

ПОЛЕВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ

В.А.Зильберминц, К.П.Флоренский

Выяснение разнообразных вопросов, связанных с исследованиями в области геохимии, литологии, изучения рудных месторождений нередко требует производства многочисленных определений, что связано для многих трудно определяемых элементов со значительной затратой времени. Характерная оценка большинства методов анализа давно уже сделана акад. В.И.Вернадским, отметившим, что «для решения важнейших вопросов обычный количественный анализ является орудием по своей громоздкости и трудности столь же мало совершенным, каким является, например, гиероглифическое письмо или клинопись по сравнению с звуковым, буквенным написанием» [1]. Сейчас уже имеются в области спектроскопического и рентгено-спектроскопического анализа многочисленные успехи, в значительной мере приближающие аналитическую методику к уровню требований, выдвинутых В.И.Вернадским. Таковы, например, достаточно точные цифры, получаемые при спектроскопической работе, которые позволяют В.М.Гольдшмидту поставить в своих многочисленных исследованиях такую задачу, как установление клерковских чисел для ряда наиболее редких элементов; таковы же интересные работы И. и В.Ноддак и др. авторов. Во всех этих работах к методу, конечно, предъявляются требования наивысшей чувствительности и наибольшей точности. Однако можно указать немало случаев, когда задачи исследования совершенно определенно допускают понижение точности и даже получение только пределов величин. Здесь можно указать на массовое исследование образцов из более или менее мощных осадочных толщ, на ориентировочные определения при поисках концентраций того или иного элемента, наконец, на реакции полевого опробования. Во всех этих случаях применение быстрого, хотя бы и далеко не точного метода может дать много важных данных как для дальнейшего направления работы, так и для ряда готовых заключений. По этому пути нам уже приходилось идти в прежних работах [2, 3, 4].

При изучении перемещения того или иного элемента в земной коре представляется наиболее интересным останавливать свое внимание в первую очередь на тех этапах, где, в силу ряда часто далеко не выясненных закономерностей, происходит известное накопление

элемента («геохимическая концентрация» В.И.Вернадского) [1]. Установление таких этапов на пути элемента определяет основные точки, по которым проходит этот путь. Не малый интерес представляет также установление этапов, где элемент встречается в количествах меньших, чем его средний % в земной коре (в состоянии геохимического рассеяния).

Следует также принять во внимание, что для некоторых элементов установление даже слегка повышенных концентраций представляет часто и практический интерес. В качестве примера можно указать хотя бы на распространение ванадия в железных рудах, прослеженное нами на ряде месторождений Керченского полуострова [5].

Предполагая поставить ряд работ по методам анализа, позволяющим устанавливать в приближенном виде, но достаточно быстро, степень распространенности того или иного элемента, мы остановились в первую очередь на определении ванадия. Отчасти это было связано с задачами нашей текущей работы, особенно — с вопросами исследования распространения ванадия в разнообразных отложениях Средней Азии, где на значительном пространстве — от Самарканда до Оша — определяется целая геохимическая область, характеризующаяся скоплениями ванадатов урана и никеля.

Нам казалось правильным поставить интересующую нас задачу следующим образом:

1. Метод должен быть легко применим в полевой обстановке.
2. Он должен давать возможность различать сотые, десятые и целые проценты V_2O_5 в испытуемом материале.
3. Он должен быть не слишком чувствительным, чтобы исключить возможность констатирования ванадия в состоянии его рассеяния и чтобы избежать влияний, связанных с неточностями полевой работы.

Для решения поставленной задачи можно было идти либо путем упрощения методов количественного анализа, либо путем применения качественных реакций с примерной оценкой их интенсивности. Нами был избран второй путь как более соответствовавший поставленной задаче.

В основу нашего метода легла различная густота окраски пятен, получаемая при реакции солей ванадия с анилином, описанной Тананаевым [7].

Сущность реакции состоит [см. Файгель, 8] в том, что соединения *пятивалентного* ванадия восстанавливаются в азотнокислой среде до четыреххлористого ванадия при одновременном окислении анилина до эмеральдина и далее — до анилиновой черни.

Этой реакции мешают сильные окислители, дающие с анилином сходные продукты. Поэтому, в случае присутствия перманганатов, хлоратов, хроматов и других сильных окислителей, необходимо предварительное восстановление их кипячением в концентрированной соляной кислоте. Арсенаты и фосфаты реакции не мешают. Мешают

молибден, вольфрам, а также большие количества окрашенных солей, маскирующие реакцию.

Для устранения влияния окраски от FeCl_3 мы применяем раствор анилина в смеси HCl и H_3PO_4 .

Для удаления яркожелтого кольца, возникающего в присутствии меди, достаточно, по завершении реакции, ввести несколько капель воды в центр пятна.

Для проведения реакции необходимо следующее оборудование:

- 1) Фильтровальная бумага (толстая и плотная).
- 2) Две пипетки (одна должна давать небольшие капли определенного объема, другая — градуированная).
- 3) Мензурка в 10 куб. см.
- 4) Часовое стекло, диаметр 10 см.
- 5) Две колбочки в 50 и 100 куб. см.
- 6) Капельница с притертой пробкой, дающая крупные капли.
- 7) СклЯнка с притертой пробкой для хранения стандартного раствора.
- 8) Весы аптекарские.
- 9) Спиртовка.
- 10) Пробирки и воронки.

Реактивы

1) Насыщенный раствор солянокислого анилина в смеси концентрированной HCl (уд. в. 1,19) и H_3PO_4 (уд. в. 1,7) в отношении 1,5:1. Раствор должен быть прозрачным и несильно окрашенным. Если работа ведется с породами, не содержащими железа, реактив можно заменить раствором анилина в концентрированной HCl . Небольшое количество солей Fe удаляется предварительным нанесением фосфорной соли на бумагу.

2) Азотная кислота (уд. в. 1,2) из расчета по 5 куб. см на испытуемый образец.

3) Раствор со стандартным содержанием V_2O_5 ($M = 182$). Удобен раствор NH_4VO_3 ($M = 117$) в азотной кислоте, заключающий в 100 куб. см раствор 1 г V_2O_5 .

Для приготовления его берем 1,285 г NH_4VO_3 и растворяем в 100 куб. см HNO_3 при кипячении.

Приводим таблицу расчета раствора:

Весовой % V_2O_5 , содержащийся в исследуемом образце	Содержание V_2O_5 в 1 куб. см раствора при растворении 1 г образца в 5 куб. см HNO_3	Содержание V_2O_5 в капле (= 1/30 куб. см) испытуемого раствора	Разбавление стандартного раствора, необходимое для получения соответств. окраски
5	10 мг	0,212	не разбавлять
2,5	5 »	0,166	добавить 1 куб. см разбавлен. HNO_3
1	2 »	0,066	добавить 4 куб. см разбавлен. HNO_3
0,5	1 »	0,0212	добавить 9 куб. см разбавлен. HNO_3
0,25	0,5 »	0,0166	добавить 19 куб. см разбавлен. HNO_3
0,1	0,2 »	0,0066	добавить 49 куб. см разбавлен. HNO_3
0,05	0,1 »	0,00212	добавить 99 куб. см разбавлен. HNO_3
0,025	0,05 »	0,00166	добавить 199 куб. см разбавлен. HNO_3

Приготовление более разбавленных растворов удобно вести пипеткой на часовом стекле, в целях экономии стандартного раствора.

Производство определения

Из капельницы с раствором хлористого анилина в смеси указанных кислот наносят несколько капель на фильтровальную бумагу. Дав им пропитать бумагу, в центр помещают каплю испытуемого раствора, стараясь, чтобы она не растекалась, а всасывалась на месте. В присутствии ванадия появляется сине-зеленое окрашивание. Желто-зеленая окраска указывает на неполное обесцвечивание солей железа, а яркожелтая каемка вокруг пятна — на большое количество меди.

В зависимости от содержания ванадия центральное пятно получается различной окраски; сравнивая эту окраску с заранее приготовленными стандартами, мы определяем количество ванадия. Сравнение удобно вести и в отраженном и в проходящем свете. При сравнении надо учитывать неравномерность распределения окраски по пятну, поэтому лучше производить определение несколько раз и выводить среднюю величину (стандарты могут храниться в темноте несколько дней).

При больших количествах железа или меди в исследуемой породе берется избыток анилина и фосфорной кислоты. Для полного завершения реакции обесцвечивания солей

железа требуется около 5 минут, после чего соли меди удаляются несколькими каплями воды, и тогда ясно выступает окрашивание от ванадия. Через некоторое время начинается почернение пятен, поэтому оценка интенсивности окрашивания производится немедленно после опыта.

Если применять раствор солянокислого анилина в концентрированной HCl, то окисление его не идет далее окраски эквивалентной содержанию V_2O_5 в испытуемом растворе. Но если анилин растворен в смеси HCl и H_3PO_4 , и определение V_2O_5 должно происходить не в растворах чистых солей, а в растворах, полученных из минералов и горных пород, то через некоторое время после окончания реакции с V окисление анилина протекает далее до анилиновой черни, без видимой зависимости от содержания V_2O_5 в исследуемом образце.

В случаях, когда от первой капли испытуемого раствора окраска не появляется (что указывает на малое содержание ванадия), надо повторно прибавлять раствор по каплям до четырех раз. Открываемый минимум по Файглю — 3γ с предельным разбавлением в 16 000 раз.

Таким путем можно открыть без выпаривания раствора (1 г в 5 куб. см HNO_3) до 0,025% V_2O_5 .

При нахождении V_2O_5 в количестве большем, чем 5%, выгоднее применять его раствор, разбавленный в нужное число раз.

Для анализа испытуемого вещества навеска в 1 г кипятилась с чередующимся охлаждением в 5 куб. см. HNO_3 (уд. в. 1,2) три раза, и из отстоявшегося раствора пипеткой брались пробы для дальнейшего исследования.

При продолжительном стоянии раствора с осадком ванадий почти полностью адсорбируется, и для обратного перевода его в раствор требуется продолжительное повторное кипячение.

Предлагаемый метод позволяет легко различать содержание ванадия в 5%, 2,5%, 1%, 0,5%, 0,25% и 0,1%. В случае меньших количеств для получения реакции с полной отчетливостью необходимо брать несколько капель испытуемого раствора. При содержании V_2O_5 меньше 0,025% рекомендуется применять выпаривание.

Попробовав для начала сравнить окраски, получаемые при различном содержании V_2O_5 в испытуемом растворе, для чего был применен раствор NH_4VO_3 различной концентрации, мы убедились, что густота и оттенок окраски вполне соответствуют количеству V_2O_5 , заключающемуся в капле взятого раствора.

После удачного разрешения простейшего случая — для чистых солей и их смесей, мы решили испробовать метод в более сложной обстановке анализа горных пород.

Для этого были испытаны следующие образцы, в которых содержание V_2O_5 было раньше определено (по Гиллебранду или по колориметрическому методу, разработанному В.А.Зильберминц и Е.В.Рожковой, 9).

№ по пор.	Название образца и коллекц. №	Содержание в % V ₂ O ₅ по нашему методу	Содержание в % V ₂ O ₅ по колориметр. методу
1	Зола угля №610 Ткварчели	0,15	0,14
2	» » №620 Ткварчели	0,15	0,17
3	» » №605 Ткварчели	0,10	0,10
4	» » №550 Тквибули	0,07–0,09	0,08
5	» » №560 Тквибули	0,25	0,23–0,28
6	» » №547 Тквибули	0,15	0,17
7	» » №557 Тквибули	0,10	0,11
8	» » №269 Донецкого бассейна Центрального района	0,20	0,19
9	Зола угля №311, там же	более 0,05	0,08
10	Зола угля №176 Донецкого бассейна Алмазно-Марьевского района	0,15	0,14
11	Зола угля №458 Печорский край, р. Сыня, обн. 51 из колл. проф. А.А.Чернова ...	1,00	1,23
12	Асфальтит (Велиховский, Башкирия)	0,1–0,15	0,21 (¹⁰)
13	Глинистый материал из карстовой трубки, известняки Агалыка в 16 км от Самарканда, Узбекистан	ок. 0,25	0,24
14	Темносерая глина №36 Вытегор. у., урочище Мишкин	менее 0,05	0,04 (по Гиллебранду)
15	Темносерая глина №36 Вытегор. у., с. Житное	менее 0,05	0,04 (по Гиллебранду)
16	Темносерая глина №36 Вытегор. у., Патрова Гора	менее 0,05	0,038 (по Гиллебранду)
17	Железная руда №11 Керчь	0,10–0,15	0,10
18	То же, №8	больше 0,05	0,08
19	То же, №4	меньше 0,05	0,11

20	Железная руда №26, Хопер	меньше 0,05	0,04–0,05
21	Ванадинит из Сулейман-сая	около 12%	по формуле 18%

Примечание. Колориметрические определения и определения по Гиллебранду произведены Е.В.Копченовой, Г.В.Княжевой и Е.П.Пегушиной; реакции по нашему методу — К.П.Флоренским и Е.П.Пегушиной.

Полученные результаты, несомненно, позволяют считать метод вполне удовлетворительным, а для полевого опробования, учитывая быстроту выполнения, наиболее подходящим. Затруднения могут возникнуть лишь для случаев, когда есть сомнение в полноте перехода ванадия в кислотную вытяжку, но, как известно, такие случаи довольно редки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вернадский В.И.* Материалы для спектроскопии земной коры, 1, Изв. Акад. Наук, 1914, стр. 1005.
2. *Самойлов Я.В. и Зильберминц В.А.* О сероводороде в каменноугольных известняках Донецкого бассейна. Тр. Научн.-иссл. инст. минер. и петрограф., в. 1, Москва, 1925.
- 2a. *Samojloff J.U. und Silberminz W.A.* Über Schwefelwasserstoff in Karbon-kalksteinen des Donezbeckens. Z. d. D. Geolog. Ges., B. LXXVIII, 1926, №3, S. 316–336.
3. *Зильберминц В.А. и Терентьева К.Ф.* О сероводородных известняках Донецкого бассейна. Тр. Инст. прикладной минералогии и металлургии, в. 30, Москва, 1926.
4. *Зильберминц В.А. и Маслов В.П.* К литологии каменноугольных известняков Донецкого бассейна. Тр. Инст. прикладной минералогии и металлургии, в. 35, Москва, 1928.
5. *Зильберминц В.А. и Рожкова Е.В.* Распространение ванадия, мышьяка и марганца в керченских железных рудах. Минеральное сырье, 1928, №5, стр. 323.
6. *K.Jost.* Über der Vanadium Gehalt der Sedimentgesteinen. Chemie der Erde, 1932, VII, N. 2, S. 177–290.
7. *N.A.Tananaeff u P.A.Pantschenko.* Chem. Centralblatt, I, 412, 1930.
8. *Файгель.* Капельный анализ, 1933, стр. 152.
9. *Зильберминц В.А. и Рожкова Е.В.* К вопросу об определении ванадия в железных рудах и некоторых горных породах. Журн. Русс. физ.-хим. общ., 1927, стр. 121–124.
10. *Орлов Н.А. и Успенская В.А.* Ванадий в углеобразных битумах. Журн. прикл. химии, т. 6, вып. 5, 1933, стр. 1010 (см. также Химия твердого топлива, 1932, в. 1, Н.А.Орлов).

THE FIELD METHOD OF THE DETERMINATION OF VANADIUM

SUMMARY

The method of determining vanadium suggested by the authors, is based on a different density of the colouring of spots obtained by the reaction of vanadium salts with aniline. By this reaction the compound of pentavalent vanadium has been reduced in the nitric acid medium to tetrachloride vanadium with simultaneous oxidation of aniline into emeraldine and further into aniline niello. In order to eliminate the effect of colouring of FeCl_3 the authors have applied the solution of aniline to the mixture of hydrochloric and phosphoric acids. In case of strong oxidising agents being present, the solutions are to be previously boiled in concentrated chloric acid in order to obtain their preliminary reduction. The reaction being finished, some drops of water are to be placed into the centre of the spot in order to remove the bright yellow ring formed by the presence of copper.

The method of determination consists first in placing some drops of chloride aniline into the mixture of hydrochloric and phosphoric acids on the filter paper; and the latter being thoroughly impregnated, a drop of the tested solution is to be placed there. If vanadium be present, the blue green colouring is stated. The amount of vanadium in the tested solution may be determined by the comparison of its colour with the standard samples previously prepared.

The suggested method gives the opportunity of distinguishing easily the content of vanadium in 5; 2.5; 0.5; 0.25 and 0.1%.

Most satisfactory results have been obtained by the test of the specimens which have been previously analysed.