

М. В. Дарбинян и Д. С. Гайбакиан

Ионообменное отделение селена от теллура на катионите КУ-2

Сообщение II. Отделение селена от теллура в среде некоторых
кислот-комплексобразователей

Ранее нами исследовалась сорбция селена и теллура из соляно-кислых и щелочных растворов на катионитах и анионитах отечественной марки, на основе чего была дана схема состояния ионов TeO_3^{-2} и SeO_3^{-2} в зависимости от концентрации водородных и гидроксильных ионов, а также отмечалось несколько вариантов их разделения [1].

Известно, что комплексные соединения металлов с оксикислотами (винной и лимонной), а также щавелевой кислотой представляют значительный интерес для различных областей химии. Эти кислоты способны образовывать комплексные соединения со многими элементами периодической системы [2]. Однако литературные данные по образованию комплексных соединений вышеуказанных кислот с четырехвалентными селеном и теллуrom почти отсутствуют. Известна лишь японская работа [3] о комплексообразовании щавелевой кислоты с этими элементами.

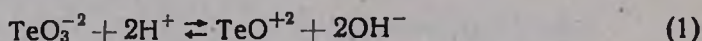
Цель настоящей работы—исследование сорбции селена и теллура в среде некоторых кислот-комплексобразователей (винной, щавелевой, лимонной, уксусной и фосфорной) и изыскание новых вариантов их разделения методом ионообменной хроматографии. Исследование проводилось на катионите КУ-2 в водородной форме статическим методом [4]. Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Сорбция селена и теллура на катионите КУ-2 в водородной
форме в среде некоторых кислот-комплексобразователей
в статических условиях

Концентрация раствора в г. экв/л		Сорбция в %	
		селена	теллура
щавелевая кислота	0,5	15,0	52,0
винная	0,5	14,1	39,1
лимонная	0,5	11,6	40,1
уксусная	0,5	14,2	76,3
фосфорная	0,5	10,1	51,4
фосфорная	2,0	8,3	39,4
фосфорная	6,0	8,5	28,5

Из таблицы видно, что селен, как и следовало ожидать, сорбируется во всех указанных средах на катионите КУ-2 плохо. Теллур в средах щавелевой, винной, лимонной и уксусной кислот 0,5 н. концентрации сорбируется хорошо, находясь в форме ионов теллурида (TeO^{+2}), согласно равновесию:



В растворах фосфорной кислоты (0,5 н.) теллур поглощается также сравнительно хорошо ($\approx 51,4\%$); при увеличении концентрации кислоты сорбция уменьшается. При 6 н. концентрации она достигает 28,5%.

Для исследования количественного разделения селена и теллура изучалась их сорбция в динамических условиях в зависимости от концентрации раствора кислоты-комплексобразователя, скорости вытекания раствора и других факторов (табл. 2, 3).

Таблица 2

Сорбция селена и теллура на катионите КУ-2 в водородной форме в среде кислот различной концентрации в динамических условиях (взято селена и теллура по 1000 мкг)

Кон- центрация кислот в г. экв/л	Сорбция в среде кислот в %							
	щавелевая		винная		лимонная		фосфорная	
	селен	теллур	селен	теллур	селен	теллур	селен	теллур
0,01	0,0	100	0,0	100	0,0	—	0,0	100
0,05	0,0	100	0,0	100	0,0	98,0	0,0	100
0,10	0,0	100	0,0	100	0,0	96,0	0,0	100
0,30	0,0	95,8	0,0	96,5	0,0	78,2	0,0	100
0,50	0,0	88,8	0,0	72,5	0,0	67,0	0,0	100
1,00	0,0	64,4	0,0	53,0	0,0	45,0	0,0	100
2,00	—	—	—	—	—	—	—	100
6,00	—	—	—	—	—	—	—	79,0

25 мл раствора кислоты, содержащего 1000 мкг селена или теллура, пропускались через катионит в водородной форме, колонка промывалась 2—3 раза раствором той же кислоты порциями по 10 мл, и в собранных фильтрах определялось количество прошедшего через колонку селена или теллура.

Как видно из данных таблицы 2, селен полностью проходит в фильтрат, теллур же до 0,1 н. концентрации щавелевой и винной кислот поглощается количественно на смоле. В лимоннокислой среде, даже в очень разбавленном растворе (0,01 н.), часть его вымывается.

В фосфорнокислой среде до 2 н. концентрации теллур количественно поглощается, а при 6 н. концентрации появляется конкурирующее действие водородных ионов. Уменьшение сорбции при увеличении концентрации щавелевой, винной и лимонной кислот выше 0,1 н. нельзя объяснить влиянием концентрации водородных ионов. С большей вероятностью это можно объяснить процессом комплексобразо-

вания с анионами этих кислот, что четко выражается при 1 н. их концентрации.

В процессе комплексообразования TeO^{-2} , вероятно, вступает в реакцию с анионами вышеуказанных кислот, образуя отрицательно заряженные комплексные ионы. Кроме того, наблюдается, что способность этих кислот к комплексообразованию с TeO^{+2} уменьшается в следующем ряду кислот: лимонная > винная > щавелевая.

Таким образом, отделение 1000 $\mu\text{кг}$ теллура от такого же количества селена возможно в разбавленных растворах щавелевой, винной и фосфорной кислот, если скорость протекания растворов не превышает 2 мл/мин , а длина колонки $\approx 10 \text{ см}$.

В таблице 3 приведены результаты исследования сорбции селена и теллура в зависимости от скорости протекания раствора.

Таблица 3

Зависимость вымывания селена и теллура от скорости протекания раствора в динамических условиях

Скорость протекания раствора в мл/мин	Вымывание кислотами в %							
	щавелевая, 0,1 н.		винная, 0,1 н.		лимонная, 0,1 н.		фосфорная, 0,5 н.	
	селен	теллур	селен	теллур	селен	теллур	селен	теллур
2	0,0	100	0,0	100	0,0	96	0,0	100
4	0,0	100	0,0	100	0,0	94,2	0,0	100
5	0,0	100	0,0	99,5	0,0	93,0	0,0	100
10	0,0	100	0,0	97,6	0,0	87,0	0,0	100
15	0,0	95	0,0	94,8	0,0	64,0	0,0	92,2
20	0,0	82	0,0	79,6	0,0	52,0	0,0	75

Таблица 4

Результаты анализа искусственной смеси селена и теллура (катионит КУ-2 в водородной форме, колонка I=10 см , скорость 10 мл/мин .)

Объем пропущенных через катионит растворов в мл				Вымывание кислотами в %			
				щавелевая, 0,1 н.		фосфорная, 0,5 н.	
				селен	теллур	селен	теллур
смесь 25 мл раствора селена и теллура				70	0,0	68,2	0,0
I промывная жидкость 25 мл				26,4	0,0	27,6	0,0
II " " "				3,6	0,0	5,2	0,0
III " " "				0,0	0,0	0,0	0,0
IV " " "				0,0	0,0	0,0	0,0
V " " "				0,0	0,0	0,0	0,0
Вымыто всего в %				100,0	0,0	100,0	0,0

В среде щавелевой и фосфорной кислот возможна скорость в 10 мл/мин , а в случае лимонной кислоты для разделения селена и теллура со скоростью 2 мл/мин требуется удлинить колонку до 20 см .

В дальнейшем 25 мл раствора искусственной смеси по 1000 $\mu\text{кг}$ селена и теллура пропускались через катионит КУ-2 с определенной скоростью, смола несколько раз промывалась раствором этих кислот. В собранных отдельных фракциях определялись селен и теллур (табл. 4).

Пропуская смесь селена и теллура в среде 0,1 н. щавелевой или 0,5 н. фосфорной кислот со скоростью 10 мл/мин и промывая колонку 2—3 раза растворами этих кислот (по 25 мл), можно отделить селен от теллура.

В ы в о д ы

1. Статическим и динамическим методами исследована сорбция селена и теллура на катионите КУ-2 из растворов разных концентраций кислот-комплексообразователей: лимонной, винной, щавелевой, уксусной и фосфорной. Разработаны ионообменные методы отделения 1 мг селена от 1 мг теллура с применением катионита КУ-2 в среде 0,5 н. фосфорной и 0,1 н. щавелевой кислот при оптимальной скорости пропускания растворов 10 мл/мин.

2. Наблюдается процесс комплексообразования ионов теллурила с анионами щавелевой, винной и лимонной кислот (особенно при их 1 н. концентрации). По-видимому, способность к комплексообразованию теллурил-ионов уменьшается в ряду кислот: лимонная > винная > щавелевая.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 27 IV 1963

Մ. Վ. Դարբինյան և Դ. Ս. Գայբալյան

ՍԵԼԵՆԸ ՏԵԼՈՒՐԻՑ ԲԼՃԱՆԵԼՈՒ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ ՄԵԹՈԴ

Հաղորդում II: Սելենի բաժանումը տելուրից մի քանի կոմպլեքսագոյացուցիչ քրուների միջավայրում

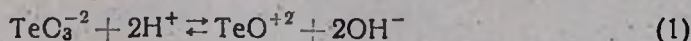
Ս. մ փ ո փ ու մ

Հայտնի է, որ մի շարք մետաղների կոմպլեքսները օրգանական թթուների՝ գինեթթվի, կիտրոնաթթվի, թրթնջկաթթվի, քացախաթթվի հետ մեծ նշանակություն ունեն անալիտիկ քիմիայում: Մակալն սելենի և տելուրի հետ նշված թթուներից թրթնջկաթթվի կոմպլեքսագոյացնող հատկության մասին գրականությունից մեզ հայտնի է միայն ճապոնական մի աշխատանք:

Մեր նախորդ աշխատության մեջ ուսումնասիրվել է սելենի և տելուրի սորբցիան աղաթթվական և ալկալիական լուծույթներից հալրենական մի քանի խեժերի վրա (կատիոնիտներ КУ-1, КУ-2 և անիոնիտներ АН-1, ЭДЭ-10П, АВ-18): Այս ուսումնասիրությունների հիման վրա առաջարկված են իոնափոխանակային մեթոդով սելենը տելուրից բաժանելու մի քանի վարիանտներ: Ներկա աշխատանքի նպատակն է ուսումնասիրել սելենի (IV) և տելուրի (IV) սորբցիան մի քանի կոմպլեքսագոյացուցիչ թթուների միջավայրում (գինեթթու, կիտրոնաթթու, թրթնջկաթթու, քացախաթթու և ֆոսֆորական թթու) КУ-2 կատիոնիտի վրա:

Սորբցիայի ուսումնասիրությունները ստատիկ և դինամիկ պայմաններում (աղլուսակներ 1—3) մեզ բերեցին հետևյալ եզրակացություններին.

1. Դիֆուզիոն, կիտրոնաթթվի, թրթնջկաթթվի, քացախաթթվի և ֆոսֆորական թթվի բոլոր կոնցենտրացիաներում SeO_3^{-2} -ը KY-2 կատիոնիտի վրա չի կլանվում, որովհետև այդ պայմաններում նա գտնվում է անիոնի ձևով: Տեղումը նշված թթուների ոչ բարձր կոնցենտրացիաներում քանակապես կլանվում է KY-2-ի կողմից: Տեղումը ալդեհիտի վառքը բացատրվում է տեղումը (TeO⁺) իոնների առաջացմամբ ու հետևյալ հավասարակշռությամբ տեղաշարժման շնորհիվ՝



Հասկանալի է, որ (1) հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է դեպի TeO^{+2} իոնների առաջացման կողմը միայն թթվային միջավայրում:

2. Դիֆուզիոն և կիտրոնաթթվի միջավայրում, նույնիսկ նրանց 0,1 ն. կոնցենտրացիայում նկատվում է TeO^{+2} -ի սորբցիայի աստիճանական նվազում, որը խիստ կերպով արտահայտվում է 1 ն. կոնցենտրացիայում: TeO^{+2} -ի սորբցիայի նվազումը կատիոնիտի վրա չի կարելի բացատրել ջրածին իոնների մրցակցությամբ, քանի որ ֆոսֆորական թթվի նույնիսկ 1 և 2 ն. կոնցենտրացիաներում կլանումը դեռևս ցայտուն կերպով արտահայտված է: Մնում է ենթադրել, որ TeO^{+2} -ը կիտրոնաթթվի, գինեթթվի, ինչպես նաև թրթնջկաթթվի կողմից կապվում է բացասական կոմպլեքսային իոնի ձևով, ընդ որում այդ թթուների կոմպլեքսագոյացնող հատկությունը նվազում է հետևյալ շարքով՝ կիտրոնաթթու > գինեթթու > թրթնջկաթթու:

3. Առաջարկված է սելենը տեղումից բաժանելու մեթոդ 0,1 թրթնջկաթթվի և 0,5 ֆոսֆորական թթվի միջավայրերում, հետևյալ օգտիմալ պայմաններում: աշտարակի երկարությունը 10 սմ, KY-2 կատիոնիտը ջրածնական ձևով, իսկ լուծույթի հոսման արագությունը 10 սմ/վրկ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. С. Гайбакян, М. В. Дарбинян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 211 (1963).
2. И. В. Пятницкий, Усп. химии 32, 93 (1963).
3. A. Iguchi, Sci. papers, Coll. Gen. Educ., Univ. Tokyo 8, 157 (1958) [С. А. 53, 16644 (1959)].
4. М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбакян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 217 (1962).