

В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян и Г. Н. Шапошникова

Соосаждение малых количеств селена и теллура с гидроокисью железа

Сообщение I. Соосаждение селена

Рекомендуемые в литературе [1,2] условия осаждения селена и теллура не обеспечивают полноты их выделения. При содержании этих элементов в количестве 0,02—0,2 мг в 100 мл раствора систематическая погрешность составляет 10—20% [3]. В связи с этим возникает необходимость усовершенствования методики определения малых количеств селена и теллура и, в частности, процесса предварительного их осаждения, поскольку последний позволяет не только выделить и сконцентрировать, но и отделить указанные элементы от целого ряда других мешающих элементов. С этой точки зрения первостепенный интерес представляет исследование процесса выделения селена и теллура в присутствии коллектора.

Посвященные этому вопросу литературные данные носят противоречивый характер. Так, для отделения от азотной кислоты и меди рекомендуется соосаждать селен и теллур с гидроокисью железа [1,4]. Имеются авторы [5], утверждающие, что селен и теллур с гидроокисью железа полностью не соосаждаются и предлагающие заменить ее гидроокисью свинца. Противоречивость литературных данных можно объяснить, как это совершенно справедливо замечает Плотников [6], одной причиной: недостаточным знанием влияния некоторых факторов на процесс соосаждения селена и теллура с указанной гидроокисью. Им же проведены первые систематические исследования по осаждению селена и теллура с гидроокисью трехвалентного железа. Полученные результаты позволили определить некоторые оптимальные для количественного соосаждения селена и теллура условия. Вместе с тем на основании этих же данных были разработаны методики: 1) разделения малых количеств четырех- и шестивалентного селена [7], 2) очистки селена и отделения его от теллура [8]. Исследовано также соосаждение селена и теллура с рядом других гидроокисей металлов: бериллия, алюминия, хрома, титана, свинца и т. д. [9].

С практической точки зрения необходимо было выяснить: 1) каково поведение селена (IV) в присутствии теллура (IV) при их совместном осаждении с гидроокисью железа, 2) влияние элементов, которые всегда содержатся в сульфидных рудах в значительных количествах, — меди, свинца, кадмия, цинка, молибдена, 3) возможности однократного соосаждения интересующих нас элементов с гидроокисью железа в отличие от двукратного, проводимого Плотниковым [6] и 4) возможности применения метода соосаждения селена и теллура с гидроокисью железа к определению этих элементов в рудах, т. е. исследовать процесс соосаждения этих элементов в

условиях их аналитического определения при содержании не более 0,3—0,4 мг в 100 мл раствора, а иногда и в большем разбавлении. В связи со сказанным методика данного исследования заметно отличается от примененной Плотниковым методики. Соосаждение селена и теллура с гидроокисью железа проводилось во всех случаях однократно, с применением иных количеств макрокомпонента. Последнее обстоятельство, несомненно, влекло за собой необходимость изучения процесса соосаждения в зависимости от основных факторов: рН раствора, количества макрокомпонента и концентрации микрокомпонента, температуры, порядка сливания растворов и т. д., что и было учтено при проведении настоящей работы.

Поскольку в условиях аналитического определения селена и теллура исследуемый раствор всегда содержит соли железа, представлялось рациональным исследование явления соосаждения селена и теллура проводить именно с гидроокисью железа. По этой причине влияние других гидроокисей на соосаждение этих элементов не рассматривалось.

Экспериментальная часть

Опыты проводились с количествами селена, обычно определяемыми колориметрическим методом (0,05—0,5 мг). В 100 мл стакан добавлялся раствор соли железа, содержащий около 300 мг железа, хлорид аммония (коагулянт)* и раствор селенистой кислоты. Осадителем служил раствор аммиака. Конечный объем достигал 100 мл, и соосаждение во всех случаях было однократным. Соосажденный с гидроокисью железа селен определялся колориметрическим методом [10]. Этому предшествовало растворение отфильтрованного осадка гидроокиси железа в кислоте. Из полученного раствора селен выделялся гидразином в присутствии катализатора монохлорида йода [11]. Метод дает воспроизводимые результаты, и ошибки не превышают 2—3%. Последнее послужило причиной того, что мы сочли возможным отказаться от применения метода радиоактивных индикаторов.

рН раствора измерялся в процессе самого осаждения стеклянным электродом с ламповым потенциометром типа ЛП—5. Опыты проводились при температуре 20—25°. При изучении влияния температуры на полноту соосаждения селена пробы помещались в термостат с допустимыми колебаниями температуры $\pm 1,0^\circ$. Результаты опытов по изучению влияния рН на соосаждение селена с гидроокисью железа приведены на рисунке 1 и говорят о том, что селен практически полностью соосаждается в интервале значений рН = 6—8.

Верхняя граница этого интервала (рН=8) хорошо совпадает со значениями, полученными Плотниковым. Нижняя граница (рН=6,0) им не определялась. При значениях рН > 8 процент соосажденного

* В количестве, образующем при конечном разбавлении 0,5 н. концентрацию.

селена уменьшается, по-видимому, в связи с тем, что поверхность осадка гидроокиси железа перезаряжается*.

Зависимость количества соосажденного селена от количества макрокомпонента, выраженная соответствующими графиками (рис. 2), указывает на то, что увеличение количества железа до 200–300 мг практически полностью соосаждает 0,05–0,3 мг селена при однократном выделении осадка.

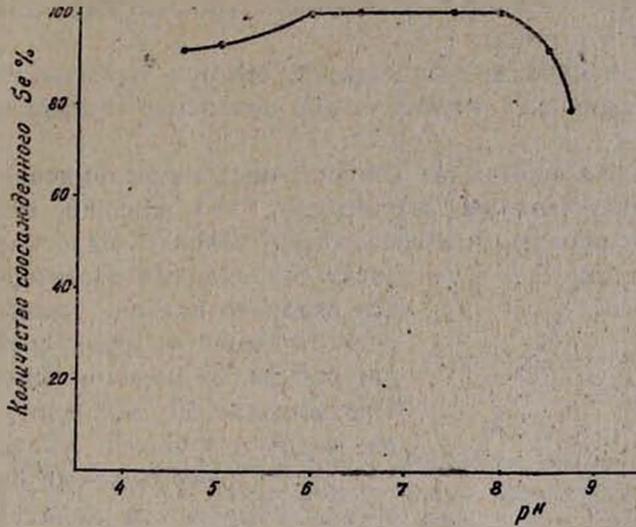


Рис. 1. Влияние pH на соосаждение селена с гидроокисью железа (взято селена 0,1–0,4 мг, железа 300 мг).

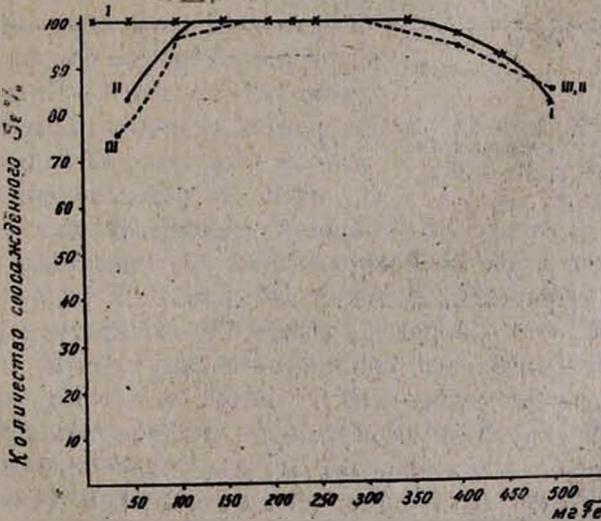


Рис. 2. Зависимость соосаждения селена от количества железа (при значениях pH = 6–8): кривая I—0,05–0,1 мг Se; II—0,2 мг Se; III—0,3 мг Se.

* Изовлектическая точка заряда поверхности гидроокиси железа 6,5–7 [12].

С дальнейшим увеличением количества гидроокиси железа наблюдается пептизация этого осадка. Последний медленно и плохо фильтруется и промывается, и, как результат этого явления, процент соосажденного селена снижается. Поэтому в последующих опытах количество макрокомпонента сохранялось постоянным—300 мг. Объем получаемого в этом случае осадка позволяет быстро его отфильтровать.

На рисунке 3 показана зависимость соосаждения селена от его концентрации в растворе.

Из приведенных данных следует, что при однократном выделении осадка гидроокиси железа можно полностью соосадить до 0,4 мг селена.

Дальнейшее повышение концентрации микрокомпонента не приводит к количественным результатам, что хорошо согласуется с теорией, если принять, что соосаждение селена с гидроокисью железа носит сорбционный характер. Известно, что наиболее полное удаление растворенного вещества адсорбцией происходит при малых концентрациях раствора. При больших же выгода применения адсорбции сильно ослабляется [13].

Исследовалось также влияние скорости добавления и концентрации аммиака на соосаждение селена (см. рис. 4).

При этом оказалось, что практически количественное (95—100%) соосаждение селена имеет место при добавлении по каплям концентрированного аммиака* (кривая III). По-видимому, при различной скорости добавления и различной его концентрации создаются условия для образования осадков с различной адсорбирующей способностью,

т. е. с различно развитой поверхностью. Оптимальными условиями и обусловлены результаты, выраженные кривой III.

Адсорбционное равновесие зависит от температуры, и оно, как у процесса экзотермического, сдвигается с повышением температуры в сторону уменьшения адсорбции. В связи с этим результаты, приведенные на рисунке 5 и выражающие влияние температуры на соосаждение селена с гидроокисью железа, полностью соответствуют теоретически ожидаемому, а именно: с повышением температуры количество соосажденного селена уменьшается. Поэтому все опыты проводились при комнатной температуре (см. рис. 1).

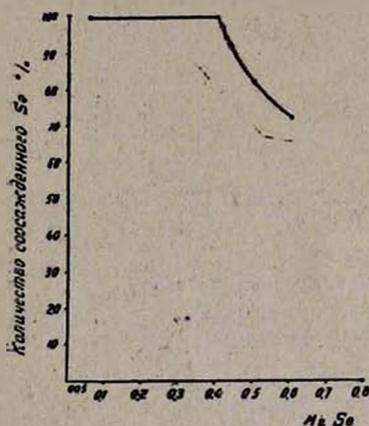


Рис. 3. Зависимость соосаждения селена от его концентрации (при значениях $pH = 6-8$, железа 300 мг).

* Уд. вес. 0,894 (30,3 в %).

Исследовалась также зависимость количества соосажденного селена от порядка сливания реактивов (рис. 6) и в связи с этим с заранее образованной гидроокисью железа, где раствор, содержащий селен, приливался после осаждения самого коллектора (рис. 6, кр. I).

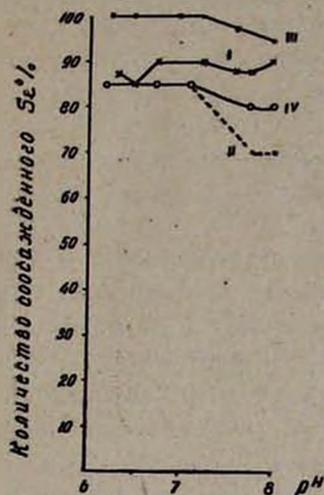


Рис. 4

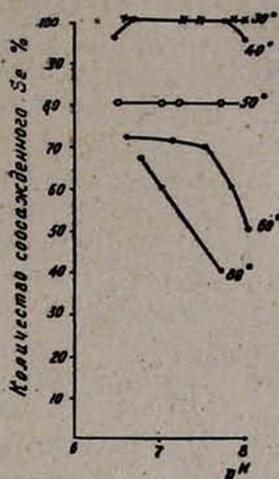


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость соосаждения селена от скорости добавления и концентрации NH_3OH (взято селена 0,1—0,4 мг, железа 300 мг); Кривая I—добавление концентрированного аммиака сразу; II—добавление разбавленного аммиака сразу; III—добавление концентрированного аммиака по каплям; IV—добавление разбавленного аммиака по каплям.

Рис. 5. Влияние температуры на соосаждение селена (взято селена 0,5—0,4 мг).

Как и следовало ожидать, при сорбции селенистой кислоты, заранее образованной гидроокисью железа, селен полностью из раствора не выделяется.

Таким образом, вышеописанные опыты, где исследовалось влияние различных факторов на процесс соосаждения селена с гидроокисью железа (влияние количества макро- и микрокомпонентов, влияние температуры и порядка сливания реактивов), говорят в пользу сорбционного характера соосаждения селена с гидроокисью железа.

В ходе анализа исследуемый раствор, полученный соответствующей обработкой пробы, всегда содержит теллур (IV), при том иногда в количестве, превосходящем селен.

По данным Плотникова [8], соосаждение теллура (IV) с гидроокисью железа достаточно полно имеет место при $\text{pH} = 9,5—9,65$. Однако о соосаждении селена (IV) и теллура (IV) при совместном их присутствии литературных данных найдено не было, хотя известно, что селен (VI) в сильно аммиачном растворе с гидроокисью железа практически не соосаждается [8]. Для практических целей анализа подоб-

ное дробное соосаждение не представляет интереса, так как для определения селена (VI) процесс соосаждения должен быть повторен.

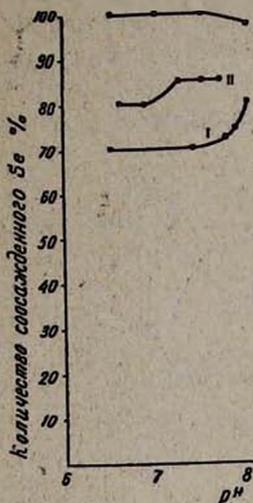


Рис. 6. Зависимость соосаждения селена от порядка сливания растворов (взято селена 0,1–0,4 мг); Кривая I— $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{SeO}_3^{2-}$;

II— $\text{SeO}_3^{2-} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{Fe}^{3+}$;

III— $\text{SeO}_3^{2-} + \text{Fe}^{3+} + \text{NH}_4\text{OH}$.

В фильтрате от гидроокиси железа определялось наличие теллура. Во всех случаях в фильтрате теллур практически отсутствовал. Полученные для селена данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние теллура на соосаждение селена с гидроокисью железа

Взято в мг		pH	Найдено Se мг
Se	Te		
0,10	0,30	7,3	0,10
0,20	0,10	7,8	0,20
0,30	0,20	6,4	0,30
0,10	0,20	8,0	0,095
0,20	0,20	7,2	0,19
0,30	0,10	7,7	0,29
0,20	0,30	8,1	0,19
0,30	0,20	8,0	0,30
0,20	0,30	6,4	0,20
0,10	0,30	7,9	0,10

Таким образом, теллур, соосаждаясь количественно вместе с селеном и гидроокисью железа, не влияет на соосаждение селена.

Были также поставлены многочисленные опыты для выяснения влияния элементов, обычно содержащихся в сульфидных рудах: меди, свинца, цинка, кадмия и молибдена. При этом оказалось, что количества меди, цинка, кадмия и молибдена до 0,3 г* совершенно не влияют на процесс соосаждения селена с гидроокисью железа и в интервале значений $\text{pH} = 6,5-8$ соосаждение селена практически количественное (97—100%). Однако следует отметить, что в присутствии больших количеств меди при значениях $\text{pH} = 7$ медь почти полностью осаждается с гидроокисью железа и затрудняет технику фильтрования и промывания гидроокиси железа. При 7,5 количество осаждающейся меди значительно меньше и, наконец, при $\text{pH} = 8$ медь почти целиком переходит в фильтрат в виде аммиачного комплекса.

Если свинца более 0,05 г, то он, осаждаясь вместе с гидроокисью железа, при растворении последней образует заметное количество хлорида свинца, которое мешает в ходе дальнейшего определения селена. Поэтому, если при растворении гидроокиси железа появляется муть от хлорида свинца, раствор перед осаждением селена следует отфильтровать.

При определении селена и теллура в молибденитах восстановление их до элементарного состояния приводит часто к одновременному восстановлению молибдена до „молибденовой сини“** и мешает дальнейшему определению селена. Поэтому возможность отделения от молибдена в процессе соосаждения селена с гидроокисью железа благоприятствует всему ходу определения селена в молибденитах.

В дальнейшем предполагается исследовать влияние различных факторов на процесс соосаждения теллура с гидроокисью железа.

В ы в о д ы

1. Однократным осаждением селен соосаждается с гидроокисью железа практически количественно в интервале значений $\text{pH} = 6-8$.

2. Количество селена, полностью соосаждающееся с 300 мг железа (однократным осаждением), не превышает 0,4 мг.

3. Наилучшие результаты получаются при осаждении гидроокиси железа добавлением концентрированного аммиака по каплям и при комнатной температуре.

4. Соосаждение селена с гидроокисью железа носит сорбционный характер.

5. Теллур количественно соосаждается с селеном в интервале значений $\text{pH} = 6,4-8,1$.

* С большими количествами опыты не ставились.

** В частности, при восстановлении селенистой кислоты гидразином.

6. Значительные количества меди, цинка, свинца, кадмия, молибдена (до 300 мг) не влияют на процесс соосаждения селена с гидроокисью железа.

Институт геологии АН АрмССР
Ереванский государственный университет

Поступило 5 VIII 1961

Վ. Մ. Փետրյան, Չ. Մ. Առսամյան, Գ. Ն. Շապոճիկովա

ՓՈՔՐ ՔԱՆԱԿՆԵՐՈՎ ՍԵԼԵՆԻ ԵՎ ԹԵԼԼՈՒՐԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՆՍՏԵՑՈՒՄԸ ԵՐԿԱԹԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴՈՎ

Հաղորդում I: Սելենի համատեղ նստեցումը

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Փոքր քանակներով (0,02—0,2 մգ) սելենի և թելուրի նստեցման գրականության մեջ հայտնի պայմանները չեն ապահովում նրանց լրիվ անջատումը: Համատեղ նստեցման կիրառումը այդ էլեմենտների անջատման և կոնցենտրացիայի համար դեռ լրիվ ուսումնասիրված չէ:

Ներկա աշխատանքը նվիրված է երկաթի հիդրօքսիդով սելենի և թելուրի համատեղ նստեցման ուսումնասիրությանը, կախված հիմնական ֆակտորներից՝ լուծույթի pH-ից, մակրոկոմպոնենտի միկրոկոմպոնենտի քանակներից, միկրոկոմպոնենտի կոնցենտրացիայից, ջերմաստիճանից, ռեակտիվների ավելացման հերթականությունից և այլն:

Այդ նպատակով կատարված փորձերով ցույց է տրված, որ սելենը երկաթի հիդրօքսիդով մեկ նվազով քանակապես համատեղ նստում է $pH = 6-8$ ինտերվալում, ընդ որում նստող սելենի քանակը չի գերազանցում 0,4 մգ-ից:

Հավ արդյունքներ են ստացվում $Fe(OH)_2$ -ի սնյակային ջերմաստիճանում խիտ ամոնիակը կաթիլ առ կաթիլ ավելացնելով նստեցնելիս: Երկաթի հիդրօքսիդով սելենի համատեղ նստեցումը կրում է սորբցիոն բնույթ:

Թելուրը քանակապես համատեղ նստում է սելենի հետ $pH = 6,4-8,1$ ինտերվալում: Պղնձի, ցինկի, կապարի, մոլիբդենի նշանակալի քանակները (300 մգ) չեն ազդում սելենի համատեղ նստեցման ընթացքի վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. „Анализ минерального сырья“. Госхимиздат, Ленинград, 1956, 842.
2. С. Ю. Файнберг, Анализ руд цветных металлов. Металлургиздат, Москва, 1953.
3. И. А. Блюм, А. Ф. Глазкова, Г. Л. Сысоева, Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций. Бюллетень № 8 (184), Москва, 1958, 1; И. А. Блюм, А. Ф. Глазкова, Химические, физико-химические и спектральные методы исследования руд редких и рассеянных элементов. Госгеолтехиздат, Москва, 1961, 13.
4. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, Москва, 1957, 355.

5. *А. И. Гаев*, Изв. уральского политех. ин-та 3, 95, 1929—1930; *В. И. Мурашева*, Методы анализа черных и цветных металлов. Металлургиздат, Москва, 1953, 118.
6. *В. И. Плотников*, ЖНХ 3, 8, 1761 (1958).
7. *В. И. Плотников*, Зав. лаб. 25, 6, 666 (1959).
8. *В. И. Плотников*, Хим. наука и пром. 4, 676 (1959); *В. И. Плотников*, ЖАХ 14, 595 (1959).
9. *В. И. Плотников*, ЖНХ 5, 3, 731 (1960).
10. *В. К. Земмель*, Зав. лаб. 5, 1433 (1936).
11. *В. М. Тараян, Т. Т. Авакян*, Зав. лаб. 27, 8 (1961).
12. *Л. А. Кульский*, Химия и технология обработки воды. Москва, 1954.
13. *А. В. Думанский*, Учение о коллоидах. Госхимиздат, Москва, 1948, 171.