

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Т. Галфаян

Применение электролитических методов восстановления
в аналитической химии

С о о б щ е н и е VIII.

Качественная реакция на вольфрам

Некоторые качественные реакции на вольфрам основаны на его свойстве восстанавливаться в кислом растворе до соединений низшей валентности.

На практике для этой цели применяются металлический цинк, металлическое или двухлористое олово при нагревании и т. д. [1]. Основываясь на предыдущих наших работах по электровосстановлению [2], мы пришли к заключению, что для качественной реакции на вольфрам, т. е. для его восстановления, вместо упомянутых восстановителей можно с успехом применить электрический ток. Последний восстановит вольфрам до окрашенного в синий цвет пятивалентного его соединения. Это обстоятельство наводило нас на мысль разработать новый метод качественного открытия вольфрама, который по сравнению с другими реакциями на вольфрам имеет ряд преимуществ.

Для предварительных опытов был применен слабopодкисленный серной кислотой раствор вольфрамата аммония. В сильно кислых растворах вольфрамовая кислота немедленно осаждается. Поэтому в таких случаях добавлялась винная кислота, присутствие которой устраняло образование осадка вследствие реакции комплексообразования, причем добавляемая винная кислота не влияла на процесс электровосстановления вольфрама.

Известно, что вольфрам электрическим током в кислых растворах на катоде не осаждается [3]. Кроме того, в описанных условиях вольфрам невозможно восстановить до более низкой степени его окисления. Но если анолит отделить от католита какой-либо перегородкой и электролиз вести в атмосфере индифферентного газа, то тогда раствор окрасится в темно-синий цвет.

Для качественного открытия вольфрама в качестве католита служил раствор вольфрамата аммония в 2—5%-ой серной кислоте, в качестве же анолита—серная кислота той же концентрации. Для

отделения католита от анолита в качестве перегородки применялась тонкая коллодиевая пленка. В качестве электрода применялась платиновая проволока или спираль. Учитывая непостоянство растворов пентавалентного вольфрама, т. е. его способность быстро окисляться на воздухе, опыты по восстановлению мы вели в атмосфере индифферентного газа.

Применяемый для опыта редуктор имел очень простое устройство. Стеклообразная трубка диаметром в 0,5–1 см и длиной в 8–10 см была покрыта с одного конца свежеприготовленной коллодиевой пленкой. В эту трубку помещались 1–2 мл исследуемого на вольфрам раствора (католит), куда погружался катод. 2–5%-ая серная кислота (анолит) наливалась в маленький стакан, куда затем опускались анод и вышеописанная трубка со всем содержимым, служащая катодом. После присоединения катода и анода к соответствующим полюсам аккумулятора напряжение в цепи поддерживалось в пределах 4–6 вольт. В продолжение опыта через католит пропускалась из аппарата Киппа углекислота. Было замечено, что через 3–4 минуты, вследствие восстановления вольфрама, католит окрашивается в синий цвет. Поддерживая концентрацию серной кислоты в католите постоянной, мы постепенно снижали концентрацию вольфрама в исследуемом растворе и установили, что описанным методом возможно еще открыть до 0,01 мг вольфрама в 2–3 мл исследуемого раствора.

Известно, что на платиновом катоде, в вышеприведенных условиях восстановления вольфрама, восстанавливаются и другие металлы, имеющие низшие степени окисления. Поэтому в присутствии этих металлов качественная реакция на вольфрам несколько затрудняется. Тем не менее, на основании теоретических рассуждений [4], можно было бы ожидать, что соответственно их нормальным потенциалам, восстановление упомянутых ионов будет протекать в следующем порядке: первым восстановится ванадий, затем молибден и, наконец, вольфрам. Опыт вполне подтвердил это.

В отличие от ванадия и молибдена, при электровосстановлении раствора, содержащего только вольфрам, добавление по каплям раствора медного купороса устраняет синюю окраску вольфрама вследствие окисления его медью. Точно такое же воздействие имеет на вольфрам фосфорная кислота. Последнее обстоятельство делает возможным открытие вольфрама в присутствии ванадия и молибдена. Достоинством и то обстоятельство, что кроме присутствия вышеупомянутых металлов этим способом, одновременно с вольфрамом, возможно открытие марганца. Для этого исследуемый раствор применяют и в качестве католита, и в качестве анолита. При пропускании тока католит окрасится в синий цвет, а анолит в фиолетово-красный, вследствие образования иона MnO_4 .

В ы в о д ы

1. Разработан метод качественного открытия вольфрама путем его электровосстановления. Этим методом определение вольфрама можно производить в присутствии молибдена и ванадия.

2. Пользуясь одновременно процессами электровосстановления и электроокисления, можно в испытуемом растворе определить одновременно вольфрам и марганец.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. П. Тредвелл, В. Т. Голд—Качественный анализ. Госхимиздат, 1946.
 2. Г. Т. Галфаян—Изв. АН Арм. ССР (физ.-мат. естеств. и тех. науки), т. 1, № 3, 221, 1948; т. II, № 3, 199, 1949.
 3. А. Фишер и А. Шлейхер—Электроанализ. Ленхимсектор, 1931.
 4. Ю. Ю. Лурье—Расчетные и справочные таблицы для химиков. Москва, 1947.

Գ. Տ. Գալճայան

ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻԿ ՄԵԹՈՂԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ԱՆԱԼԻՏԻԿ ՔԻՄԻԱՅՈՒՄ

Հ Ա Ղ Ո Ր Գ Ո Ւ Մ 8-ՐԴ

ՎՈՂՖՐԱՄԻ ՈՐՈԿԱԿԱՆ ՀԱՅՏՆՍԸՔԵՐՈՒՄԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Վոլֆրամի որակական հայտնաբերումներից մի մասը հիմնված է թթու միջավայրից նրա սեղուցման հետևանքով դուրսացած ցածր վալենտականություն միացություն առաջացնելու հատկության վրա: Պրակտիկայում այս նպատակի համար որպես սեղուցիչներ կիրառվում են անագի դիքլորիդը, մեազական ցինկը և այլն:

Հիմնվելով էլեկտրոսեղուցման մեր նախորդ աշխատանքների վրա, մենք դանում ենք, որ վոլֆրամի որակական որոշման համար, որպես նախնական սեղուցման միջոց, կարող է հաջողությամբ կիրառվել նաև էլեկտրական հոսանքը, որի աղդեցությամբ վոլֆրամը ցածր վալենտականություն միացություններ դուրսացնելու պատճառով լուծույթը ներկում է ուժեղ կապույտ գույնով: Այս հանգամանքը ստիպեց մեզ մշակել և հանձնարարել վոլֆրամի որակական հայտնաբերման նոր՝ էլեկտրոսեղուցման եղանակ, որը գոյություն ունեցող որոշումների հանդեպ ունի մի շարք առավելություններ:

Հայտնի է, որ էլեկտրական հոսանքը թթվային լուծույթներից վոլֆրամը չի նստեցնում կաթոդի վրա և ոչ էլ այդ պայմաններում այն կարող է սեղուցվել ավելի ցածր վալենտականություն. բայց եթե կաթոլիտը բաժանվի անուլիտից մի որևէ միջնապատով և էլեկտրոլիզը կատարվի ին-

դիֆերենս գաղի միջոցառում, ապա այս պայմաններում վոլֆրամը ցածրը վալենտականության սեղանի վրա պատճառով կաթոլիտը ներկում է ուժեղ կապույտ գույնով:

Վոլֆրամի որակական հայտնաբերման համար որպես կաթոլիտ կարող է ծառայել վոլֆրամի ծծմբաթթվական (2—5 ասկոտանոց) լուծույթը, որպես անոլիտ՝ նույն կոնցենտրացիայի ծծմբական թթուն. կաթոլիտն անոլիտից բաժանելու համար որպես միջնապատ գործադրվել է կոլոդիումից պատրաստված նուրբ շերտ, որպես էլեկտրոդ՝ պլատինե լար կամ զսպանակ:

Ծծմբական թթվի կոնցենտրացիան կաթոլիտում և անոլիտում միշտ պահելով հաստատուն, մենք աստիճանաբար պոկտակցրել ենք վոլֆրամի կոնցենտրացիան, որով պարզվել է, որ այս եղանակով հնարավոր է զեռես հայտնաբերել նրա 0,01 մգ քանակն ուսումնասիրելիք լուծույթում:

Ուշադրության արժանի է նաև այն հանգամանքը, որ վոլֆրամը կարելի է որոշել նաև վանադիումի և մոլիբդենի առկայության դեպքում: Այս եղանակով վոլֆրամի հետ միասին կարող է հեշտությամբ որոշվել նաև մանգանը՝ նրանց համատեղ առկայության դեպքում: Դրա համար հարկավոր է վոլֆրամ և մանգան պարունակող ուսումնասիրելիք ծծմբաթթվական լուծույթից վերցնել որպես կաթոլիտ և որպես անոլիտ ու բաց թողնել նրանց միջով մի քանի բոպեով 4—6 վալա հասանք, որով կաթոլիտում վոլֆրամի սեղանիցման հետևանքով հանդես է գալիս կապույտ գունավորում, իսկ մանգանը մինչև պերմանգանատ օքսիդանալու հետևանքով անոլիտը ներկում է կարմիր գույնով: