой процедурой отделения его от титана. Мы брали навески Nb₂O₅ 10—12 мг, руководствуясь количествами, выделяемыми при анализе лопаритовых руд. Большие количества Nb₂O₅ + TiO₂ привели бы к увеличению массовых осадков, обременяющих работу как при танниновой, так и купферроновой реакциях, меньшие же количества Nb₂O₅ неудобны при окончательном взвешивании.

Количества вводимой двуокиси титана изменялись нами в пределах содержания ее в лопаритовых рудах, а именно от 5 до 10-кратного количества от пятиокиси ниобия. В четвертом столбце таблицы приводятся определяющие эмпирическую поправку цифры израсходованного объема реактива. В опытах 9—12 объемы даются в виде двух цифр: первая — объем, израсходованный при основной пиросульфаттанниновой обработке, вторая — объем, израсходованный при повторной обработке.

Сравнивая результаты опытов, сведенных в табл. 1, можно прийти к следующим выводам:

1. С увеличением объема израсходованного реактива потеря ниобия возрастает. Из опытов 1—8 видно, что при увеличении объема реактива в 4 раза (столбец 4) потеря ниобиевой кислоты возрастает, примерно, в два раза (столбец 9).

2. Сравнение серии опытов 1—4 и 5—8 показывает, что присутствие титана (не более 5-кратного по отношению к имеющемуся ниобию) не оказывает влияния на количество теряющегося ниобия при обработке взятого образца теми же количествами реагентов.

3. Увеличение количества титана влияет на результат анализа лишь постольку, поскольку приходится повторять пиросульфаттанниновую обработку или увеличивать количества расходуемых реагентов. Так, в опытах 9—12, где были взяты 10-кратные по отношению к Nb₂O₅ количества окиси титана, потери увеличились в два раза по сравнению с опытами 5—8, в которых были взяты лишь 5-кратные количества титана, дававшие возможность в один прием в достаточной степени освободиться от титана. В опытах 7—10, при разных количествах титана, мы все же имеем одни и те же цифры потери ниобия, очевидно вследствие того, что во всех этих случаях, несмотря на увеличенное количество титана, объем применяемых реагентов не увеличивался.

4. При пиросульфаттанниновой обработке выпадающий осадок ниобиевой кислоты захватывает титан, пропорционально количеству последнего в смеси окислов и обратно пропорционально объему израсходованного реактива (сравнить цифры столбцов 3, 4 и 5). Из тех же опытов (5—12) легко сделать вывод, что увеличение титана в осадке ниобиевой кислоты обуславливается не недостатком реактива, а влиянием взаимного комплексобразования ниобия с титаном. Это, в частности,

подтверждается рядом опытов, проведенных с одной двуокисью титана, в отсутствие ниобия, и с теми же объемами реагента, как в опытах 5—12. Во всех этих случаях осадка не получено совсем.

Результаты эти несколько опровергают объяснение химизма пиросульфаттанниновой реакции, предложенное Шеллером, полагающим, что его реактив устраняет взаимное комплексобразование, происходящее даже при разделении земельных кислот и титана путем виннокислого гидролиза. На основании табл. 1 будет более осторожным признать, что реактив Шеллера лишь значительно ослабляет взаимное комплексобразование ниобия и титана, но не устраняет его.

Практические выводы из табл. 1 следующие:

1) При разделении ниобия и титана с помощью пиросульфаттаннинового метода следует стремиться к употреблению возможно меньшего количества реагента; разделение происходит лучше при повторении операций с малыми его количествами, чем при однократной обработке сплава, но с большими количествами реагента.

2) При анализе лопаритовых руд, в процессе отделения 10—15 мг земельных кислот от 5—10-кратного количества TiO_2 в растворе после пиросульфаттанниновой обработки будут оставаться не менее 2 мг земельных кислот.

Опыты 13—23, сведенные в табл. 2, показывают, насколько хорошо пиросульфаттанниновый метод позволяет выделять из окиси титана 2—3 мг пятиокиси ниобия. Все условия опыта были те же, что и в предыдущей серии, только малые количества ниобиевой кислоты прибавлялись в смесь в виде титрованного виннокислого раствора, который затем выпаривался и остаток прокаливался.

Виннокислый гидролиз — окончательная операция выделения чистой окиси ниобия — еще более увеличит эту потерю. Таким пиросульфаттанниновый метод в его настоящем виде не может быть непосредственно использован в анализе лопаритовых руд из-за необходимости сравнительно слишком большой эмпирической поправки (3—4 мг на 10—15 мг выделяемых земельных кислот).

Табл. 2 показывает, что пиросульфаттанниновый метод позволяет отделять ниобий даже в том случае, когда его находится не более 2—3 мг в 0.1 г двуокиси титана, и что при

Таблица 2

№№ опытов	В з я т о			а	b	TiO_2	Найдено Nb_2O_5	Потери Nb_2O_5
	Nb_2O_5	TiO_2	реактив					
	г	г	см ³	г	г	г	г	г
1	2	3	4	5	6	7	8	9
13	0.0020	0.0010	50	0.0012	—	—	0.0012	0.0008
14	0.0020	0.0300	30	0.0018	—	0.0005	0.0013	0.0007
15	0.0030	0.0300	30	0.0028	—	0.0007	0.0021	0.0009
16	0.0020	0.0500	30	0.0046	—	0.0028	0.0018	0.0002
17	0.0020	0.0500	30	0.0038	—	0.0020	0.0018	0.0002
18	0.0020	0.0500	50	0.0024	—	0.0010	0.0014	0.0006
19	0.0020	0.0500	50	0.0028	—	0.0014	0.0014	0.0006
20	0.0020	0.0500	100	0.0018	—	0.0008	0.0010	0.0010
21	0.0020	0.0500	100	0.0018	—	0.0008	0.0010	0.0010
22	0.0020	0.1000	50+20	0.0080	0.0016	0.0004	0.0012	0.0008
23	0.0020	0.1000	50+20	0.0076	0.0014	0.0004	0.0010	0.0010

этом в растворе остается вместе с титаном около 1 мг Nb_2O_5 . Это количество всегда надо иметь в виду при извлечении остатков земельных кислот из титановых фильтратов, после выделения главной основной фракции земельных кислот. При выделении столь незначительных количеств ниобия с ним в осадок уходит довольно много титана (столбец 5); это приводит к необходимости производить повторную обработку осадка.

Из табл. 2 видно, что пиросульфаттанниновый метод позволяет определить если не количественно, то вполне отчетливо качественно 1—2% ниобия в окиси титана.

Шеллер таким образом объясняет пиросульфаттанниновую реакцию. Раствор таннина является золью, имеющим структуру тончайшей сеточки, обволакивающей пиросульфатный сплав смеси окислов и пропускающей в раствор лишь молекулярно-дисперсные частицы двуокиси титана, но не более крупные молекулярные агрегаты земельных кислот. Это толкование ведет к предположению, что, повышая концентрацию таннина, можно сделать сеточку более плотной и потому менее проницаемой, что должно уменьшить то частичное растворение ниобия, которое наблюдается при обработке пиросульфатного сплава 1% сернистым раствором таннина. Для проверки этого предположения

были произведены опыты 24 и 25 (табл. 3) при тех же условиях, что и опыты 11 и 12 (табл. 1), но при concentra-

Таблица 3

№№ опытов	В з я т о			а г	b г	TiO ₂ г	Найдено Nb ₂ O ₅ г	Потеря Nb ₂ O ₅ г
	Nb ₂ O ₅ г	TiO ₂ г	реактив см ³					
24	0.0110	0.1000	200-+50	0.0220	0.0102	0.0020	0.0082	0.0028
25	0.0119	0.1000	200-+50	0.0218	0.0100	0.0014	0.0086	0.0032

ции танина в два раза большей, т. е. 2%. Из сравнения результатов этих двух пар опытов видно, что повышенная концентрация танина, действительно, несколько уменьшает количество ниобия, остающегося в растворе, однако, при этом ниобий захватывает в осадок большие количества титана (ср. столбцы 5 и 8 в табл. 1 и 3), т. е. действие шеллеровской сетки в одинаковой степени сказывается на обоих разделяемых компонентах, и окончательный осадок ниобия (b) получается более загрязненный титаном (столбцы 7 и 6 в табл. 1 и 3). Таким образом, повышение концентрации танина если и улучшает результаты разделения, то весьма незначительно.

Изучение влияния концентрации серной кислоты в реакгенте показало, что снижение концентрации (с 5 до 2% H₂SO₄ по объему) затрудняет разделение. В ниобиевом осадке получается значительно большее количество титана, и для отделения его требуется увеличение объема реакгента и повторная обработка смеси окислов, что не приводит к улучшению результатов. Повышенная концентрация кислоты (вместо 5—8 процентов) ускоряет качественное отделение ниобия от титана, но при этом большие количества ниобия остаются в растворе с титаном.

Наиболее интересные и практически полезные результаты дала замена, при пиросульфатотанниновом методе, серной кислоты соляной. Соляную кислоту мы применяли первоначально в виде двунормального раствора с 1% танина (18 см³ HCl, 1 г танина и 82 см³ воды). В процессе работы, однако, оказалось,

что лучшие результаты получаются при более низкой концентрации кислоты. Рекомендуемый реакгент: 1 г танина, 9 см³ крепкой HCl и 90 см³ воды (т. е. 1% раствор танина в 1N HCl).

Таблица 4

№№ опытов	В з я т о			а г	b г	TiO ₂ г	Найдено Nb ₂ O ₅ г	Потеря Nb ₂ O ₅ г
	Nb ₂ O ₅ г	TiO ₂ г	соляно- кислый реактив м ³ с					
			1 N HCl					
26	0.0117	0.0500	200-+50	0.0182	0.0116	0.0008	0.0108	0.0003
27	0.0106	0.0500	200-+50	0.0184	0.0102	0.0008	0.0094	0.0012
28	0.0110	0.1000	200-+50	0.0212	0.0112	0.0012	0.0100	0.0010
29	0.0108	0.1000	200-+50	0.0246	0.0118	0.0020	0.0098	0.0010
			2 N HCl					
30	0.0114	0.1000	200-+50	0.0166	0.0098	0.0006	0.0092	0.0022
31	0.0112	0.1000	200-+50	0.0162	0.0096	0.0004	0.0092	0.0020
			1 N HCl					
32	0.0020	0.1000	50-+20	0.0106	0.0026	0.0008	0.0018	0.0002
33	0.0020	0.1000	50-+20	0.0088	0.0022	0.0005	0.0017	0.0003

В табл. 4, опыты 26—33, приведены результаты разделения ниобия и титана при помощи солянокислого раствора танина, двух концентраций HCl: 1N и 2N с сохранением условий предыдущих опытов. Сравнение данных табл. 1 и 4 указывает на несомненное преимущество солянокислого реакгента в сравнении с сернокислым. Разделение значительно лучше: одновременно происходит как более полное выпадение ниобия, так и уменьшение количества увлекаемого им титана. Сравнение столбцов 9 табл. 1 и 4 показывает, что потеря ниобия уменьшается более чем вдвое. Опыты 32 и 33 показывают, что при выделении 2 мг Nb₂O₅ из 0.1 г TiO₂ ускользают лишь самые незначительные доли миллиграмма (0.2—0.3), тогда как в случае сернокислого раствора потеря ниобия, при тех же условиях, всегда около 1 мг (опыты 22 и 23, табл. 2). Это делает новый реакгент особенно ценным при обычном выделении остатков ниобия из фильтратов от главной фракции земельных кислот.

Увеличение концентрации танина в солянокислом растворе, как и в сернокислом, на результаты разделения почти не влияет. Так, в опытах 34 и 35 (табл. 5) был взят 2% раствор танина в 1N HCl при одинаковых прочих условиях; потери ниобия оказались примерно такой же, как с 1% раствором танина.

Таблица 5

№№ опытов	Взято			a г	b г	TiO ₂ г	Найдено Nb ₂ O ₅ г	Потеря Nb ₂ O ₅ г
	Nb ₂ O ₅ г	TiO ₂ г	соляно- кислый реактив см ³					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
34	0.0119	0.1000	250+50	0.0198	0.0124	0.0013	0.0111	0.0008
35	0.0106	0.1000	250+50	0.0166	0.0106	0.0010	0.0096	0.0010

Результаты всех вышеприведенных опытов дают возможность сделать достаточно определенные выводы:

1. Пиросульфатниобиевый метод, рекомендуемый Шеллером, как единственный для отделения малых количеств (несколько мг) земельной кислоты от титана, в измененном виде может быть использован для разделения этих элементов и при анализе лопаритовых руд. Необходимость видоизменения вызывается: 1) преобладанием ниобия над танталом, столь характерным для лопарита, что чрезвычайно затрудняет разделение и понижает результаты пиросульфатниобиевого метода; 2) тем обстоятельством, что при количественном определении в рудах придется иметь дело с большим количеством земельной кислоты, чем то предусматривает пиросульфатниобиевый способ Шеллера. Замена серной кислоты соляной дает возможность достаточно надежно и быстро разделять смеси окислов ниобия и титана при отношении Nb₂O₅:TiO₂ вплоть до 1:10, т. е. в тех пределах, в каких эти элементы могут встретиться в лопаритовых рудах. Полученные результаты дают основание надеяться, что эти пределы смогут быть еще более расширены.

2. При разделении ниобия и титана в условиях анализа лопаритовых руд, т. е. при количествах 10—12 мг Nb₂O₅ и около 0.1 г TiO₂, применение 1% раствора танина в 1N HCl позволяет уменьшить потерю Nb₂O₅ до 1 мг (ср. данные табл. 1 и 4). При

меньших количествах окислов потеря становится еще более низкой. Эта потеря (1 мг) будет предельной, если при этом регулировать расход реактива условиями, указываемыми в опытах табл. 4.

Полная схема анализа лопаритовых руд требует после пиросульфатниобиевой обработки еще виннокислого гидролиза, что также связано с потерей некоторого количества земельной кислоты. Для выяснения этой потери были проделаны опыты 36—39 (табл. 6) по следующей схеме: навеска Nb₂O₅ сплавалась с K₂S₂O₇, и сплав растворялся в определенном количестве раствора винной кислоты с добавлением нескольких см³ титрованного раствора титановой соли. Приготовленный раствор разбавлялся водой до объема 25—50 см³, к нему приливалась азотная кислота, раствор кипятился 15—20 минут и оставлялся на ночь. На другой день осадок ниобиевой кислоты отфильтровывался, промывался водой с добавлением HNO₃, прокаливался и взвешивался (цифры a—столбец 6 табл. 6). Во взвешенном осадке титан определялся колориметрически и найденное количество (столбец 7) отнималось от веса a. Таким образом, мы приходим к чистой Nb₂O₅ (столбец 8 табл. 6). В столбце 9 той же таблицы показана разница между навесками Nb₂O₅, взятыми для анализа, и теми количествами Nb₂O₅, которые были выделены в процессе виннокислого гидролиза.

Таблица 6

№№ опытов	Взято			HNO ₃ см ³	a г	TiO ₂ г	Найдено Nb ₂ O ₅ г	Потеря Nb ₂ O ₅ г
	Nb ₂ O ₅ г	TiO ₂ г	винная кислота г					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
36	0.0052	0.0010	0.2	3	0.0048	следы	0.0048	0.0004
37	0.0052	0.0020	0.2	3	0.0046	следы	0.0046	0.0006
38	0.0104	0.0010	0.4	5	0.0096	0.0002	0.0094	0.0010
39	0.0093	0.0040	0.4	5	0.0086	0.0002	0.0084	0.0009

Опыты 36—39 (табл. 6) показывают, что в условиях анализа лопаритовых руд при процессе виннокислого гидролиза потеря земельной кислоты не будет превышать 0.5—1 мг.

Таким образом, на основании данных предыдущих таблиц и общих соображений о составе лопаритовых руд, можно предложить следующую схему разделения земельные кислот и титана. Смесь окислов с содержанием не более 10—15 мг земельных кислот и 0.1 г TiO_2 сплавляется с бисульфатом калия. Сплав обрабатывается при кипячении 50—200 см³ (в зависимости от ожидаемого количества земельных кислот, а также от общего веса окислов) — 1% танина в 1N HCl. После 15—20 минут кипячения раствор оставляется на водяной бане до полного просветления (около 2 часов), что является признаком окончания процесса коагуляции таниновых комплексов. Для окончательного осаждения раствор оставляется на ночь, после чего фильтруется, осадок промывается тем же реактивом, наполовину разбавленным водой, слегка отсасывается, прокаливается и взвешивается. Прокаленный остаток еще раз подвергается такой же пиросульфатно-таниновой обработке, но на этот раз реагента берется меньше — 20—50 см³, в зависимости от веса прокаленного остатка от первой пиросульфатно-таниновой обработки. Вторичный остаток земельных кислот обычно содержит в себе уже весьма незначительное количество титана, которое определяется в нем колориметрически. Оно вычитается из веса вторичного остатка, и разность дает количество земельных кислот, выделенных из породы. Для получения окончательного результата приходится вводить эмпирическую поправку, величина которой колеблется от 0.5 до 1.0 мг, а именно: при количествах

$Nb_2O_5 < 5$ мг поправка 0.5 мг,
 » $> 5 < 10-15$ мг » 0.1 »

Та или иная цифра поправки определяется, главным образом, объемом примененного реагента, который в свою очередь зависит от количества выделяемых земельных кислот. На основании табл. 4 можно считать, что эта эмпирическая поправка действительно представляет собою постоянную величину при отношении земельных кислот к титану 1:5—10.

При виннокислом гидролизе теряется, примерно, столько же (табл. 6), поэтому если анализ лопаритовых руд после пиросульфатно-таниновой обработки будет завершаться виннокислым гидролизом, то общая эмпирическая поправка должна удвоиться:

при выделении < 5 мг земельных кислот поправка 1 мг,
 » $< 5 < 10-15$ мг » » 2 »

Найденная величина эмпирической поправки (1—2 мг) представляется на первый взгляд слишком большой при выделении столь небольших количеств (5—15 мг) земельных кислот. Если, однако, принять во внимание, что эти малые количества будут находиться в весьма значительных навесках руды (5—10 г), то возможная ошибка в ту или другую сторону чрезвычайно мало отразится на результатах анализа в процентном отношении. Для больших количеств земельных кислот величина эмпирической поправки не определялась, ибо главной целью данной работы было найти метод определения земельных кислот в бедных лопаритовых рудах, в которых благодаря большому содержанию титана выделение больших количеств земельных кислот неудобно из-за чрезвычайной объемистости таниновых осадков.

Затем мы начали изучение стадий анализа, предшествующих разделению земельных кислот и титана. А именно, мы попробовали вести выделение земельных кислот с помощью пиросульфатно-таниновой реакции, непосредственно из разложенной массы породы, без предварительного выделения железа и осаждения купферроном. Для этого прежде всего надо было выяснить, какое влияние на выделение земельных кислот оказывают железо и алюминий — главные компоненты лопаритовой руды. Проведенные с этой целью опыты 40—43 (табл. 7) показывают, что ни железо, ни алюминий выделению ниобия не препятствуют и потеря ниобия остается того же порядка.

Таблица 7.

№№ опытов	Взято			a г	b г	Потеря Nb_2O_5 г
	Nb_2O_5 г	R_2O_3 г	реактив см ³			
1	2	3	4	5	6	7
40	0.0100	0.3000	50	0.0104	0.0092	0.0008
41	0.0108	0.3000	200	0.0102	0.0094	0.0014
42	0.0121	0.3000	50	0.0114	0.0108	0.0013
43	0.0117	0.3000	200	0.0104	0.0100	0.0017

Реагент брался в два раза более слабый в отношении серной кислоты, ибо важно было выяснить, насколько хорошо отделяются

железо и алюминий от ниобия при понижении концентрации кислоты.

Осадок (а) от пиросульфаттанниновой обработки после прокаливания подвергался для окончательной очистки окиси ниобия виннокислому гидролизу. Столбец 7 табл. 7 содержит в себе разности между количествами Nb_2O_5 , взятыми (столбец 2) для анализа и полученными в результате пиросульфаттанниновой обработки и виннокислого гидролиза (b). Сравнение цифр а и b показывает, что железо и алюминий, действительно, почти не захватываются осадком ниобия.

Что касается щелочей и щелочноземельных металлов, то, за исключением бария, которого в породе почти не имеется, их присутствие не должно оказывать существенного влияния. Остальные подчиненные элементы также не имеют значения при небольшом их содержании в лопаритовой породе, и потому без дальнейших исследований мы непосредственно перешли к опытам над искусственными смесями, близкими по составу с лопаритовыми рудами. Основным их компонентом служил полевой шпат, к которому добавлялись окиси железа, титана и ниобия в отношениях, возможно более близких к естественному составу лопаритовой руды. Анализ этих искусственных руд производился следующим образом. Навеска в 5—10 г (в зависимости от содержания ниобия) разлагалась в платиновой чашке смесью плавиковой и серной кислот. После удаления кремнекислоты и избытка серной кислоты, разложенная масса сплавлялась с трехкратным количеством (от первоначальной навески) бисульфата калия. Сплавление проводилось в той же чашке, закрытой платиновой пластинкой, сначала при слабом нагревании, а затем при темнокрасном калении. Остывший сплав мы растворяли в 1% растворе таннина (200—300 см³) без кислоты, исходя из тех соображений, что достаточно большое количество ее вводится самим бисульфатом. После растворения содержимое чашки кипятилось на песчаной бане (20—30 минут) и затем оставлялось на водяной бане на 2 часа. Жидкость, в начале растворения почти черного цвета, к концу кипячения принимала светлокоричневый или бурый цвет, и на дно стакана садился весьма объемистый танниновый осадок. После просветления, что означает конец коагуляции, стакан снимался с водяной бани и оставлялся в покое на ночь. Фильтрация производилась с помощью бюхнеровской воронки, осадок промывался полупро-

центным раствором таннина и, после легкого отсасывания, прокаливался. Прокаленный осадок подвергался пиросульфаттанниновой обработке по схеме, изложенной при описании отделения земельных кислот от титана, и в заключение производилась контрольная операция выделения чистой Nb_2O_5 при помощи виннокислого гидролиза. Небольшая примесь титана в окончательном осадке пятиокси ниобия определялась колориметрически, и соответственно ее количество вычиталось из последнего веса. Результаты анализов, в которых для выявления роли других факторов количество двуокиси титана было взято одно и то же — 0.1 г, сведены в табл. 8.

Таблица 8

№№ опытов	Навеска смеси	Количество Nb_2O_5 в навеске г	Количество выделен. Nb_2O_5 г	Потери Nb_2O_5 г	Эмпирич. поправка г	Взято проц. содержания Nb_2O_5	Найдено проц. содержания Nb_2O_5	Абсолютная ошибка в г
1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	10	0.0056	0.0046	0.0010	0.0010	0.056	0.056	0.0000
45	10	0.0130	0.0112	0.0018	0.0020	0.130	0.132	+0.0002
46	5	0.0050	0.0044	0.0006	0.0010	0.100	0.108	+0.0004
47	5	0.0119	0.0096	0.0023	0.0020	0.238	0.232	-0.0033
48	5	0.0227	0.0208	0.0019	0.0020	0.454	0.456	+0.0001
49	5	0.0256	0.0230	0.0026	0.0020	0.512	0.500	-0.0006

Эти данные показывают, что потеря Nb_2O_5 (столбец 5) почти в точности совпадает с той величиной эмпирической поправки (столбец 6), которая была выведена нами выше. Весьма важен вывод из данных таблицы, что ниобий теряется только в двух местах: при отделении от титана и при заключительной операции виннокислого гидролиза. Потери в предшествующих операциях совершенно ничтожны, и первоначальное наше предположение о возможности непосредственного выделения земельных кислот из разложенной массы породы при помощи раствора таннина, без предварительного выделения FeS и купферромоного осажде-

ния, — можно считать вполне подтвержденным. Следующие замечания касаются лишь некоторых деталей, могущих встретиться на практике.

При малом содержании земельных кислот (менее 0.1%) приходится брать большие навески (в 10 г), и это создает в начале анализа большие неудобства при сплавлении, в частности требует больших количеств бисульфата. Опыты 44 и 45 показали, что при столь бедных рудах можно вовсе не производить сплавления, а, удалив значительную часть избыточной кислоты (но не до конца), прямо обрабатывать разложенную массу породы 1% раствором таннина. В этом случае, однако, после растворения, избыточная часть кислоты должна быть нейтрализована аммиаком, так как кислоты оказывается всегда больше, чем требуется в данной стадии анализа. Удалять кислоту перед обработкой танниновым раствором нельзя, так как вследствие этого затрудняется растворение разложенной массы. Нейтрализацию нужно проводить весьма осторожно, до слабокислой реакции. Конец реакции легко наблюдается по изменению цвета раствора: благодаря присутствию железа при приближении к нейтральной точке, происходит потемнение, но далее при кипячении, по мере того как титан переходит в танниновые комплексы и освобождает кислоту, мы снова наблюдаем просветление раствора. Для возможно более полного выделения титана необходимо строгое соблюдение условий кислотности. Полнота выделения титана в виде объемистого таннинового осадка в данной стадии анализа обеспечивает полноту выделения земельных кислот, а полное осаждение титана происходит только в очень слабо кислом растворе. В нейтральной точке в осадок может перейти часть железа и алюминия, поэтому избыток аммиака должно нейтрализовать несколькими каплями соляной кислоты. Необходимо позаботиться и о достаточном количестве таннинового реагента, количество которого легко устанавливается на-глаз по объему выделившегося осадка, но не должно превышать 200—300 см³.

При сплавлении с бисульфатом сразу создаются благоприятные условия для выделения таннинового осадка, ибо свободной кислоты остается не более, чем требуется для реакции, и лишь в некоторых случаях приходится прибегать к нейтрализации аммиаком. Опыты 44 и 45 были произведены без сплавления.

Второе замечание касается примесей руды, не переходящих в раствор (напр. Ва, Рb) и остающихся в осадке с земельными

кислотами вплоть до виннокислого гидролиза (благодаря присутствию SO₄). От этих примесей удобнее всего освобождаться следующим образом. Прокаленный осадок земельных кислот от первичной пиросульфатотанниновой обработки, содержащий еще довольно значительное количество титана, сплавляется с бисульфатом, и сплав при нагревании растворяется в насыщенном растворе (NH₄)₂C₂O₄. В отфильтрованном прозрачном растворе производится осаждение таннином по Шеллеру, т. е. в присутствии NH₄Cl и при малом избытке NH₃. Танниновый осадок отфильтровывается, промывается 2% NH₄Cl, прокаливается и обрабатывается по общей схеме. Отделение нерастворимых примесей необходимо производить в присутствии титана, предохраняющего от возможной потери земельных кислот при осаждении и фильтровании таннинового осадка; в отсутствии титана осадок был бы слишком мал и с ним было бы трудно работать. Кроме того, и растворение бисульфатного сплава земельных кислот в щавелевой кислоте, в присутствии титана, происходит значительно быстрее, чем без него.

Небольшие количества нерастворимых примесей отделяются простым фильтрованием виннокислого раствора, непосредственно перед виннокислым гидролизом.

В окончательном виде, способ определения земельных кислот в лопаритовых рудах сводится к следующим основным операциям:

- 1) Разложение руды смесью плавиковой и серной кислот.
- 2) Сплавление разложенной массы с пиросульфатом калия.
- 3) Обработка сплава или разложенной массы танниновым реагентом — 1% раствором таннина.
- 4) 1-я пиросульфатотанниновая обработка 1% раствором таннина в 1N HCl.
- 5) 2-я пиросульфатотанниновая обработка.
- 6) Виннокислый гидролиз.

ВЫВОДЫ

1. Изучен пиросульфатотанниновый способ отделения земельных кислот от титана и показана применимость этого способа для отделения земельных кислот не только от титана, но и от прочих составных частей лопаритовой руды.

2. Показано, что результаты пиросульфатотаннинового метода отделения земельных кислот от титана могут быть значи-

тельно улучшены заменой в танинновом реагенте серной кислоты соляной.

3. Изучена точность пиросульфатотанинового и виннокислого метода отделения земельные кислот от титана и выведена эмпирическая поправка, определяющаяся количеством окислов и объемом применяемого реагента. Показано, что при правильном методе анализа потери земельные кислот могут происходить только при отделении от титана, и потому указанная выше эмпирическая поправка не зависит от прочих составных частей лопаритовой руды.

Продолжение настоящей работы будет заключаться в изучении приложимости вышеизложенных методов к объектам с большим количеством земельные кислот, в частности, к концентратам той же лопаритовой руды и к минералам.

Цена 2 руб. 25 коп.

Ученый

Прием заказов и подписки

НА ВСЕ ИЗДАНИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

ПРОИЗВОДИТСЯ:

1. В Отделе распространения Издательства Академии Наук СССР. Москва, проезд Художественного театра, 2. Тел. 33-44.
2. В Ленинградском отделении Издательства Академии Наук СССР. Ленинград, 104, пр. Володарского, 53а. Тел. 1-99-18.
3. Доверенными Издательства, снабженными специальными удостоверениями.

Вниманию абонентов:

научные работники и учреждения, состоящие абонентами, направляют запросы и заказы в Абонентный сектор Издательства Академии Наук СССР — Москва, проезд Художественного театра, 2.