

В. М. СЕНДЕРОВА

СОКРАЩЕННЫЙ АНАЛИЗ ВОЛЬФРАМИТОВ

По методам определения вольфрама имеется довольно большая литература. Известны весовые, объемные и колориметрические методы, но общепринятого метода анализа нет. В настоящей работе на основании проделанного большого количества анализов вольфрамитов учтены, по возможности, все детали анализа и сделаны соответствующие выводы по уточнению и более быстрому определению основных элементов.

В ряду вольфрамитов мы имеем следующие соединения:

Ферберит — FeWO_4 (содержащие некоторое количество гюбнерита).

Гюбнерит — MnWO_4 (содержащие некоторое количество ферберита).

Вольфрамит — $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$.

Содержание трехоксида вольфрама в этих минералах колеблется от 73 до 77%. Основным затруднением в анализах является неполнота выделения вольфрамовой кислоты, а также трудность количественного отделения ее от сопутствующих элементов — железа, марганца, кальция и свинца.

Среди многочисленных органических реактивов, осадителей шестивалентного вольфрама в кислой или щелочной среде, лишь немногие нашли практическое применение. Первое место здесь принадлежит цинхонину.

Н. А. Тананаев и М. Н. Лоцманова (1946) рекомендуют в качестве осадителя желатину, основываясь на работе Вейсса и Зигера (Weiss и Sieger, 1940). Желатина образует в растворе положительно заряженный коллоид, а вольфрамовая кислота, растворяясь в соляной кислоте, образует коллоид с отрицательным зарядом. Взаимодействие двух противоположно заряженных коллоидов желатины и вольфрамовой кислоты вызывает осаждение последней.

Однако опыты по осаждению, поставленные нами с применением желатины, дали не во всех случаях удовлетворительные результаты.

Б. А. Платунов и М. И. Гусева (1952), на основании большого экспериментального материала, также пришли к выводу о нецелесообразности применения желатины в качестве реагента при весовом определении вольфрама.

Вышеуказанными авторами было экспериментально доказано, что желатина является веществом переменного состава, поэтому и имеет место переменный эффект полноты осаждения вольфрама.

Некоторые авторы рекомендуют выделять вольфрамовую кислоту из соляно-кислой среды кислым гидролизом (Дымов, 1934; Терехина, 1943). Этот метод полностью на практике не оправдал себя вследствие значительной растворимости вольфрамовой кислоты в соляной кислоте.

Самый распространенный метод весового определения вольфрама основан на выделении вольфрамовой кислоты (H_2WO_4) из ее солей при обработке их минеральными кислотами. Соли вольфрамовой кислоты при взаимодействии с минеральными кислотами разлагаются с образованием нерастворимого водного окисла вольфрама (кислый гидролиз).

В результате кислотного разложения вольфрам отделяется от марганца, железа, кальция, свинца. Уменьшению растворимости трехоксида вольфрама, при кислотном разложении, как указывают Ю. А. Черников и В. Г. Горюшина (1946), способствует введение окислителя. В качестве окислителя при анализе руд применяется азотная кислота.

Резкое уменьшение растворимости вольфрамовой кислоты может быть достигнуто полным удалением соляной кислоты посредством неоднократного выпаривания с азотной кислотой (Попов, 1947).

В литературе недостаточно уделено внимания способам разложения вольфрамитов. Рекомендованное Гиллебрандом и Ленделем (1935, стр. 589), а также и другими авторами разложение вольфрамитов смесью концентрированных соляной и азотной кислот в ряде случаев не дает полноты. Остающийся нерастворимый остаток всегда содержит вольфрам, и его приходится дополнительно определять, применяя сплавление с содой, что нежелательно, так как щелочные металлы, во-первых, препятствуют полному осаждению вольфрамовой кислоты и, во-вторых, осложняют и значительно удлиняют анализ. При таком способе разложения вольфрамовая кислота пристаёт к стенкам стакана (въедается в стекло), что влечет за собой потери вольфрама.

Как показала наша практика, разложение минерала следует вести сначала в слабой соляной кислоте (1 : 1) на водяной бане, а затем вводить азотную кислоту и выпаривать до удаления соляной кислоты. При таком способе вольфрамовая кислота не пристаёт к стенкам стакана, а разложение пробы значительно полнее. Необходимо также отметить, что степень измельчения пробы имеет при этом существенное значение.

В фильтрате после выделения вольфрамовой кислоты определяют железо, марганец, кальций.

СОКРАЩЕННЫЙ АНАЛИЗ ГЮБНЕРИТА, ФЕРБЕРИТА И ВОЛЬФРАМИТА

Определение вольфрама

Навеску в 0,5 г очень тонко измельченного минерала помещают в стакан объемом 200—250 мл совместно с 50—60 мл соляной кислоты (1 : 1). Стакан накрывают часовым стеклом и ставят для разложения пробы на кипящую водяную баню. Когда объем жидкости в стакане дойдет до 15—20 мл, приливают 10—15 мл азотной кислоты (уд. вес 1,4), тщательно размешивают стеклянной палочкой, накрывают часовым стеклом и на электроплитке кипятят 5 минут. Окончательное выпаривание производят в открытом стакане на водяной бане. Сухой остаток, для удаления хлор-иона, обрабатывают еще 2—3 раза азотной кислотой на водяной бане с последующим выпариванием его досуха. Осадок желто-канареечного цвета, содержащий вольфрамовую кислоту и кремнезем, остающийся на дне стакана, смачивают 10 мл азотной кислоты. К полученному приливают горячую воду до объема 60—70 мл, прибавляют немного мацерированной бумаги, нагревают до кипения и фильтруют через плотный фильтр (синяя лента). Промывают осадок на фильтре 7—10 раз горячей водой, подкисленной несколькими каплями азотной кислоты. Фильтрат сохраняют для опреде-

ления железа и марганца (см. ниже). Промытый осадок вместе с фильтром помещают в стакан, в котором производилось осаждение, и обрабатывают 20—25 мл 10 % раствора аммиака, прибавив 2—3 капли перекиси водорода для отделения марганца; затем нагревают почти до кипения (фильтр при этом следует измельчить) и фильтруют через менее плотный фильтр (белая лента), собирая фильтрат во взвешенную платиновую чашку.

Для большей уверенности фильтр с оставшимся небольшим количеством вольфрамовой кислоты вторично обрабатывают в том же самом стакане 5—10 мл 10 % раствора аммиака при нагревании. Остаток отфильтровывают вновь через фильтр (белая лента) и фильтрат присоединяют к ранее полученному раствору вольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, находящемуся в платиновой чашке. Раствор выпаривают на водяной бане досуха, затем прокалывают на горелке Текло и, наконец, в муфеле, при температуре темнокрасного каления 700—750°. Прокаливание при более высокой температуре не рекомендуется, так как трехокись вольфрама становится летучей. Платиновую чашку с осадком трехокиси вольфрама охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Для получения уверенности в постоянстве веса прокалывание осадка трехокиси вольфрама повторяют. Вычисление содержания WO_3 производят по формуле:

$$\text{вес. \% } \text{WO}_3 = \frac{(a-b)}{n} \cdot 100,$$

где a — вес чашки с трехокисью вольфрама; b — вес чашки; n — навеска, в г.

В случае большого нерастворимого остатка, после обработки NH_4OH , что часто наблюдается при недостаточно тонком измельчении пробы, фильтр с нерастворимым остатком озоляют, прокалывают и сплавляют с содой. Сплав растворяют в соляной кислоте и трехокись вольфрама определяют, как указано выше.

В особо точных анализах исследуют и небольшой нерастворимый остаток, величина которого меньше одного процента. Вольфрам в этом случае определяют колориметрическим методом. Для этого нерастворимый остаток высушивают на воронке в термостате, сжигают в фарфоровом или платиновом тигле, переводят в железный или никелевый тигель и сплавляют с 2,5 г едкой щелочи (NaOH или KOH). Щелочной сплав растворяют в воде и переводят в мерную колбу на 100 мл. Полученный раствор является исходным при колориметрическом определении вольфрама.

Колориметрический метод определения основан на образовании окрашенного комплексного соединения пентавалентного вольфрама с роданидами. Отбирают аликвотную часть раствора из колбы и помещают в другую колбу емкостью 100 мл, подкисляют соляной кислотой до кислой реакции, затем прибавляют избыток — 35 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19), 2,5 мл 25 % раствора роданистого аммония, 25 % раствор свежеприготовленного хлористого олова до метки и тщательно перемешивают. При наличии вольфрама, раствор в колбе окрашивается в желто-зеленый цвет. Одновременно готовят типовой раствор. Колориметрируют спустя 50—55 минут. Содержание вольфрама вычисляют по формуле:

$$\text{вес. \% } W = \frac{H \cdot T \cdot C}{h \cdot n} \cdot 100,$$

где H — высота столба стандартного раствора; C — число миллилитров стандартного раствора; T — титр стандартного раствора; h — высота исследуемого раствора; n — навеска, в г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА

Азотнокислый фильтрат после отделения вольфрамовой кислоты выпаривают с 20 мл серной кислоты (1 : 1) на электроплитке до густых паров серного ангидрида. Для разрушения образующейся нитрозилсерной кислоты, выпаривание до паров серного ангидрида повторяют еще 1—2 раза, смывая каждый раз часовое стекло и стенки стакана небольшими порциями холодной воды. По охлаждении, содержимое стакана разбавляют водой и нагревают до растворения солей. Охлажденный до комнатной температуры раствор переводят в мерную колбу и доводят до метки водой. В одной аликвотной части раствора определяют железо, в другой марганец.

О п р е д е л е н и е ж е л е з а. Сернокислый раствор пропускают через висмутный редуктор. Редуктор представляет собой стеклянную цилиндрическую трубку длиной 25—30 см с внутренним диаметром 18—20 мм. Верхний конец трубки шарообразно расширен и вмещает 75 мл раствора. Нижний конец трубки имеет стеклянный кран и оканчивается стеклянной трубкой длиной около 20 см с внутренним диаметром 5 мм. В нижней части трубки редуктора помещается плотно прилегающая к ней стеклянная палочка длиной 1 см, поверх которой укладывается плотный слой стеклянной ваты. На него помещают металлический висмут в виде зерен диаметром 1—1,5 мм, слоем 20—25 см. Заполнение редуктора висмутом производится так: сначала редуктор наполняют дистиллированной водой, затем в него вносят постепенно металлический висмут, следя за тем, чтобы внутри колонки не образовалось пузырьков воздуха, после чего его промывают, пропуская через редуктор 300 мл дистиллированной воды. Затем регулируют скорость вытекания жидкости так, чтобы оно происходило со скоростью 10 мл в минуту. Подготовив редуктор к употреблению, его присоединяют при помощи резиновой пробки с двумя отверстиями к приемнику (колбе Бунзена) емкостью 400—500 мл. Бездействующий редуктор должен быть всегда наполненным дистиллированной водой.

Соединив редуктор с приемником, в колбу пускают ток CO_2 для вытеснения из нее воздуха и затем приступают к пропусканию через редуктор исследуемого раствора по каплям со скоростью 10 мл в минуту, следя за тем, чтобы уровень раствора в редукторе все время находился несколько выше висмутовой колонки. Проникновение воздуха в колонку редуктора не желательно, так как может привести к занижению результатов. Окончив пропускание исследуемого раствора через редуктор споласкивают стакан, в котором находился раствор, 2—3 порциями по 10—15 мл 5% серной кислоты, причем каждую из них пропускают через редуктор в отдельности. Наконец, редуктор промывают два раза дистиллированной водой. Прибор разъединяют, и железо, восстановленное до двухвалентного, титруют в приемнике 0,1N раствором перманганата калия до слаборозового окрашивания.

Содержание железа в вольфрамитах представляется в виде FeO :

$$\text{вес. \% FeO} = \frac{M \cdot T}{n} \cdot 100,$$

где M — число миллилитров раствора перманганата калия, пошедшее на титрование; T — титр раствора перманганата калия по FeO ; n — навеска, в г.

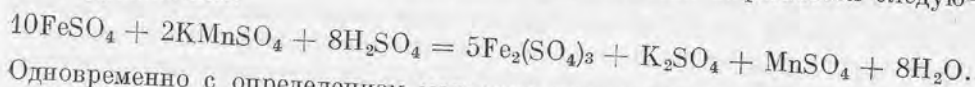
О п р е д е л е н и е MnO . В коническую колбу емкостью 1—2 л наливают 400—600 мл (в зависимости от количества марганца) 5% раствора серной кислоты; на каждые 100 мл раствора добавляют по 5 мл ортофос-

форной кислоты и 5 мл 2% раствора азотнокислого серебра, после чего прибавляют 2—3 г надсернистого аммония, тщательно перемешивают и нагревают до 40—50°. Затем вливают в колбу исследуемый раствор, сильно взбалтывают и оставляют стоять (лучше всего на ночь) при комнатной температуре.

Окисление марганца до марганцевой кислоты на холоду имеет то преимущество, что в процессе окисления не выпадает перекись марганца. Избыток надсернистого аммония разрушают кипячением раствора на электроплитке до исчезновения пузырьков.

К охлажденному до комнатной температуры раствору прибавляют из бюретки при осторожном взбалтывании соль Мора (приблизительно 0,1N раствор) до исчезновения окраски от перманганата и сверх того еще небольшой избыток ее (5 мл). Избыток соли Мора оттитровывают 0,1N раствором перманганата калия до слабо-розового окрашивания.

Реакция восстановления марганцевой кислоты сульфатом закиси железа и окисления избытка его перманганатом калия выражается следующим уравнением:



Одновременно с определением марганца проводят холостой опыт.

Содержание марганца (MnO) вычисляется по формуле:

$$\text{вес. \% MnO} = \frac{(V - V_1) \cdot T}{n} \cdot 100,$$

где V — количество миллилитров раствора перманганата калия, пошедшее на титрование холостого опыта (соль Мора); V_1 — количество миллилитров раствора перманганата калия, пошедшее на титрование избытка соли Мора; T — титр перманганата калия, выраженный в MnO; n — навеска, в г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В чистых гюбнеритах содержание железа небольшое — десятые доли процента, в связи с этим выделение его производят пиридином, а определение ведут колориметрическим методом.

Рекомендуемый в литературе метод определения железа в присутствии сульфосалициловой кислоты при большом содержании марганца мало пригоден. Марганец, если его много, дает в этих условиях окраску. Ниже приводится метод колориметрического определения железа в присутствии большого количества марганца.

Раствор после отделения вольфрамовой кислоты нейтрализуют аммиаком по метиловому красному, прибавляют 2—3 капли соляной кислоты, нагревают до 70—80° и затем прибавляют по каплям при помешивании 20% раствор пиридина до нейтральной реакции и 10—15 мл избытка его. Ставят на горячую водяную баню для коагуляции осадка, фильтруют через рыхлый фильтр (красная лента). Осадок промывают горячим 2% раствором азотнокислого аммония, содержащим несколько капель пиридина. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озольют, слегка прокалывают и сплавляют с небольшим количеством пирокислого калия. Сплав растворяют в теплой воде, подкисляют несколькими каплями соляной или серной кислоты, в зависимости от содержания железа, переводят в мерную колбу на 100—250 мл. Приливают 15 мл 20% раствора сульфосалициловой кислоты, затем по каплям аммиак до неусиливающейся желтой ок-

раски (избыток аммиака не вреден) доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и колориметрируют.

Стандартный раствор железа готовится так: в мерную колбу отмеривают пипеткой стандартный раствор железа; концентрация стандартного раствора 0,01 мг в 1/мл. Приливают то же количество сульфосалициловой кислоты, аммиак до стабильной окраски и доводят дистиллированной водой до метки.

Этот метод основан на реакции образования комплексного соединения трехвалентного железа с сульфосалициловой кислотой, которое в щелочной среде обладает интенсивной желтой окраской.

При пользовании колориметром вычисления производят по формуле (при условии равных объемов колб исследуемого и стандартного растворов):

$$\text{вес. \% FeO} = \frac{a \cdot H \cdot C}{h \cdot n} \cdot 100,$$

где a — содержание FeO в 1 мл стандартного раствора; H — высота столба стандартного раствора; C — количество миллилитров стандартного раствора; h — высота столба исследуемого раствора; n — навеска, в г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА И КАЛЬЦИЯ

Определение железа и марганца. Раствор после выделения вольфрамовой кислоты нейтрализуют аммиаком. В нейтральный раствор прибавляют 2 капли соляной кислоты, 3—5 г хлористого аммония и 2—3 г надсернистого аммония, затем прибавляют аммиака до сильного запаха и кипятят 15—20 минут. Во время кипячения нужно следить за тем, чтобы раствор все время оставался щелочным (запах аммиака). В осадке железо и марганец, в фильтрате кальций. Осадок отфильтровывают через фильтр (красная лента), промывают 2% раствором азотнокислого аммония, содержащим несколько капель аммиака. Для пересаживания осадка его растворяют в соляной кислоте с перекисью водорода и повторяют осаждение железа и марганца по предыдущему. Осадок гидроксидом марганца и железа озоляют в фарфоровом или платиновом тигле, сплавляют с пироксернистым калием, сплав растворяют в 5% серной кислоте и переводят в мерную колбу. Определение железа и марганца производят, как указано выше, из аликвотных частей раствора.

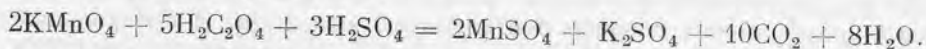
Определение кальция. Фильтрат, полученный после отделения железа и марганца осаждением аммиаком с надсернистым аммонием, подкисляют соляной кислотой до кислой реакции (проба на лакмус), выпаривают до объема 150—200 мл, прибавляют 30—50 мл (в зависимости от содержания кальция) 4% раствора щавелевокислого аммония, нагревают почти до кипения и осаждают щавелевокислый кальций прибавлением по каплям аммиака до слабого запаха. Раствор оставляют стоять 3—4 часа (при малом содержании кальция — дольше), следя за тем, чтобы сохранялся запах аммиака, так как присутствующий в растворе надсернистый аммоний разлагается с образованием свободной серной кислоты; вследствие этого возможен переход щавелевокислого кальция в раствор, в случае если образовавшаяся серная кислота не будет нейтрализована аммиаком. Кроме того, в кислой среде ион щавелевой кислоты окисляется персульфатом аммония.

После указанного времени стояния раствор фильтруют через плотный фильтр (синяя лента), промывают 2—3 раза холодной дистиллированной водой и пересаживают. Для этого фильтр с осадком помещают в стакан,

в котором производилось осаждение, и расстилают его на внутренней стенке стакана; осадок смывают с фильтра сначала струей горячей воды, затем фильтр обкапывают (из капельницы) соляной кислотой и тщательно промывают его горячей водой. Полученный солянокислый раствор выпаривают до объема 100—150 мл, прибавляют 3—5 мл раствора щавелевокислого аммония и вновь осаждают кальций, как указано выше.

Осадок отфильтровывают и промывают холодной дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ион. При малом содержании кальция осадок с фильтром озоляют во взвешенном платиновом тигле, прокалывают на сильном пламени до постоянного веса и взвешивают в виде окиси кальция. При больших количествах кальция определение заканчивают объемным методом.

Объемный метод определения CaO. Фильтр с осадком расстилают на внутренней стенке станка, в котором производилось осаждение, осадок с фильтра смывают сначала струей горячей воды, затем 30 мл серной кислоты (1 : 2), раствор нагревают до 70—80° и титруют 0,05—0,1N раствором перманганата калия, при осторожном взбалтывании, до появления исчезающей слабозеленой окраски; затем опускают фильтр в раствор и если он обесцветится, его дотитровывают. Окраска должна сохраняться в течение полминуты. При титровании раствором перманганата калия щавелевая кислота в присутствии серной кислоты распадается на CO₂ и H₂O по уравнению:



Содержание окиси кальция вычисляется по формуле:

$$\text{вес. \% CaO} = \frac{M \cdot T}{n} \cdot 100,$$

где M — количество миллилитров перманганата калия, пошедших на титрование; T — титр раствора перманганата калия, выраженный в окиси кальция; n — навеска, в г.

Определение SiO₂

Содержание кремнезема в вольфраматах колеблется от 0,2 до 0,4%, поэтому определение кремнекислоты часто заменяют определением нерастворимого остатка; в том случае, когда содержание кремнекислоты значительно, поступают так: нерастворимый остаток, полученный после отделения вольфрамовой кислоты обработкой аммиаком, сжигают и прокалывают в платиновом тигле при температуре 700—750°, чтобы избежать потери триоксида вольфрама (вольфрам, как правило, всегда загрязняет осадок кремнекислоты). Доведенный прокаливанием до постоянного веса, остаток обрабатывают плавиковой и азотной кислотами, смачивают несколькими каплями азотной кислоты и выпаривают досуха. Выпаривание с азотной кислотой повторяют еще 1—2 раза, затем остаток прокалывают при температуре 700—750° и взвешивают. Содержание кремнекислоты вычисляют по разности взвешиваний:

$$\text{вес. \% SiO}_2 = \frac{(a-b)}{n} \cdot 100,$$

где a — вес тигля с прокаленной кремнекислотой, до обработки плавиковой и азотной кислотами; b — вес тигля с прокаленным остатком после обработки плавиковой и азотной кислотами; n — навеска, в г.

При значительном содержании кремнекислоты последняя частично может загрязнить осадок трехокси вольфрама; в этом случае осадок, находящийся в платиновой чашке, смачивают дистиллированной водой, прибавляют 1—2 мл плавиковой кислоты, 2—3 капли серной кислоты и выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают при температуре не выше 700—750° и взвешивают. Полученную разность в весе прибавляют к весовому количеству кремнекислоты.

ВЫВОДЫ

Для быстрого и точного анализа вольфрамитов необходимо соблюдать следующие условия:

- 1) минерал должен быть очень тонко измельчен, до 250 меш.
- 2) разложение минерала нужно вести на водяной бане соляной кислотой (1 : 1) в стакане, закрытом часовым стеклом;
- 3) конечное выделение вольфрамовой кислоты можно вести в отсутствие органических реактивов, из азотнокислого раствора при полном удалении соляной кислоты;
- 4) анализ шешитов (CaWO_4) производится по указанной выше методике.

ЛИТЕРАТУРА

- Гиллебранд В. и Лендель Г. Практическое руководство по неорганическому анализу. ОНТИ, М., 1935.
- Дымов А. М. Технический анализ руд и металлов. Металлургиздат, 1949.
- Платунов Б. А. и Гусева М. Н. О применении желатины для весового определения вольфрама. Уч. зап. Лен. гос. унив., № 155, сер. хим. наук, вып. 11, 1952.
- Попов М. А. К вопросу количественного выделения вольфрама в азотнокислой среде без добавления алкалоида. Журн. зав. лабор., т. 13, № 3, 1947.
- Тананаев Н. А. и Лоцманова М. Н. Определение вольфрама в стали при помощи желатины. Журн. аналит. химии, т. 1, вып. 3, 1946.
- Терехина В. А. Бюлл. ВИС, 5, 25, 1943.
- Чернихов Ю. А. и Горюшина В. Г. Современное состояние аналитической химии вольфрама. Журн. зав. лабор., т. 12, № 6, 1946.
- Weiss L. u. Sieger H. Die Fällung der Kieselsäure durch Gelatine. Zeit. analyt. Chem., 119, Н. 7—8, 1940.