





LEGAL NOTICE

This publication is issued by the Nuclear Research Centre - Negev, Israel Atomic Energy Commission. Neither the Nuclear Research Centre - Negev, nor its contractors, nor any person acting on their behalf or on behalf of the Israel Atomic Energy Commission

make any warranty or representation, express or implied, with respect to the accuracy, completeness, or usefulness of the information contained in this publication, or that the use of any information, apparatus, method or process disclosed in this publication will not infringe upon privately owned rights, or

assume any liability with respect to the use of, or for damages resulting from the use of any information, apparatus, method or process disclosed in this publication.

Mention of commercial products, their manufacturers, or their suppliers in this publication does not imply or connote approval or disapproval of the products by the Nuclear Research Centre - Negev or by the Israel Atomic Energy Commission.

הודעה משפטית

פרסום זה מבטא לאור עליוז הקריה למחקר גרעיני - נגב הוועדה לאנרגיה אטומית של ישראל. הקריה למחקר גרעיני - נגב והפעלים מסעמה או בשמה, או מטעם הוועדה לאנרגיה אטומית של ישראל או בשמה

אינם אחראים או ערבים, אחריות או ערבות כלשהי, במפורש או שלא במפורש, לזיוק, לשלמות ולשיד משותף של המידע הכלול בפרסום זה או לכך שהשימוש בכל מידע, מכשיר, שיטה או תהליך הודון בפרסום זה לא ייגע בזכויות פרטיות של אחרים.

ואינם מקבלים על עצמם כל התחייבות בין חי שימוש או נזקי השימוש בכל מידע, מכשיר, שיטה או תהליך הודון בפרסום זה.

הזיון של מוגרים מסחריים, של יצרניהם או של ספקיהם בפרסום זה אין משמעו אישור המוצגים עליוז הקריה למחקר גרעיני - נגב או עליוז הוועדה לאנרגיה אטומית של ישראל.

This publication and more information about its subject matter may be obtained at the following address:

Scientific and Technical Information Department
Nuclear Research Centre - Negev
P. O. Box 9007,
84 190 Beer-Sheva, ISRAEL.

ניתן לחשוף את הפרטים הזה וכן מידע נוסף בנושא הפרסום עליוז מנייה לכתובת:

יחידת המידע
הקריה למחקר גרעיני - נגב (קמ"מ)
יב"י 9007,
באר שבע 84 190

קביעה פוטנציומטרית של תכולת הטונגסטן
בנתכי טנטלום-טונגסטן בעזרת כרום (II)

ז' גברא, ש' רונן, ר' לוי

אייר חש"ז - מאי 1977

(English title and abstract included)

תקציר

פוחה שיטה לקביעה פוטנציומטרית של תכולת הטונגסטן בנתכי טנטלום-טונגסטן הירכבים שונים. המסת הנתכים נעשית בתנאים המאפשרים קביעת תכולת הטונגסטן בעזרת כרום (II). חומצה זרחתית נבחרה כקומפלקסנט מתאים למניעת שיקוע של תרכובות טונגסטן וטנטלום. השימוש בכרום (II) מצריך מערכת סגורה לחמצן ולפיכך העבודה בוצעה בכלי אחסון וטיטור מתאימים.

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF THE TUNGSTEN CONTENT OF TANTALUM-TUNGSTEN
ALLOYS WITH CHROMIUM (II)

Zamir GAVRA, Sasson RONEN, and Reuben LEVIN

May 1977

ABSTRACT

A method was developed for the potentiometric determination of the tungsten content of tantalum-tungsten alloys of different compositions. These were dissolved under conditions that enabled the tungsten content to be determined with chromium (II). Phosphoric acid was selected as a suitable complexing agent for the prevention of the precipitation of tungsten and tantalum compounds. The use of chromium (II) required an oxygen-tight system and therefore the work was carried out in suitable vessels for storage and titration.

1 מבוא

נתכי טנטלום-טונגסטן ($Ta = 10 \text{ w/o W}$) משמשים כעטיפות למקורות חום גרעיניים לקובצי לב, כמרכיביו לתנורים המשמשים בטמפרטורות גבוהות של 3000°C , ובתעשייה הכימית בכלל. הרכב מטלורגי זה מעורר בעיות בהמסת הנתכים, והפרעות בקביעת יסוד אחד בנוכחות האחר, בעבודה זו מוצעת שיטת המסה מהירה ויעילה להרכב זה, וקביעה פוטנציומטרית תוך שימוש ב-Cr(II), המבטלת את הפרעת הטנטלום בקביעת תכולת הטונגסטן.

בספרות מוזכרת שיטת גרבימטריות, טיטרומטריות⁽¹⁾ וספקטרופוטומטריות⁽²⁾ לקביעת תכולת טונגסטן. מס'ר העבודות הדנות במערכת טנטלום-טונגסטן מצומצם ביותר, בעבודות אלה מפרידים את הניגים על-ידי שיקוע, מיצוי⁽³⁾ או בעזרת מחליפי יונים⁽⁴⁾, תהליכים המקטינים את זיקוק השיטה ומאריכים את זמן הביצוע. השימוש ב-Cr(II), שהוא מחזר חזק ביותר, תופס נקום נכבד בקביעות טיטרומטריות של יסודות רבים⁽⁵⁾. בעבודתם של Barakat ו-El-Shamy⁽⁶⁾ מצוינת דרך לקביעת תכולת טונגסטן בעזרת Cr(II). הקביעה מתבצעת בסביבו חומצית של HCl (ריכוז של 6M לפחות) ובנוכחות חומצות יוצרות-קומפלקס כמו: חומצה אוסלית או חומצה טרטריה, הביצוע בעבודה הנ"ל מסורבל, יש לעבוד עם תמיסות טריות לגלל תופעת זיקון (aging) של התמיסות הגורמת ליצירת משקעים. כמו כן, אין בעבודה המוזכרת פרטים על דרך המסת הטונגסטן, ולא נבדקה השפעת נוכחות טנטלום על הקביעה,

בעבודתנו ניסינו למצוא פתרון למספר בעיות:

- (א) אפשרות יהמיס טונגסטן, או נתך טונגסטן-טנטלום בתנאי חומציות דומים לתנאים השוררים בזמן הקביעה הפוטנציומטרית.
- (ב) תנאי המסה כאלה שימנעו תופעת זיקון והופעת משקעים של תרכובות טונגסטן ו/או טנטלום, השיטות המקובלות בספרות: להמסת טונגסטן נעזרות בתערובת החומצות HF ו-HNO₃.

החומצה HF תוקפת את הזכוכית באלקטרודה, ובוכחות NO_3^- מפריעה בעבודה עם Cr(II) . גם בעבודה זו ההמסה נעשית על-ידי תערובת החימצות HNO_3 ו-HF, אך לאחר ההמסה מוסיפים חומצה זרחתית ומאיזדים. טיפול זה מרחיק את החומצות המפריעות בעבודה (HNO_3 ו-HF). בשלב הבא, מוסיפים חומצה מלחית (HCl) מרוכזת, נצוין כי, לעיתים, עם הוספת HCl מתקבל משקע ג'לטני, של תרכובות טנטלום, העלול לגרום לתופעת קופרסיפיטציה. הוספת נפח קטן של HF ממיסה משקע זה, לעיתים לא נוצר משקע כזה, אך התמיסה נעשית עכורה. לעכירות זו אין השפעה על הקביעה הפוטנציומטרית,

2 פרק נסיוני

2.1 ציוד

לביצוע העבודה נדרש, בנוסף לציוד המעבדתי הרגיל, הציוד הבא:

(א) מערכת להכנה ואחסון של תמיסת Cr(II) שתואר להלן (סעיף 2,3),

(ב) מכשיר לטיטור אוטומטי. השתמשנו במכשיר TTT IC מתוצרת Radiometer,

(Titrigraph Type SBR 2) (וניתן להשתמש בכל מכשיר שווה-ערך) ובו סידור מיכני

לטיטור אוטומטי.

2.2 מגיבים

לביצוע הקביעות השתמשנו במגיבים הבאים:

(א) תמיסה מכויילת של $0.05\text{N K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

(ב) תמיסה מכויילת של $0.05\text{N } (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

(ג) תמיסה מכויילת של כרום (II).

כל החומרים הם בדרגת-ניקיון אנליטית,

2,3 תמיסה מכויילת של כרום (II)

2,3,1 הכנה

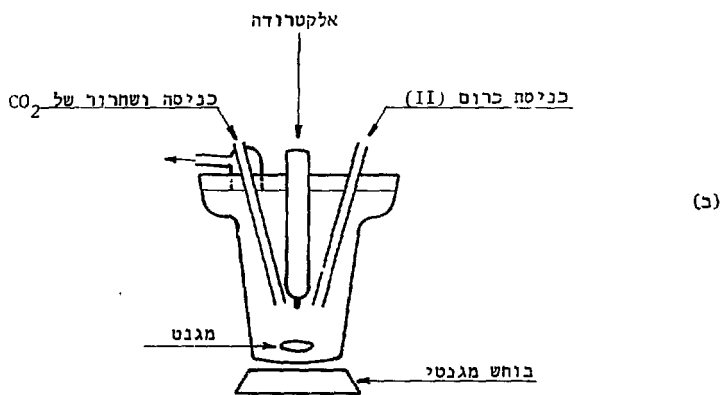
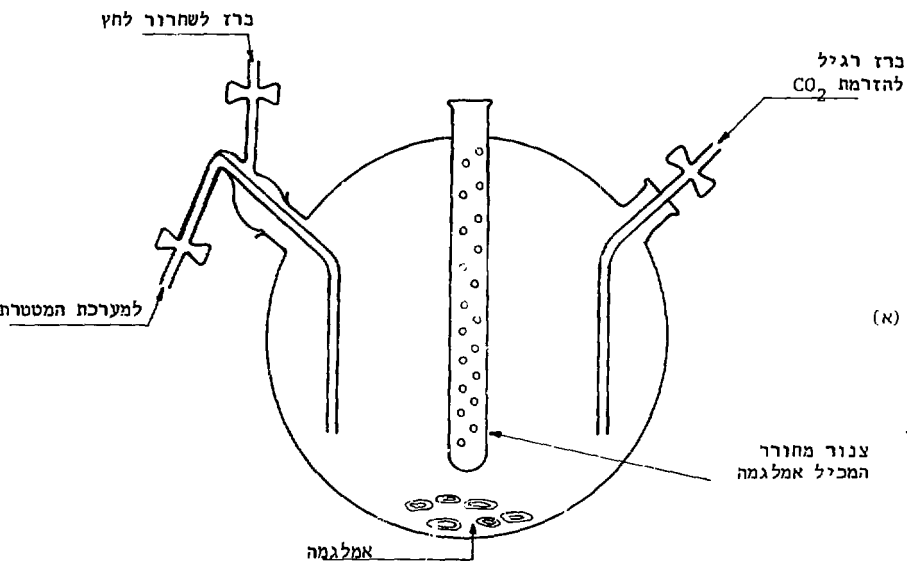
תמיסת כרום (II) מתחמצנת בנקל לכרום(III) על-ידי החמצן שבאוויר, עבורות רבות נכתבו על הכנת התמיסה, יציבותה, אחסונה וקביעת ריכוזה^(7,8), הכנת כרום(II) נעשית על-ידי חיזור כרום(III) בעזרת אמלגמת אבץ באווירה אינרטי (חנקן, ארגון או דו-תחמוצת הפחמן).

2,3,2 תאור כלי ההכנה והאחסון

הכלי להכנה ולאחסון של התמיסה המטטרת (ראה ציור 1) בנוי מאביק תלת-צווארי כנפח של 2 ליטר. על שני הפתחים הקיצוניים מורכבים ברזים. פתח אחד מצויד בברז רגיל שקצהו האחד מחורר בצינור טייגון לבלון דו-תחמוצת הפחמן (או גז אינרטי אחר), ודרך צינור זה מזרימים את הגז בזמן הכנת התמיסה. קצהו השני הארוך של הברז הזה, טוול בתמיסה עד לגובה של 1 ס"מ מעל קרקעית הכלי, הפתח השני מצויד בלטש בעל שני ברזים, קצה ברז אחד, הטבול עד לגובה 1 ס"מ מעל קרקעית הכלי, מחובר באמצעות צינור טייגון למערכת המטטרת, קצה-הברז השני מיועד לשחרור לחץ בבלי, והוא סגור תמיד, פרט לפרק הזמן בו מכינים את התמיסה, בפתח המרכזי של האביק מותאם צינור זכוכית בקוטר מתאיז הסגור כחתיית אן מנוקב בכל שטח פניו, בחורים בקוטר של 4 מ"מ, לתוך צינור זה מכנסת אמלגמת האבץ, החורים על דפנות הצינור מיועדים להגדלת שטח המגע של התמיסה עם האמלגמה, כדי להשיג חיזור אפקטיבי, ניתן להוסיף מעט אמלגמה לתוך האביק ובכך להבטיח מגע מכסימלי גם של חלק התמיסה בקרקעית שאינו בא במגע עם הצינור המחורר, ערבוב התמיסה על-ידי זרימת הגז והמגע עם האמלגמה, מבטיחים חיזור הומוגני של התמיסה תוך 12 שעות, הערה: עריף שכל חלקי הצנרת הבאים במגע עם כרום(II) יהיו עשויים מזכוכות,

2,3,3 תאור כלי הטיטרציה

הכלי שבו מתבצעת הטיטרציה בנוי גם הוא באופן המונע חדירת חמצן, הכלי מורכב משני חלקים מתוצרת Metrohm המתחברים בהתאמה, החלק התחתון הוא EA 875 - 20. החלק העליון עשוי זכוכית או פלסטיק קשיח, וסוגר בהתאמה על החלק התחתון, החלק העליון מצויד בשלשה פתחים:



ציור 1 תאור המערכת לשימוש בכרום (II).

(א) כלי ההכנה והאחסון; (ב) כלי הטיטרציה.

פתח אחד להכנסת אלקטרודת פלטינה משולבת (EA - 217 (combined) מתוצרת Metrohm. פתח שני לכניסת תמיסת כרום(II) המטטרט. פתח שלישי לבעבוע גז אינרטי המשמש להרחקת החמצן בזמן הכנת הדוגמה ובעת הטיטריציה, כמו כן יש ליאוג לשחרור הגז לאחר בעבוע בתמיסה. הכלי מונח על בוחש מגנטי, העכרת התמיסה המטטרט מכלי האחסון לכלי הטיטריציה נעשית אוטומטית על-ידי ממסר מיכני המורכב על ביורטה מטיפוס Piston Burette 274 מתוצרת Metrohm.

2.3.4 הכנת האמלגמה

ממיסים 4 גרם $HgCl_2$ ב-15 מ"ל HCl 6M בכיט של 50 מ"ל. בכוס של 250 מ"ל שוקלים 20 גרם אבק, בצורת גרגירים או גוללות, שוטפים אותם מספר פעמים במים מזוקקים, לאחר השטיפה מוסיפים 100 מ"ל מים מזוקקים. מקררים את הכלי באמבט של מים קרים, מוסיפים 5 מ"ל HCl מרוכזת, ומערבבים למשך חמש דקות. לאחר מכן מוסיפים את תמיסת ה- $HgCl_2$ ומערבבים במשך חמש דקות. שופכים את התמיסה, שוטפים את הגרגרים מספר פעמים במים מזוקקים והאמלגמה מוכנה לשימוש.

2.3.5 היזר תמיסת Cr(III)

שוקלים 13,5 גרם של המלח $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$, מעבירים לכיס בנפח של 1 ליטר, מוסיפים 150 מ"ל HCl מרוכזת, משלימים במים מזוקקים לנפח הקרוב לליטר. מעבירים את התמיסה הירוקה שנתקבלה לאביק התלת-צווארי המצוייד באמלגמה(מוזאני שאין הפרעות לבעבוע הגז). לאחר זרימת גז במשך 12 שעות מתקבלת תמיסת Cr(II) בריכוז של 0,05 בערך.

2.3.6 קביעת ריכוז תמיסת Cr(II)

באמור, תמיסת Cr(II) אינה יציבה וריכוזה משתנה עם הזמן, על כן יש לקבוע את מקדם התמיסה לפחות פעם אחת כיום עבורה, כיול התמיסה נעשה העזרת תמיסת Cr(VI) מכוילת. למנה מדודה של Cr(VI) מוסיפים מנה מרידה של Fe(II) שיהא עידף קטן של Fe(II) ביחס ל-Cr(VI). מחמיצים בעזרת H_2SO_4 1N, מבעבעים גז אינרטי במשך 15 דקות, ומטטרים פוטנציומטרית בעזרת Cr(II). חוזרים על הבדיקה הנ"ל בעזרת תמיסת Fe(II) כלבד, לקביעת תרומה השווה (blank) לצריכת Cr(II).

2.4 ביצוע הקביעה

שוקלים, מהנתך Ta-W, דגם המכיל 20 עד 100 מ"ג של טונגסטן לכוס טפולון בנפח של 100 מ"ל, מוסיפים 5 מ"ל H_3PO_4 מרוכזת, 10 מ"ל מים מזוקקים, 3 מ"ל HNO_3 מרוכזת, 3 מ"ל HF 40% ומחממים עד להמסה מלאה, במקרה של בעיות בהמסה ניתן להוסיף HF ו- HNO_3 . מאיזדים את התמיסה במשך שעה וחצי, לסילוק HNO_3 ו-HF, ומוסיפים 0,5 מ"ל HF 40%. מעבירים לבקבוק כיוול פלסטי, ומשלימים עד לקו הכיול ב- HCl מרוכזת, מעבירים נפח של 50 מ"ל HCl מרוכזת לכלי הטיטציה, ומכעבעים גז אינרטי במשך 15 דקות לסילוק החמצן. לאחר מכן, מוסיפים מנה מרודה של התמיסה הנבדקת שתכיל לפחות 15 מ"ג טונגסטן. ממשיכים כבעבוע הגז כל הזמן, מטטרים פוטנציומטרית, בעזרת תמיסת כרום (II).

3 דיון ומסקנות

מספר בעיות נתעוררו בהמסת הנתך Ta-W, בתנאים המאפשרים קביעה פוטנציומטרית של תכולת הטונגסטן. גם בעבודתנו, המסת הנתך נעשת על-ידי תערובת החומצות HF ו- HNO_3 , אך יש צורך להרחיקן לאחר ההמסה, כי הניטרט מגיב עם כרום (II) יכמות בלתי מבוקרת של פלואוריד פוגעת באלקטרודות. הבסיון להרחיקן בעזרת H_2SO_4 גרם להיווצרות משקעים, בלתי מסיסים במיסיסים מקובליט כחומצה מלחית, חומצה אורגלית, חומצה טרטריט או מי-חמצן.

תופעה אחרת שיש להתגבר עליה בתמיסות טונגסטן, היא תופעת הזיקוקן של תמיסות⁽⁹⁾, כלומר, הופעת משקעים בתמיסות עומדות כבר לאחר פרק זמן קצר (מספר שעות). השימוש בנתרך הידרוכסירי ואמון טרטריט⁽¹⁰⁾ להמסת משקעים אלה לא הביא לתוצאות המבוקשות.

בעיות אלו מצאו את פתרונן על-ידי שימוש בחומצה זקחתית, בנוסף לתערובת החומצות HF ו- HNO_3 . החומצה הזרחתית מאפשרת איוד החומצות המפריעות ופועלת כקומפלקסנט המונע הופעת משקעים. הקביעה הפוטנציומטרית נעשת בעזרת המחזר כרום (II). השיטה מהירה ומדוייקת אך דורשת מערכת הסגורה לחמצן, ורצוי כיוול יומי של התמיסה.

בתעשייה הכימית משתמשים בדרך כלל בנתכי Ta-W, שהם התכולה של הטונגסטן היא בתחום $5 \div 10$ אחוזי משקל בעבודתנו, נבדקו גם תחומים המתאימים ליחסים משקליים אחרים ומתברר, שבכל המקרים הקביעות הן באותי הדיוק. במקרים שתכולת הטונגסטן קטנה מ-5 אחוז משקלי יש לעבוד בתמיסות כרים (II) מהולות יותר (כגון בריכוז 0.03N). סיכום תוצאות הקביעה הפוטנציומטרית של טינגסטן בנתכי Ta-W שינים מובא בטבלה 1.

טבלה 1 תוצאות הקביעה הפוטנציומטרית של תכולת טינגסטן, עביר יחסי טונגסטן-טנטלום שונים.

| הכמות שנקבעה (מ"ג) | הכמויות שנלקחו (מ"ג) | |
|-----------------------|-------------------------|-------------|
| | טונגסטן (W) | טנטלום (Ta) |
| 0 | 0 | 115 |
| 7.4 | 7.4 | 500 |
| 7.5 | 7.4 | 250 |
| 10.1 | 10.2 | 200 |
| 20.1 | 20.1 | 200 |
| 13.6 | 13.5 | 115 |
| 18.2 | 18.1 | 115 |
| 36.1 | 36.2 | 115 |
| 45.7 | 45.7 | 115 |
| 68.3 | 68.5 | 115 |
| 88.9 | 88.9 | 115 |

נציין עם זאת, כי במידה ויש כמות גדולה של טנטלום, מתקבל לעתים משקע ג'לטני, שניתן להמיסו על-ידי כמות נוספת של HF (40%), בנוסף ל-0.5 מ"ל בהם משתמשים כרגיל. במקרה כזה קיים סיכון לאיכול האלקטרודות.

כמות החומצה הזרחתית משפיעה על קבלת נקודת הסיום של הטיטרציה; כאשר ריכוז החומצה גבוה מדי, לא מקבלים נקודת סיום חדה.

ניתן לשפר את צורת עקומת הטיטרציה, על-ידי קרוור כלי הטיטרציה. מתברר, שהטמפרטורות גבוהות מטמפרטורת החדר, ולגבי ריכוזים נמוכים של טונגסטן (פחות מ-5 אחוזי משקל), אין עקומת הטיטרציה ברורה ואז יש צורך בקרוור לפחות ל-25°C.

לא נבדקה השפעת קטיונים אחרים פרט למרכיבי הנתך. נמצא שנוכחות האניונים SO_4^{2-} , NO_3^- ו- CO_3^{2-} מפריעה לקביעה.

Referencesסימוכין

1. B. Crossland and T. R. F. W. Fennell, "A comparison of some methods for the determination of tungsten", *Analyst* 94, 989-91 (1969).
2. A. G. Fogg, D. R. Marriott, and D. Thorburn-Burns, "The spectrophotometric determination of tungsten with thiocyanate, Part I. A review of procedures", *Analyst* 95, 848-53 (1970).
3. K. Akiyama and Y. Kobayashi, "Spectrophotometric determination of tungsten in tantalum and tantalum oxide [with ammonium thiocyanate]", *Japan Analyst* 14, 292-6 (1965).
4. J. S. Fritz and L. H. Dahmer, "Column chromatographic separation of niobium, tantalum, molybdenum, and tungsten", *Anal. Chem.* 40, 20-6 (1968).
5. A. Berka, J. Vulterin and J. Zyka, *Newer Redox Titrants*, Pergamon Press, Oxford, 1965, Chapter 16: Chromium(II) salts, pp 104-19.
6. H. K. El-Shamy and M. F. Barakat, "The potentiometric reduction of solutions containing molybdenum and tungsten ions", *Egypt J. Chem.* 2, 191-206 (1959).
7. H. W. Stone "Storage and titration with oxygen-sensitive solutions", *Anal. Chem.* 20, 747-9 (1948).
8. J. J. Lingane and R. L. Pecsok, "Preparation of standard chromous sulfate or chromous chloride solutions of determinate concentration", *Anal. Chem.* 20, 425-8 (1948)
9. H. K. El-Shamy, "Studies on acid tungsten solutions", *J. Indian Chem. Soc.* 29, 667-73 (1952).
10. E. M. Donaldson, "Determination of titanium in high-purity molybdenum and tungsten metals with diantipyrimethane after separation by extraction of its cupferron complex", *Talanta* 16, 1505-12 (1969).

בהוצאת מניל - פרסומים