

Фосфатно-оксихинолиновый метод отделения и объемного определения циркония

А. В. Виноградов, В. С. Шпинель

Предлагаемый метод представляет собой комбинацию из общеизвестного фосфатного метода выделения циркония и определения циркония в виде оксихинолята. Авторами впервые применено выделение оксихинолята циркония из оксалатной среды после растворения осадка фосфата в щавелевой кислоте. Изучены условия отделения циркония от титана и тория при фосфатном осаждении и от ниобия и тантала при осаждении оксихинолята. Метод практически обеспечивает отделение циркония от всех сопутствующих элементов (кроме гафния) и дает возможность определять малые количества циркония (2—5 мг) объемным способом с точностью $\pm 2-4\%$.

Основной недостаток большинства опубликованных в литературе весовых методов [1]—[5] заключается в необходимости применения больших навесок, что не позволяет определять миллиграммовые количества циркония.

В связи с этим для определения малых количеств циркония желательно найти быстрый объемный метод.

Большинство описанных в литературе объемных методов не находят практического применения из-за своей неспецифичности. Так, методы Савайя и Ямашита [6], Безье [7], Успенской, Гульдиной и Зверьковой [8], основанные на применении фторидного комплекса циркония, метод Золотухина [9], основанный на образовании комплекса циркония с винной кислотой, и некоторые комплексометрические методы, очевидно, применимы только для растворов, которые не содержат других элементов, образующих комплексы с соединениями.

Метод Чернихова и Успенской [10], в котором используется образование иодата циркония, неприменим, если в растворе присутствуют титан, торий, свинец, серебро и большие количества железа.

Другие авторы [11]—[13] разработали химию селективного отделения циркония от сопутствующих примесей. Однако эти схемы

или сложны, или недостаточно чувствительны. Нами намечен следующий путь: осаждение циркония в виде фосфата, превращение фосфата в оксихинолят и титрование последнего броматом.

Метод осаждения циркония в виде фосфата общеизвестен, он дает возможность отделить цирконий почти от всех сопутствующих элементов. Оксихинолят циркония редко применяется для аналитических целей.

Сю и Ветров [14] получали соединения циркония с оксихинолином из ацетатной среды, содержащей винную кислоту.

Баланеску [15] указывает, что при осаждении циркония оксихинолином из солянокислого или сернокислого раствора (с применением в качестве буфера ацетата аммония), а также из аммиачнотартратного раствора получают осадки не постоянного состава. Он рекомендует осажждать оксихинолят циркония из нитратного раствора в присутствии большого количества ацетата аммония. Титрование оксихинолята, растворенного в 50%-ной серной кислоте, 0,1N раствором бромид-бромата дает удовлетворительные результаты при титровании не более 12 мг циркония. При больших количествах металла результаты получаются заниженными на 5—6%.

Все дальнейшие публикации по оксихиноляту циркония носят отрывочный характер [15]—[18].

Результаты опытов

Прежде всего была выяснена возможность выделения оксихинолята циркония из оксалатной среды и титрования оксихинолята в соляной кислоте 0,05N раствором бромид-бромата. При этом избыток KBrO_3 после прибавления KJ титровался раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

К раствору сульфата циркония прибавлялся с избытком 10%-ный раствор щавелевой кислоты, сначала добавляли оксихинолин, а затем аммиак до выпадения осадка оксихинолята. После нагревания осадок отфильтровывался, промывался и растворялся в соляной кислоте. Раствор титровался, как обычно, бромид-броматом калия. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Выделение оксихинолята циркония из оксалатной среды
(Навеска Zr —3,44 мг)

Расход 0,05N KBrO_3 на оксихинолят, мл	Найдено Zr мг	Ошибка %
12,30	3,51	+2,04
12,24	3,49	+1,45
12,08	3,44	0,0
12,02	3,43	—0,29
12,22	3,48	1,16
11,82	3,37	—2,04
11,88	3,39	—1,45
11,76	3,35	—2,62
11,76	3,35	—2,62
Среднее	3,42	
Средняя квадратическая ошибка $\pm 0,064$ мг, или $\pm 1,86$ отн. %.		

Во всех таблицах дается истинный расход раствора бромата на оксихинолят, т. е. без избытка KBrO_3 , определенного иодометрически.

Убедившись в возможности полного выделения циркония из оксалатного раствора оксихинолином, авторы осаждали известное количество циркония фосфатом аммония, оса-

док фосфата растворяли 10%-ным раствором щавелевой кислоты, осаждали оксихинолят описанным выше путем и титровали его, как обычно.

Таблица 2

Выделение циркония в виде фосфата с последующим переводом в оксихинолят
(Навеска Zr —1,72 мг)

Расход 0,05N KBrO_3 на оксихинолят, мл	Найдено Zr мг	Ошибка %
5,93	1,69	—1,7
5,98	1,70	—1,2
5,91	1,68	—2,3
6,06	1,73	+0,6
5,94	1,69	—1,7
5,94	1,69	—1,7
6,04	1,72	—0,0
6,09	1,74	+1,2
6,04	1,72	0,0
6,16	1,76	+2,3
Среднее	1,71	
Средняя квадратическая ошибка $+0,0265$ мг, или $\pm 1,55$ отн. %.		

Как видно из табл. 1 и 2, определение циркония в количестве 1,7—3,5 мг дает вполне удовлетворительные результаты.

Для установления нижнего предела применения данного метода авторы осаждали 0,34 мг циркония из 10 мл 10%-ной H_2SO_4 фосфатом, переводили осадок в оксалатный раствор, осаждали оксихинолят и титровали его 0,01N раствором KBrO_3 .

Таблица 3

Выделение циркония в виде фосфата и оксихинолята
(Навеска Zr —0,39 мг)

Расход 0,01N KBrO_3 на оксихинолят, мл	Найдено Zr мг	Ошибка %
5,66	0,32	—6,0
5,10	0,29	—14,7
5,76	0,33	—3,0
5,37	0,31	—9,0
5,59	0,32	—6,0
6,00	0,34	—0,0
5,72	0,33	—3,0
Среднее	0,32	

При выделении малых количеств циркония наблюдается (см. табл. 3) систематическая отрицательная ошибка, которую легко объяснить потерями при осаждении и промывании малых осадков (фосфата и оксихинолята).

Далее была разработана методика определения циркония в присутствии элементов, образующих труднорастворимые фосфаты в кислой среде, а именно: титана, тория ниобия и тантала.

Определение циркония в присутствии титана

Как известно, титан дает труднорастворимый фосфат, соосаждающийся с фосфатом циркония. Поэтому авторы согласно указаниям Гиллебранда, осаждающий цирконий в присутствии титана, прибавляли 3 мл 30%-ной перекиси водорода. Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Определение циркония в присутствии титана (Навеска Zr—3,44 мг)

Добавлено титана мг	Расход 0,05N KBrO ₃ на оксихинолят, мл	Найдено Zr мг	Ошибка %
5,0	12,08	3,44	±0
5,0	11,83	3,36	—2,3
5,0	12,16	3,47	±0,9
5,0	11,89	3,39	—1,45
20,0	11,93	3,40	—1,20
20,0	11,98	3,41	—0,9
20,0	12,03	3,43	—0,3
20,0	12,03	3,43	—0,3
Среднее		3,42	

Таким образом, наличие даже шестикратных количеств титана не препятствует определению циркония. При содержании 80 мг титана захват его не превышает 0,1 мг при условии промывки осажженного фосфата промывной жидкостью, содержащей перекись водорода.

Определения циркония в присутствии тория

Опыты по определению циркония в присутствии тория показывают, что при повы-

шении концентрации серной кислоты до 20% (по объему) торий практически не осаждается в виде фосфата (табл. 5).

Таблица 5

Определение циркония в присутствии 40,0 мг ThO₂ (Концентрация H₂SO₄ 20% (по объему); навеска Zr—3,44 мг)

Расход 0,05N KBrO ₃ на оксихинолят, мл	Найдено Zr мг	Ошибка %
11,68	3,33	—3,20
11,76	3,35	—2,62
11,68	3,33	—3,20
12,22	3,48	—1,16
12,60	3,59	+3,78
12,04	3,43	—0,29
12,08	3,44	—0,0
Среднее	3,42	

Определения циркония в присутствии ниобия и тантала

Отделить цирконий от ниобия и тантала путем осаждения его в виде фосфата не удается: эти элементы соосаждаются. Авторы изучили возможность отделения циркония от этих элементов при помощи оксихинолина.

Для определения циркония в присутствии тантала к раствору 25 мг тантала в 3—4%-ной щавелевой кислоте (объем около 100 мл) прибавляли 2 мл раствора циркония (2,88 мг циркония) и 3 мл 3%-ного раствора оксихинолина, затем вливали 60—70 мл 20%-ного аммиака и подогревали до 70—80°. Одновременно с желтым осадком оксихинолята циркония выпадал белый осадок (гидроокиси тантала?), нерастворимый в соляной кислоте. Промытый осадок оксихинолята растворяли в HCl и титровали, как обычно. Результаты приведены в табл. 6.

В противоположность оксихиноляту циркония, выделяющемуся полностью в широких пределах pH (8,5—12,0), оксихинолят ниобия не осаждается из сильноаммиачного раствора pH (10,7—11,5). Поэтому осаждение циркония в присутствии ниобия проводилось точно в таких же условиях, как и осаждение в присутствии тантала. Результаты приведены в табл. 7.

Таблица 6

Определение циркония в присутствии тантала
(Навеска Ta—25 мг, Zr—2,88 мг)

Расход 0,05N бромата на оксихинолят мл	Найдено Zr мг	Ошибка	
		мг	%
10,02	2,86	—0,02	—0,69
10,28	2,93	+0,05	+1,74
10,30	2,94	+0,06	+2,08
10,06	2,87	—0,01	—0,35
9,68	2,76	—0,12	—4,17
9,42	2,68	—0,20	—6,94
10,00	2,85	—0,03	—1,04
10,26	2,92	+0,04	+1,39
10,28	2,93	+0,05	+1,74
Среднее	2,86		

Таблица 7

Определение циркония в присутствии ниобия
(Навеска Zr—2,88 мг)

Взято Nb мг	Расход 0,05N KBrO ₃ на оксихи- нолят, мл	Найдено Zr, мг	Ошибка	
			мг	%
8,74	10,14	2,89	+0,01	+0,35
8,74	10,38	2,96	+0,08	+2,78
8,74	10,04	2,86	—0,02	—0,69
8,74	9,60	2,74	—0,14	—4,86
12,5	10,22	2,91	+0,03	+1,04
17,48	10,68	3,04	+0,16	+5,55
17,48	9,60	2,74	—0,14	—4,86
Среднее		2,90		

Общая методика анализа

Навеска анализируемого материала берет-ся с таким расчетом, чтобы содержание циркония было не менее 1 мг и не более 10—12 мг. При большом содержании циркония используются аликвотные части с содержанием 2—5 мг циркония. Растворение материала зави-сит от его свойств и может быть проведено различным образом, но в результате должен быть получен раствор с содержанием (по объему) около 10% серной кислоты.

Осаждение фосфата циркония. К полу-ченному раствору объемом 50—60 мл прибав-ляется (если предполагается наличие титана)

3—5 мл 30%-ной перекиси водорода и 10%-ный фосфорнокислый аммоний (NH₄)₂ HPO₄ в 10—100-кратном избытке над предполагае-мым количеством циркония.

Полученный раствор нагревается до 80—90° и отстаивается. В случае очень малого осадка оставляется на ночь.

Осадок фосфата циркония отфильтровы-вается через бумажный фильтр и промывает-ся холодным 5%-ным раствором фосфата аммония в 5%-ной серной кислоте до исчез-новения мути при нейтрализации аммиа-ком.

В случае наличия в исследуемом мате-риале титана к промывной жидкости до-бавляют 1—2 мл 30%-ной перекиси водорода (пергидроль). Затем осадок промывается 3—4 раза жидкостью, не содержащей перекиси водорода, и растворяется на фильтре 10%-ным раствором щавелевой кислоты.

Осаждение оксихинолята. В полученный щавелевокислый раствор сначала прибавляет-ся 3—5 мл 3%-ного раствора оксихинолина в 1%-ной уксусной кислоте, а затем—аммиак до полного выделения осадка оксихиноля-та циркония.

В случае предполагаемого наличия нио-бия или тантала к раствору с р а з у добав-ляется большой избыток аммиака или вли-вается раствор в избыток аммиака (60—70 мл крепкого аммиака). Затем смесь нагревается до 70—80° до коагуляции осадка, охлаждается и отфильтровывается. Осадок промывается 3—4 раза горячим (70—80°) 5%-ным раствором, а затем теплым раствором NH₄Cl той же концентрации до получения вполне бесцвет-ных промывных вод.

Титрование оксихинолята. Осадок раство-ряется на фильтре горячей соляной кисло-той (20% по объему), этой же кислотой фильтр промывается. Солянокислый раствор охлаж-дается и после добавления около 2 г бром-истого калия и 3—4 капель индикатора мети-лового красного титруется в зависимости от предполагаемого содержания циркония 0,05—0,01N раствором KBrO₃ до перехода окраски из оранжевой в чисто-желтую, пос-ле чего добавляется еще 2—3 мл раствора бромата и 5 мл 20%-ного раствора иодистого калия. Через 3—5 минут выделившийся иод титруется 0,05—0,01N раствором тиосуль-фата, в конце добавляется крахмал до исчез-новения синей окраски.

Вычисление содержания циркония.

$$\% \text{ Zr} = \frac{(n-aK) T}{m} \cdot 100,$$

где n —расход KBrO_3 на титрование в мл; a —расход $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на обратное титрование в мл; K —коэффициент пересчета раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на раствор бромата; m —навеска вещества в мг; T —титр раствора бромата по цирконии.

Коэффициент пересчета $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на KBrO_3 устанавливается путем прибавления к определенному объему раствора бромата 5 мл 20%-ного раствора иодистого калия и титрования раствором тиосульфата. 1 мл 0,05N раствора KBrO_3 соответствует 0,285 мг циркония.

Приведенная выше схема анализа является наиболее сложной, так как предусматривает наличие ряда элементов, осаждаемых оксихинолином в тех же условиях, что и цирконий.

При большом содержании циркония и отсутствии мешающих примесей возможно непосредственное осаждение оксихинолином и определение циркония в виде оксихинолята весовым путем. Коэффициент пересчета с оксихинолята на цирконий равен 0,1376.

Предварительное осаждение в виде фосфата, очевидно, также излишне в присутствии таких элементов, как молибден, вольфрам, ванадий и ниобий, которые не дают ни осадка оксихинолята, ни гидрата окиси от совместного действия оксихинолина и избытка аммиака.

Необходимо также отметить, что вместо фосфатного осаждения возможно осаждение органическими кислотами, например фениларсоновой.

Метод применим для любых сплавов, содержащих цирконий, а также для циркониевых руд и полупродуктов.

Поступила в редакцию 15 VIII 1956 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Fresenius, G. Jander, Handbuch der Anal. Chemie, Quantitative Bestimmungsmethoden IVb, 170—287 (1950).
2. C. H. Bailey, J. Chem. Soc. Trans. 49, 481 (1886).
3. C. A. Kumins, Anal. Chem. 19, 376 (1947).
4. A. Purushottam, S. V. Bhadur, Raghava Rao, Analyst 75, 684 (1950).
5. P. S. Marty, S. V. Bhadur, Raghava Rao, Z. Anal. Chem. 141, 93—96 (1954).
6. Tsuguo Sawaya, Masao Yamashita, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 72, 356 (1951).
7. D. Bezier, Chim. Anal. 36, 175 (1954).
8. Т. А. Успенская, Е. И. Гульдина, М. С. Зверькова, Заводская лаборатория, 9, 142 (1940).
9. В. К. Золотухин, Труды Воронежского государственного университета XI (Химическое отделение.), вып. 2 (1939).
10. Ю. А. Черников, Т. А. Успенская, Заводская лаборатория, 10, 248 (1941).
11. P. R. Subbaraman, K. S. Rajan, J. Sci. Ind. Research 13 B, 31—4 (1954).
12. G. W. C. Milner, P. I. Phennah, Analyst 79, 475—82 (1954).
13. Mulk Ray Verma, Sukh Deo Paul, Nature 173, 1237 (1954).
14. P. Süe, G. Wetloff, Bull. Soc. Chim. France 2, 1002—7 (1935).
15. Gr. Balanescu, Z. f. Anal. Chem. 101, 101 (1935).
16. T. Kiba, T. Ikeda, J. Chem. Soc. Japan. 60, 911 (1939).
17. J. Stachtchenko, Cl. Duval, Anal. Chim. Acta 5, 410 (1951).
18. T. A. Portcastle, Chem. Age, № 1764, 673 (1953).