

Д. С. Гайбакян и М. В. Дарбинян

Ионообменное разделение селена и теллура

Сообщение I. Разделение селена и теллура на катионитах и анионитах
в среде растворов соляной кислоты

Наряду с другими методами разделения малых количеств селена и теллура в настоящее время с успехом применяется метод ионообмена и ионообменной хроматографии. Хроматографическому разделению селена и теллура в литературе посвящено незначительное число работ.

Сасаки [1] отмечает, что в концентрированной соляной кислоте селен, теллур и полоний поглощаются на анионитах в виде анионных комплексов типа MeCl_5^- или MeCl_6^{2-} ; затем 6 н. HCl вымывается селен, 2 н.—теллур и 1 н. раствором хлорной кислоты—полоний.

Землянская и другие [2] отделяли селен от теллура, меди, железа и других элементов на катионите КУ-1 в кислой среде $\text{pH}=1,4$. Все указанные элементы, кроме селена, поглощаются смолой, а селен проходит в фильтрат. В литературе отмечены и другие работы по разделению селена или теллура от других элементов как на анионитах, так и на катионитах [3].

Цель настоящей работы—детальное исследование сорбции селена и теллура на некоторых анионитах и катионитах отечественной марки для разработки методов разделения их и выяснения состояния этих ионов в растворах. Исследовалась сорбция селена и теллура из растворов различной концентрации соляной кислоты и едкого натра катионитами и анионитами.

Экспериментальная часть

В работе использовались катиониты КУ-1, КУ-2 и аниониты АН-1, ЭДЭ-10п и АВ-18. Величина частиц ионитов составляла 0,5—1,0 мм. Катиониты переводились в водородную, а аниониты в гидроксильную форму.

В работе использовался статический метод исследования сорбции. Точную навеску (1 г) воздушно-сухого ионита смачивали дистиллированной водой и встряхивали с определенным объемом (25 мл) исследуемого раствора до наступления равновесия, затем в аликвотной порции раствора определяли количество несорбированного элемента. Селен и теллур определялись колориметрически в присутствии желатинины на электрофотоколориметре ФЭК-М после восстановления до элементарного состояния раствором двуххлористого олова.

Сорбция селена и теллура на катионитах и анионитах изучалась в пределах кислотности от 0,00001 н. до 12 н. и щелочности от 0,05 н. до 5 н. Результаты опытов представлены в виде зависимости процента сорбции от отрицательного логарифма нормальности соляной кислоты в растворах.

Как видно из рисунка 1, сорбция селена в нейтральной и слабокислой средах низка (12—15%), что вызывается наличием анионов SeO_3^{2-} . В слабокислой среде сорбция селена также остается низкой.

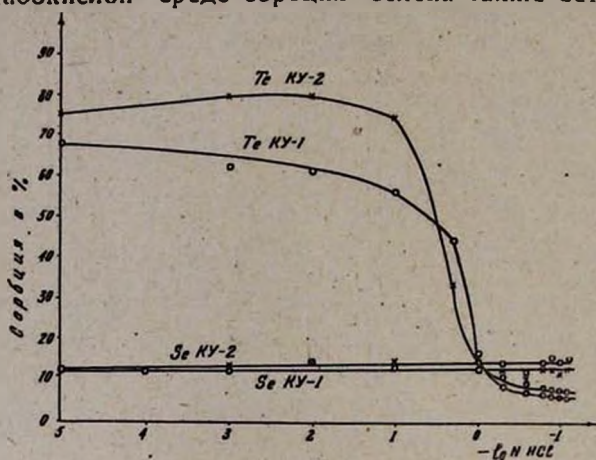
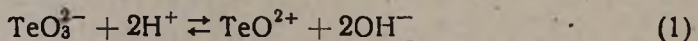
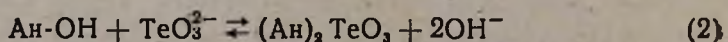


Рис. 1. Сорбция Se и Te на катионитах КУ-1 и КУ-2.

Сорбция теллура несколько отличается: теллур в слабокислой среде в интервале до 0,1 н. HCl хорошо сорбируется как на КУ-2, так и на КУ-1 в водородных формах. При постепенном увеличении концентрации соляной кислоты сорбция резко падает. Высокая сорбция теллура в слабокислой среде объясняется его амфотерным свойством. По-видимому, теллур по аналогии с молибденом и другими амфотерными элементами в указанной области кислотности имеет положительный заряд, согласно следующему равновесию:



В среде кислотности выше 0,1 н. сорбция теллура уменьшается вследствие конкурирующего действия водородных ионов. При дальнейшем увеличении концентрации соляной кислоты сорбция остается низкой. Для более детального изучения сорбция селена и теллура исследовалась на анионитах различной основности: сильноосновном анионите АВ-18, среднеосновном ЭДЭ-10п и низкоосновном АН-1 тоже в статических условиях (рис. 2, 3). Рисунки 2 и 3 показывают, что на слабоосновном анионите АН-1 в слабокислой среде селен сорбируется хорошо в виде анионов SeO_3^{2-} . Теллур сорбируется несколько хуже селена, однако до 0,001 н. концентрации все-таки поглощается свыше 40%, согласно следующему равновесию:



Как видно, поглощение TeO_3^{2-} имеет место в кислой среде. Начиная с 0,001 н. концентрации сорбция теллура уменьшается вследствие передвижения равновесия (1) в сторону образования TeO^{2+} положительных ионов. В интервале 0,1—2,0 н. соляной кислоты селен

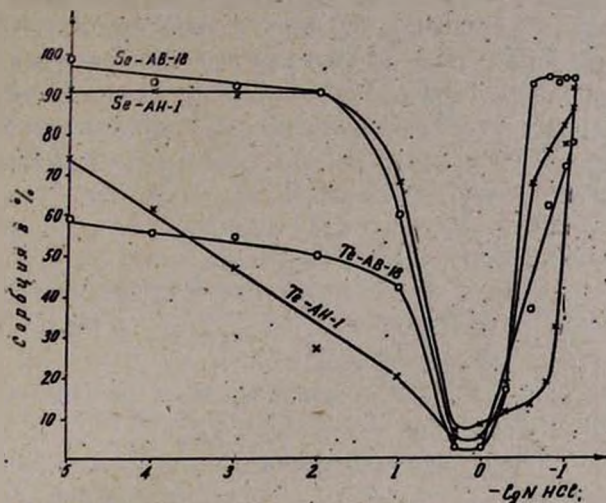


Рис. 2. Сорбция Se и Te на анионитах АВ-18 и АН-1.

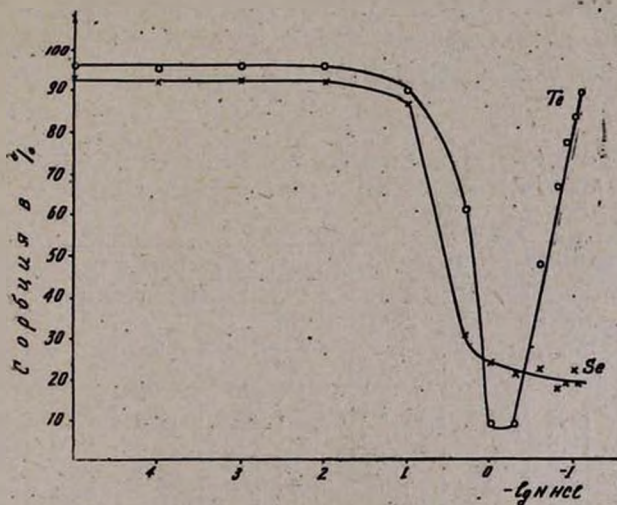


Рис. 3. Сорбция Se и Te на анионите ЭДЭ-10п.

и теллур плохо сорбируются, выше 2 н. концентрации сорбция теллура увеличивается, и высокая сорбция сохраняется до 12 н. HCl . Это объясняется образованием хлоридных комплексов теллура с отрицательным зарядом. Для образования хлоридных комплексов селена требуется более кислая среда, $\approx 6-8$ н. HCl .

Несколько иная картина на анионите ЭДЭ-10п: до 0,1 н. концентрации кислоты селен и теллур хорошо сорбируются. Низкая сорбция наблюдается в интервале 1—2 н., начиная с 4 н. кислоты

сорбция теллура снова повышается, а селен плохо поглощается вплоть до концентрированного раствора соляной кислоты (12 н.). Низкая сорбируемость селена на анионите ЭДЭ-10п в сильноокислой среде отмечена и другим автором [4]. Теллур лучше всего поглощается на анионите ЭДЭ-10п в слабоокислой среде и при сравнительно более широком интервале кислотности, чем на анионитах АВ-18 и АН-1. Теллур плохо поглощается на этом же анионите только в интервале 1,0—2,0 н. и хорошо в сильноокислой среде на всех трех анионитах.

Селен во всем интервале кислотности не поглощается на катионите КУ-2, хорошо поглощается на анионитах АН-1, ЭДЭ-10п и АВ-18 в интервале кислотности до 0,1 н. HCl, плохо сорбируется в интервале 0,5—4,0 н. Улучшается сорбция селена с 6 н. соляной кислоты и выше только на АН-1 и АВ-18.

Отделение теллура от селена можно осуществить в слабоокислой среде в интервале 0,00001—0,1 н. HCl как на катионите КУ-1, так и на КУ-2 (предпочтительнее на КУ-2).

На анионите АН-1 разделение возможно в интервале 3—6 н. HCl, на анионите АВ-18 при 4 н. HCl.

При сравнительной характеристике всех трех анионитов оказалось, что в сильноокислой среде лучшее отделение осуществляется на анионите ЭДЭ-10п, затем АН-1 и АВ-18.

Для выяснения полной картины состояния ионов теллура и селена в растворах исследовалась также их сорбция в щелочной среде на указанных ионитах (таблица 1).

Таблица 1

Сорбция селена и теллура на катионите КУ-2 и анионитах АН-1, ЭДЭ-10п и АВ-18 в щелочной среде в статических условиях

Концентрация раствора в г·экв/л	С о р б ц и я н а и о н и т а х в %									
	катионит КУ-2				аниониты в растворе NaOH					
	NaOH		NH ₄ OH		АН-1		ЭДЭ-10п		АВ-18	
	Se	Te	Se	Te	Se	Te	Se	Te	Se	Te
0,05	7,2	12,6	5,6	7,6	7,6	5,0	18,0	—	70,0	67,9
0,10	5,8	11,4	6,4	7,6	6,2	5,2	14,0	18,0	52,0	59,4
0,50	6,0	12,4	7,2	7,8	6,2	5,0	10,8	15,0	15,6	54,0
1,00	5,8	13,7	6,8	7,2	5,6	5,6	7,6	10,1	14,0	50,0
2,50	6,1	10,4	6,5	6,8	5,6	5,2	8,2	10,2	12,0	42,0
5,00	6,0	10,6	6,2	7,2	5,4	5,0	7,6	10,0	11,0	32,0

Результаты опытов показали, что селен и теллур в виде анионов SeO_3^{2-} и TeO_3^{2-} в щелочной среде в растворах едкого натра и гидроксида аммония практически не поглощаются на катионите, несмотря на увеличение емкости поглощения последнего в указанной среде. Селен и теллур плохо поглощаются также на слабоосновном анионите АН-1 как в разбавленных, так и в концентрированных растворах едкого натра. На среднеосновном анионите ЭДЭ-10п, особенно в

разбавленных растворах, сорбция несколько лучше, в то время как на сильноосновном анионите АВ-18 селен и теллур поглощаются хорошо вследствие хорошей диссоциации ионита в щелочной среде. Однако с увеличением концентрации щелочи сорбция вследствие конкурирующего действия гидроксильных ионов уменьшается.

Для количественного разделения селена и теллура мы пропускали 25 мл разбавленного раствора HCl (0,00001—0,01 н.), содержащего 1000 мкг селена или теллура, через катионит КУ-2. Смолу промывали 5 мл порциями раствора кислоты той же концентрации и в отдельных фильтрах определяли селен и теллур (табл. 2, 3).

Таблица 2

Сорбция селена и теллура на катионите КУ-2 в водородной форме в динамических условиях (колонка 1,0×20,0 см, скорость протекания раствора 2—4 мл/мин.)

Кислотность раствора в г-экв/л	Число фракций по 5 мл	Вывмывания в %	
		Se	Te
0,005 HCl	1	6,24	0,0
	2	28,38	0,0
	3	24,16	0,0
	4	20,54	0,0
	5	16,20	0,0
	6	4,18	0,0
	7	0,30	0,0
	8	0,0	0,0
всего:	40 мл	100%	0,0%

Таблица 3

Зависимость сорбции селена и теллура на анионитах АВ-18, ЭДЭ-10п и АН-1 от концентрации соляной кислоты в динамических условиях

Концентрация соляной кислоты в г-экв/л	С о р б ц и я н а а н и о н и т а х в %					
	АВ-18		ЭДЭ-10п		АН-1	
	Se	Te	Se	Te	Se	Te
0,0005	100	100	100	100	100	100
0,005	98,2	100	96,8	100	96,1	91,1
0,01	91,4	96,6	96,0	96,4	93,4	86,2
0,05	89,3	90,0	93,0	92,0	86,4	64,0
0,10	33,6	44,0	50,0	60,4	31,4	48,0
0,50	6,1	7,3	8,0	21,2	5,8	4,4
1,0	0,0	0,0	3,0	12,0	0,0	0,0
1,5	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	0,0

Как видно, теллур полностью поглощается катионитом, а селен количественно проходит в фильтрат.

Согласно данным таблицы 3, в интервале кислотности до 1,5 н. HCl невозможно разделение селена и теллура на этих анионитах.

Полная сорбция их наблюдается только при 0,0005 н. HCl, а количественное вымывание с анионитов протекает при 1,0—1,5 н. HCl; несколько хуже они вымываются с анионита ЭДЭ-10п.

Таблица 4

Сорбция селена и теллура на анионитах в среде различной концентрации едкой щелочи в динамических условиях

Концентрация щелочи в г-экв/л	Объем раствора щелочи в мл	Сорбция на анионитах в %					
		АН-1		ЭДЭ-10п		AB-18	
		Se	Te	Se	Te	Se	Te
0,05	150	7,1	6,8	10,0	11,6	12,2	14,6
0,10	150	1,5	1,4	1,8	2,1	2,4	4,8
0,50	150	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1,0	125	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2,5	125	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5,0	125	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

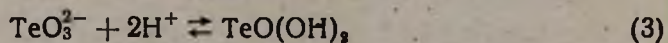
Из таблицы 4 видно, что для полного вымывания селена и теллура 5—0,5 н. щелочью требуется 125—150 мл этого же раствора. В разбавленных растворах 0,05—0,1 н. селен и теллур трудно вымываются, труднее всего с анионита АН-18. Таким образом, высокая сорбция на анионите АВ-18 в щелочной среде в статических условиях не оправдывается в динамических условиях; очевидно, связь между TeO_3^{2-} или SeO_3^{2-} , с одной стороны, и анионитом АВ-18, с другой, оказалась непрочной.

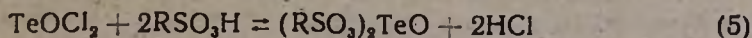
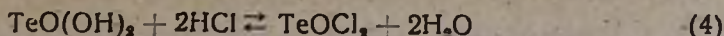
Таким образом, в щелочной среде селен и теллур проходят в фильтрат как в случае анионитов, так и катионита КУ-2, т. е. концентрированные растворы щелочи должны быть хорошими десорбентами для теллура и селена.

Наилучшие результаты получаются при разделении селена и теллура в сильноокислых растворах HCl на анионите ЭДЭ-10п, а также на АН-1 в интервале 3—6 н. концентрации кислоты. На катионите КУ-2 количественное разделение осуществляется в слабокислой среде. Таким образом, в этих средах осуществляется разделение смеси чистых растворов селена и теллура. Очевидно, такое разделение можно осуществить также для природных объектов.

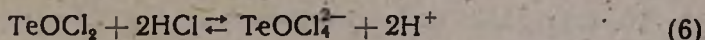
На основании всего изложенного изменение состояния иона теллура в зависимости от концентрации водородных и гидроксильных ионов в растворе, по-видимому, можно представить схематически следующим образом.

В щелочной и нейтральной средах теллур находится в виде анионов TeO_3^{2-} , в слабокислой среде образует ионы теллурила, которые сорбируются на катионите:

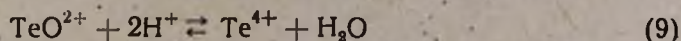
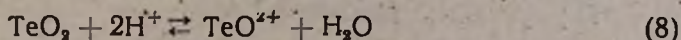
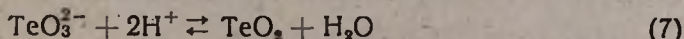




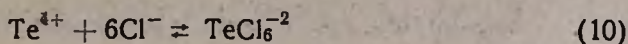
При дальнейшем повышении концентрации соляной кислоты равновесие (5) передвигается в обратную сторону (десорбция ионов TeO^{2+}). В сильноокислой среде образуется анионный комплекс теллура:



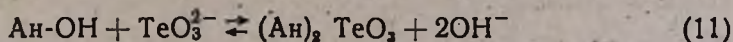
В литературе имеются данные о существовании хлоридных комплексов TeCl_6^{2-} или TeCl_5^- [1]. Если исходить из этого факта, схема несколько изменяется. С увеличением концентрации водородных ионов ионы TeO_3^{2-} , по-видимому, постепенно теряют атомы кислорода по схеме:



а в сильноокислой среде:



Однако, по нашему мнению, образование кислородных хлоридных комплексов более вероятно, так как имеется относительно большая способность координироваться через атом кислорода (в случае большинства амфотерных элементов: титана, циркония, олова, ванадия, молибдена, урана и других). Сорбция теллура на анионитах выражается следующими реакциями обмена:



Согласно этой реакции, теллур хорошо сорбируется в слабоокислой среде. При повышении концентрации кислоты образуется TeO^{2+} , согласно равновесию (1), и вследствие изменения заряда теллур уже плохо поглощается на анионитах.

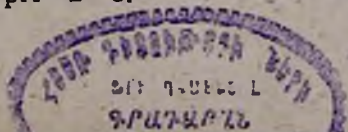
В сильноокислой среде сорбция теллура на анионитах снова повышается вследствие образования хлоридных анионных комплексов TeOCl_4^{2-} , согласно равновесию (6).

В ы в о д ы

1. Исследована сорбция селена и теллура на катионитах КУ-2, КУ-1 и анионитах АН-1, ЭДЭ-10п и АВ-18 в широком интервале кислотности и щелочности в статических и динамических условиях.

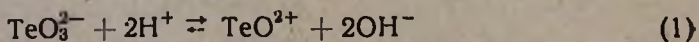
Показана возможность полного отделения малых количеств (до 1000 мкг) селена от таких же количеств теллура на катионитах КУ-2 и КУ-1 в интервале pH=2—5.

Известия XVI, 3—2



2. Установлено, что в растворах с кислотностью 0,0005—1,5 н. HCl невозможно отделение теллура от селена на анионитах АН-1, ЭДЭ-10п и АВ-18. Отделение осуществляется на этих анионитах только в сильноокислой среде: на АН-1 в интервале 3—6 н. HCl, АВ-18 — 4 н.; лучшим из них является ЭДЭ-10п в интервале 4—12 н. соляной кислоты.

3. Предполагается существование TeO^{2+} положительных ионов по аналогии с другими ионами амфотерных элементов и отмечены условия передвижения равновесия:



чего нельзя сказать для селена. На основе этого дается схема химизма сорбции TeO_3^{2-} на катионитах и анионитах.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 20 III 1963

Դ. Ս. Գայբալյան և Մ. Վ. Դարբինյան

ՍԵԼԵՆԻ ԵՎ ՏԵԼՈՒՐԻ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ

Հաղորդում I: Սելենի բաժանումը տեղուրից կառիոնիտներով և աղաթթվային միջավայրում

Ա մ փ ո փ ու մ

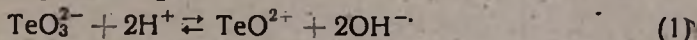
Սելենը տեղուրից բաժանելու համար կիրառվում են մի շարք մեթոդներ: Վերջին ժամանակներս հաջողությամբ կիրառվում են նաև իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիայի մեթոդը: Օրինակ, Սասակին սելենը տեղուրից և պոլոնիումից բաժանելու համար օգտվում է խիտ աղաթթվային միջավայրում քլորային կոմպլեքսների առաջացնելու նրանց հատկությունից: Զեմլյանսկայան և ուրիշներ սելենը բաժանել են տեղուրից, պղնձից, երկաթից, ցինկից և ուրիշ էլեմենտներից կատիոնիտ КУ-1-ի օգնությամբ թթվային միջավայրում: $\text{pH}=1,4$, բոլոր նշված էլեմենտները կլանվում են կատիոնիտի կողմից, իսկ սելենը անցնում է ֆիլտրատ:

Կան նաև աշխատանքներ, որտեղ բաժանվել են սելենը կամ տեղուրը ուրիշ էլեմենտներից: Սուլին աշխատանքի նպատակն է մանրամասն ուսումնասիրել սելենի և տեղուրի բաժանելիության հնարավորությունը աղաթթվի 0,00001 ն.—12 ն. և NaOH-ի 0,05 ն.—5 ն., կոնցենտրացիաներում հալրենական մարկայի կատիոնիտներ КУ-2, КУ-1 և անիոնիտներ АН-1, ЭДЭ-10п և АВ-18-ի օգնությամբ:

Կատարված աշխատանքներից, որոնք ամփոփված են աղյուսակներում (1, 2, 3, 4) և արտահայտված են կորագծերով (1, 2, 3), հանգել ենք հետևյալ եզրակացությունների.

1. Ուսումնասիրված է սելենի և տեղուրի սորբցիան կատիոնիտներ КУ-2 և КУ-1 և անիոնիտներ АН-1, ЭДЭ-10п և АВ-18 աղաթթվի ու NaOH-ի կոնցենտրացիաների լայն ինտերվալում ստատիկ և դինամիկ մեթոդներով:

2. Պարզված է TeO_3^{2-} և SeO_3^{2-} -ի վիճակը լուծույթներում, կախված նրանց pH-ից: Ենթադրվում է (TeO^{2+}) տեղումն ունի դրականապես լիցքավորված իոնի գոյությունը թույլ թթվային միջավայրում հետևյալ հավասարակշռության գոյություն պատճառով



քանի որ տեղումն կլանվում է կատիոնիտների կողմից:

3. Ուժեղ թթվային միջավայրում տեղումն կլանվում է միայն անիոնիտների կողմից, քանի որ առաջանում է անիոնային տիպի քլորային կոմպլեքս միացություն: Հիմնային միջավայրում տեղումն չի կլանվում կատիոնիտների կողմից, որովհետև գտնվում է TeO_3^{2-} անիոնային վիճակում, նույնը սեղենը, իսկ անիոնիտների վրա կլանվում է միայն հիմքի ցածր կոնցենտրացիաներում: Վերջինի իսկա լուծույթներում այդ էլեմենտների կլանումն աննշան է OH^- իոնների մրցակցության պատճառով: Այս բոլորից ելնելով առաջարկվում է տեղումն և սեղենի տարրեր միջավայրերում կլանման հավանական քիմիզմը:

4. Ցուլց է տրված սեղենի բաժանման հնարավորությունը տեղումն կատիոնիտների վրա միայն թույլ թթվային միջավայրում ($\text{pH}=2-5$). դերադասելի է KY-2-ը:

Ապացուցված է, որ նշված անիոնիտների վրա թթվության 0,0005—1,5 ն. ինտերվալում բաժանումը հնարավոր չէ. ավելի հարմար է ուժեղ թթվային միջավայր, հատկապես անիոնիտներ ՅԴՅ-10n-ի (4—12 ն. HCl) կամ АН-1 (3—6 ն. HCl) կիրառման դեպքում: Պակաս հարմար է АВ-18-ի կիրառությունը (4 ն. HCl):

5. Դինամիկ մեթոդով ապացուցվել է բաժանման քանակական բնույթը վերը նշված միջավայրերում: Նույն պայմաններում հնարավոր է սեղենը բաժանել տեղումն նաև քնական օրգանիկներում:

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Sasaki, Bull. Chem. Soc. Japan 28, 89 (1955) [РЖХ 23, 55397 (1955)].
2. А. И. Землянская, И. Е. Быков, Л. С. Горшкова, Труды ин-та металлургии, Уральский филиал АН СССР 1, 151 (1957) [РЖХ 1, 2171 (1959)].
3. О. Самуэльсон, Применение ионного обмена в аналитической химии. ИЛ, Москва, 1955, 163; Yukichi Yoshino, J. Chem. Soc. Japan, Pure. Chem. sect. 71, 577 (1950) [С. А. 16, 6537 (1951)]; G. W. Smith, S. A. Reynolds, Anal. Chim. Acta 12, 151 (1955); Е. И. Гуляева, Н. Ф. Ляхович, Хроматография, ее теория и применение. АН СССР, Москва, 1960, 225; Н. В. Стрельникова, В. Н. Павлова, Зав. лаб. 4, 425 (1960).
4. В. В. Сочеванов, Н. В. Шмакова, Л. Т. Мартынова, Г. А. Волкова, Зав. лаб. 4, 422 (1960).