ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Քիմիական գիտություններ XVII, № 1, 1964 Химические науки

В. М. Тараян и Ж. М. Арстамян

Соосаждение селена и теллура с гидроокисью железа

III. Совместное соосаждение и осаждение селена и теллура

Ранее нами был исследован процесс соосаждения селена (IV) и теллура (IV) с гидроокисью железа (III)* в зависимости от основных факторов: pH раствора, количества макрокомпонента, концентрации микрокомпонента, температуры и т. д. [1]. При этом было показано что селен количественно соосаждается с указанным коллектором при pH 6,4—8,1, а теллур при pH 9,4—9,7. Процесс соосаждения с гидроокисью железа как для селена, так и для теллура носит адсорбционный характер. При совместном присутствии селена и теллура интервал значений pH, при котором имеет место количественное их соосаждение, значительно расширяется (6,4—9,7), т. е. селен и теллур количественно соосаждаются в интервале значений pH 8,1—9,4, в то время как в отдельности ни один из них в указанной области значений концентрации водородных ионов количественно не соосаждается.

Несмотря на широкое практическое применение процесса совместного соосаждения селена и теллура с гидроокисью железа [2, 3] исследований, посвященных природе и механизму этого процесса, в литературе нет. Поэтому данная работа имеет целью изучить природу совместного соосаждения селена и теллура с гидроокисью железа.

Экспериментальная часть

Опыты проводились с количествами селена и теллура от 0,1 до 75 *мг* в 100 *мл* раствора. Методика соосаждения селена и теллура с гидроокисью железа описана ранее [1]. Конечное определение селена и теллура проводилось колориметрическим (при количествах селена и теллура до 0,6 *мг*) и объемным (йодометрическим) (при количествах свыше 0,6 *мг*) методами.

Измерения pH проводились стеклянным электродом с использованием потенциометра ЛП—58.

На рисунке 1 показано влияние pH на соосаждение микроколичеств селена и теллура с гидроокисью железа. В отличие от кривых 1 и 2, кривая 3 говорит о том, что процесс соосаждения при совместном присутствии селена и теллура в интервале pH 6—10 не зависит от величины pH. Прямолинейный характер этой кривой свидетель-

---

* Далее в тексте указание о валентности селена и теллура опускается. При упоминании гидроокиси железа имеется в виду гидроокись железа (III).

ствует о том, что механизм соосаждения селена и теллура при совместном их присутствии становится иным.

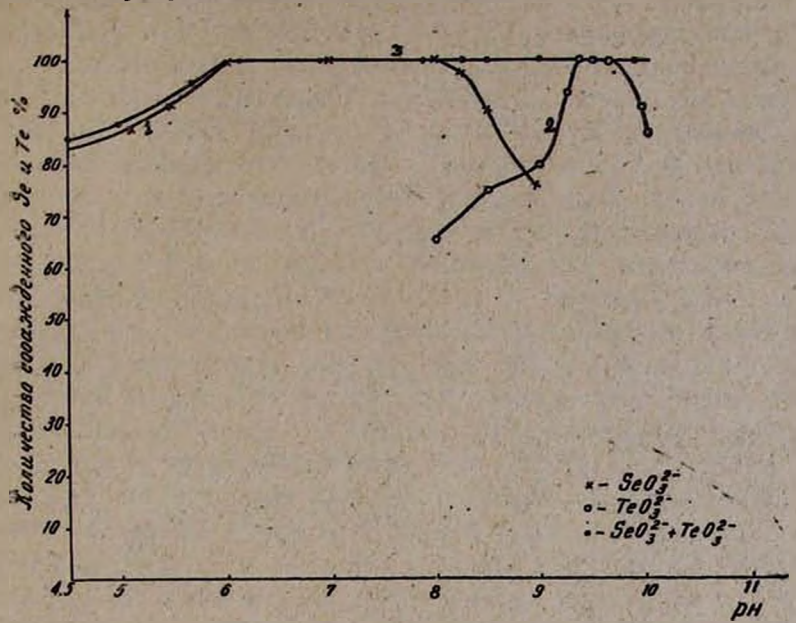

Рис. 1. Влияние pH на соосаждение селена и теллура с гидроокисью железа; 1 — SeO_3^{2-}, 2 — TeO_3^{2-}, 3 — ($SeO_3^{2-}+TeO_3^{2-}$).

Зависимость соосаждения селена и теллура от их концентрации в растворе показана на рисунке 2 (кривые 1—3).

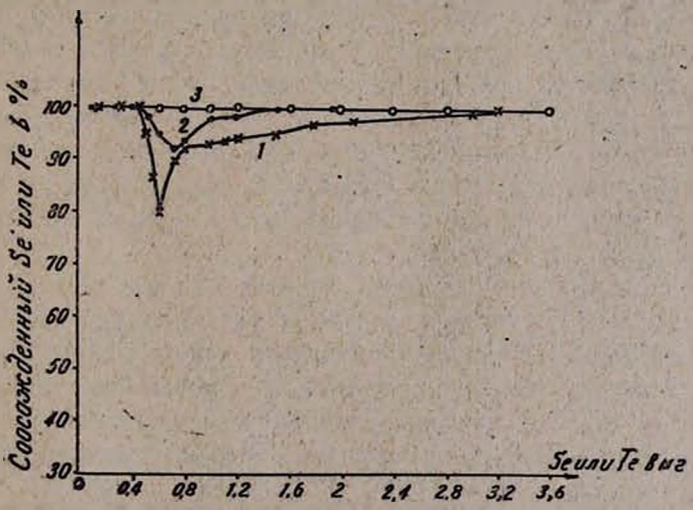

Рис. 2. Зависимость соосаждения селена или теллура от их концентрации; 1 — SeO_3^{2-}, 2 — TeO_3^{2-}, 3 — ($SeO_3^{2-}+TeO_3^{2-}$). pH 6—9,7; Fe = 300 *мг*.

Исследовались концентрации от 0,1 *мг*/100 *мл* и до 3,6 *мг*/100 *мл* раствора. Кривая 1 отражает процесс соосаждения селена с гидро-

окисью железа. Практически количественное соосаждение селена имеет место в интервале концентраций от 0,1 до 0,4 *мг* селена в 100 *мл* раствора. Затем количество соосаждающегося селена снижается до 80% (при содержании 0,6 *мг* в указанном объеме). С дальнейшим повышением концентрации селена количество соосаждающегося селена постепенно повышается и достигает практически полного осаждения при концентрации 3,2 *мг*/100 *мл*. В области низких концентраций (0,1—0,5 *мг*/100 *мл*) аналогично достигается полнота соосаждения теллура с гидроокисью железа. Затем количество соосаждающегося теллура, снижаясь, достигает минимума при 0,7—0,8 *мг*/100 *мл*. Дальнейшее повышение концентраций теллура приводит к практически полному его осаждению (1,6 *мг*/100 *мл* и выше). Кривая 3, соответствующая совместному соосаждению селена и теллура, заметно разнится от кривых 1 и 2 именно тем, что подтверждает возможность количественного совместного соосаждения селена и теллура во всем исследуемом интервале концентраций (0,1—3,6 *мг*/100 *мл*). Таким образом, полнота соосаждения или, быть может, просто осаждения зависит от концентрации селена и теллура только в том случае, если они исследуются в отдельности друг от друга. Поскольку в последнем случае природа исследуемых явлений зависит от концентрации селена и теллура, следовало данное исследование провести: 1) с растворами, содержащими микро- или, правильнее, полумикроколичества этих элементов, где доминирующим по существу представляется обычный процесс сопряженного осаждения и 2) с растворами, содержащими макроколичества указанных элементов, вследствие чего может иметь место образование соответствующих труднорастворимых солей железа (III) с селенистой или теллуристой кислотой.

Соосаждение микро- или полумикроколичеств селена и теллура с гидроокисью железа. Приведенные выше данные о влиянии pH и концентрации исследуемого раствора на процесс совместного осаждения селена и теллура (рис. 1 и 2), несомненно, отрицают возможность адсорбционного соосаждения. В этой связи необходимо было исследовать влияние и других факторов на процесс совместного соосаждения селена и теллура*.

Известно, что в зависимости от скорости добавления и концентрации осадителя получается осадок с различно развитой поверхностью, следовательно с различной адсорбирующей способностью. Опыты показали, что этот фактор не влияет на совместное соосаждение: во всех случаях селен и теллур полностью выделяются из раствора.

Изучено также влияние порядка сливания растворов на соосаждение суммы селена и теллура. Соосаждение проводилось заранее полученной гидроокисью железа, с постепенным осаждением коллек-

---

* Исследования проводились с количествами селена и теллура, соответствующими области их максимальной растворимости (при осаждении каждого из них в отдельности в присутствии железа (рис. 2, кр. 1 и 2).

тора или же с добавлением последнего к раствору, содержащему селен, теллур и осадитель. Оказалось, что во всех случаях соосаждение количественное.

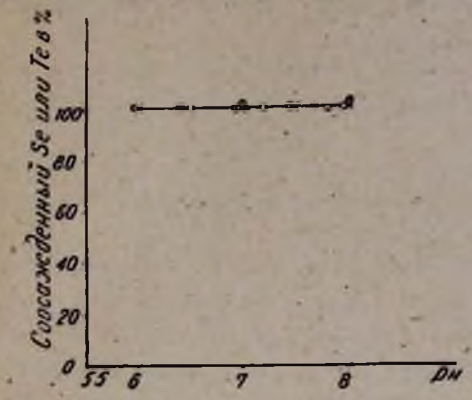

Рис. 3. Зависимость соосаждения селена или теллура от скорости добавления и концентрации NH_4OH; × — конц. сразу, ○ — разб. по каплям, ● — разб. сразу, ⓘ — конц. по каплям.

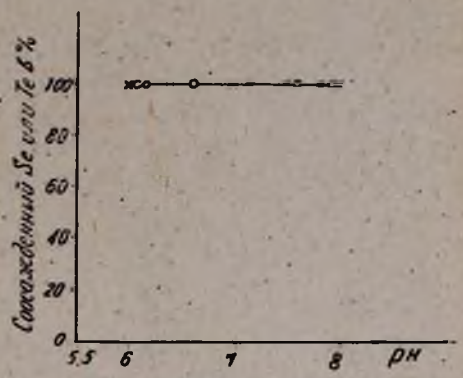

Рис. 4. Зависимость соосаждения селена или теллура от порядка сливания растворов; × — $[Fe^{3+} + NH_4OH] + [SeO_3^{2-} + TeO_3^{2-}]$, ○ — $[SeO_3^{2-} + TeO_3^{2-} + NH_4OH] + Fe^{3+}$, ● — $[SeO_3^{2-} + TeO_3^{2-} + Fe^{3+}] + NH_4OH$.

Из других факторов, сильно влияющих на соосаждение, изучалось влияние температуры (рис. 5) и времени соприкосновения раствора с осадком. Соосаждение проводилось при 30—80°. Опыты показали, что изменение температуры, а также времени соприкосновения раствора с осадком (от 10 минут до 4 дней) не влияет на процесс совместного соосаждения селена и теллура.

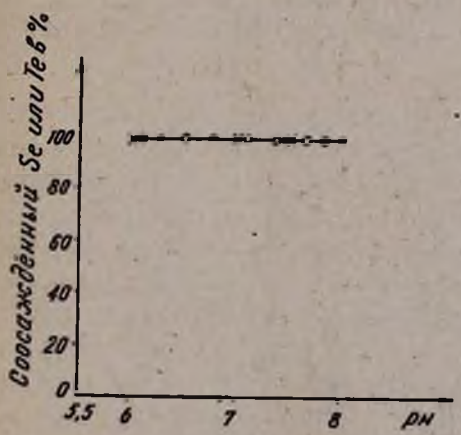

Рис. 5. Зависимость соосаждения селена или теллура от температуры; × — 30°, ○ — 40°, ● — 60°, ⓘ — 80°.

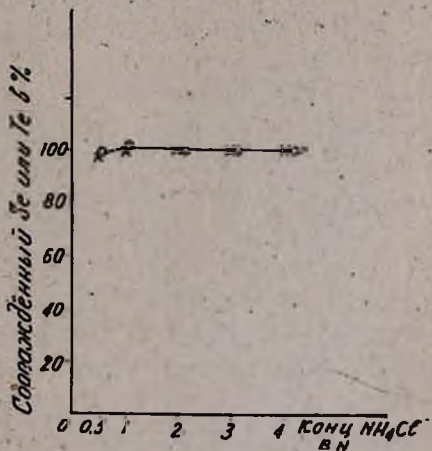

Рис. 6. Зависимость соосаждения селена или теллура от концентрации NH_4Cl; × — SeO_3^{2-}, ○ — TeO_3^{2-}.

Известно, что увеличение концентрации NH_4^+ [4,5], а также природа аниона коагулянта уменьшают соосаждение иона с коллекто-

ром. Поэтому исследовалась зависимость соосаждения селена и теллура от концентрации хлористого аммония (от 0,5 и до 4 н. по объему), однако изменений в характере соосаждения отметить не удалось (рис. 6).

Как видно из приведенных данных, совместное соосаждение селена и теллура не зависит от вышеперечисленных факторов, следовательно нет оснований причислять его к процессам адсорбционного характера. По-видимому, совместное соосаждение селена и теллура следует объяснить процессом изоморфного соосаждения. Последнее не исключено и в случае аморфных осадков [6]*.

Осаждение макроколичеств селена и теллура с гидроокисью железа. В нижеописываемых опытах концентрация селена и теллура доводилась до 75 *мг*/100 *мл*. Соотношения селена и теллура широко изменялись. Для полноты исследования изучалось также поведение селена и теллура в отдельности при осаждении их аммиаком в присутствии железа; при этом pH испытуемого раствора поддерживался в интервале 6—10. Содержание железа, как и в предыдущих опытах, было равно 300 *мг*/100 *мл*. Полученные данные (рис. 7) подтверждают возможность количественного осаждения в указанных выше условиях довольно больших количеств селена (18—75 *мг*/100 *мл*) и, аналогично, теллура.

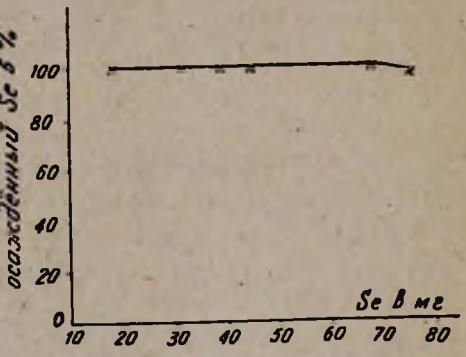

Рис. 7. Зависимость осаждения селена от его количества; Fe—300 *мг*, pH 6—9,7.

Далее были поставлены опыты с переменными количествами железа (рис. 8). При этом оказалось, что количественное осаждение теллура имеет место уже при сравнительно низких количествах железа (рис. 8, кр. 1), в то время как количественное осаждение селена достигает полноты лишь при значительно больших количествах железа (рис. 8, кр. 2). Эти предварительные данные говорят о различном поведении селена и теллура в описываемом процессе осаждения. По-видимому, селен и теллур в условиях данного эксперимента образуют с трехвалентным железом соответствующие труднорастворимые соли, т. е. селенит и теллурит железа (III), заметно отличающиеся друг от друга растворимостью. Для подтверждения этого предположения производилось осаждение теллура в присутствии селена стехиометрическими количествами железа.

Приведенные в таблице 1 данные говорят о том, что теллур полностью осаждается при соотношении Te : Fe = 1,5 : 1 или, что то же,

---

* Рентгеноструктурное исследование осадка гидроокиси железа, содержащего селен и теллур, выявило его слабо выраженную кристаллическую структуру.

3 : 2 (опыты 2—5). Полнота осаждения достигается и при соотношении Te : Fe = 1 : 1, где также обеспечивается указанное соотношение, но

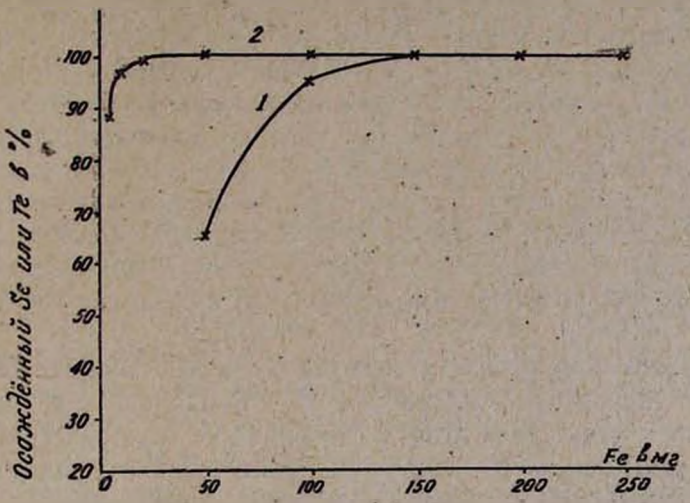

Рис. 8. Зависимость осаждения селена или теллура от количества железа; Se — 18,93 *мг*, Te — 20,34 *мг*, pH 6—9,7. 1 — SeO_3^{2-}, 2 — TeO_3^{2-}.

одновременно имеется некоторый избыток железа (опыт 1). Это дает основание выразить состав получаемого осадка формулой $Fe_2(TeO_3)_3$. В этих же условиях селен осаждается лишь частично (не более 30%).

Таблица 1

Влияние количества железа на полноту осаждения селена и теллура

№№ п/п	Взято				Te : Fe	Взято		Найдено в осадке				pH
	Te в *мг*	Te в ммолях	Fe в *мг*	Fe в ммолях		Se в *мг*	Se в ммолях	Te в *мг*	Te в %	Se в *мг*	Se в %	
1	18,80	0,1473	8,12	0,1450	1 : 1	7,57	0,0960	18,80	100,0	2,16	30,20	7
2	18,80	0,1473	5,08	0,0906	1,5 : 1	7,57	0,0960	18,79	99,8	1,98	28,00	9,4
3	18,80	0,1473	6,09	0,1088	3 : 2	7,57	0,0960	18,80	100,0	1,44	16,30	9,1
4	18,80	0,1473	6,09	0,1088	3 : 2	7,57	0,0960	18,80	100,0	1,55	16,50	8,8
5	22,76	0,1784	6,09	0,1088	1,5 : 1	7,57	0,0960	22,76	100,0	1,97	26,00	6,5
6	22,76	0,2084	5,58	0,1042	2 : 1	7,57	0,0960	20,01	88,00	1,08	14,00	8,6
7	45,52	0,4168	11,16	0,2041	2 : 1	7,57	0,0960	38,69	85,00	1,10	15,00	9,5
8	45,52	0,3568	6,09	0,1088	3 : 1	7,57	0,0960	30,35	66,6	1,05	13,90	7,5
9	45,52	0,3568	6,09	0,1088	3 : 1	7,57	0,0960	32,45	70,0	1,10	15,00	9,2
10	37,60	0,2946	4,06	0,0724	4 : 1	7,57	0,0960	23,50	62,50	1,07	14,5	8,9
11	30,50	0,2391	100,00	1,8130	—	18,93	0,2400	30,65	100,4	18,93	100,00	7,8
12	15,26	0,1195	100,00	1,8130	—	18,93	0,2400	15,.2	99,90	18,90	99,90	9,0
13	10,17	0,0796	100,00	1,8130	—	18,93	0,2400	10,17	100,00	18,93	100,00	7,5
14	8,14	0,0637	100,00	1,8130	—	18,93	0,2400	8,13	99,80	18,49	97,70	6,8

Полнота одновременного осаждения селена и теллура достигается только при наличии большого избытка железа. Таким образом, в растворах, содержащих макроколичества селена и теллура, в результате химического взаимодействия с трехвалентным железом образуются соответствующие малорастворимые селениты и теллуриты. В литера-

туре имеются данные Чухланцева и Томашевского [7] по растворимости селенита железа в растворах серной и азотной кислот с pH 2—3 при комнатной температуре.

Изучена также растворимость селенита и теллурита трехвалентного железа при 19, 40 и 70° в растворах соляной кислоты с pH 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5, а также в солянокислых растворах, содержащих 10% NH_4Cl с pH 1,0 и 2,5 при 19° [8]. Однако указанная растворимость определена авторами для суммы селена и теллура. Вследствие этого возникает необходимость в данных о растворимости селенитов и теллуритов в отдельности и при значениях pH, представляющих интерес для практики химического анализа, т. е. примерно в интервале 6—10. Этому вопросу будет посвящено одно из наших последующих сообщений.

В практике химического анализа совместное осаждение селена и теллура с гидроокисью железа при их определении в рудах с низким содержанием этих элементов в большинстве случаев применяется в целях отделения селена и теллура от одновременно присутствующей меди и азотной кислоты. Вышеизложенные данные говорят о возможности применения этого метода предварительного отделения и при наличии макроколичеств селена и теллура. Оптимальные условия для подобного осаждения: интервал pH 6—10 и большой избыток железа (250—300 *мг*),

Выводы

Изучение влияния pH, количества микрокомпонента, продолжительности соприкосновения осадка с раствором, порядка сливания реактивов позволяет заключить, что совместное соосаждение микро- и полумикроколичеств селена и теллура с гидроокисью железа, по-видимому, представляет собой случай изоморфного соосаждения. При осаждении макроколичеств селена и теллура аммиаком в присутствии солей трехвалентного железа совместное осаждение имеет место в присутствии большого избытка железа. Как селен, так и теллур в указанных условиях (pH 6—10) в присутствии иона трехвалентного железа образуют с последним труднорастворимые соли, т. е. селенит и теллурит железа (III), заметно отличающиеся растворимостью. Так, при ограничении количества добавляемого железа теллур всегда полностью переходит в осадок. Полнота осаждения макроколичеств селена в присутствии таких же количеств теллура находится в явной зависимости от количества железа. Метод может быть применен в практике химического анализа для предварительного отделения макроколичеств селена и теллура от сопутствующих мешающих элементов.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 3 IX 1963

Վ. Մ. Թառայան և Ժ. Մ. Առստամյան

ՍԵԼԵՆԻ ԵՎ ԹԵԼՈՒՐԻ ՀԱՐԱԿԻՑ ՆՍՏԵՑՈՒՄԸ ԵՐԿԱԹԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԻ ՀԵՏ

III: Սելենի և թելուրի համատեղ հարակից նստեցումը

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

pH-ի, միկրոկոմպոնենտի քանակի, նստվածքի լուծուլթի հետ շփման ժամանակի, ռեակտիվների ավելացման հերթականուլթյան և այլն ուսումնասիրուլթյունը թույլ է տալիս եզրակացնելու, որ սելենի և թելուրի միկրո- և կիսամիկրոքանակների համատեղ հարակից նստեցումը երկաթի հիդրօքսիդի հետ, ըստ էության, իրենից ներկայացնում է իզոմորֆ հարակից նստեցում։ Սելենի և թելուրի մակրոքանակները եռարժեք երկաթի աղերի ներկայուլթյամբ ամիակով նստեցնելիս, սելենի և թելուրի համատեղ նստեցումը տեղի է ունենում երկաթի մեծ ավելցուկի ներկայուլթյամբ։

Ինչպես սելենը, այնպես էլ թելուրը նշված պայմաններում (pH 6—10) եռարժեք երկաթի ներկայուլթյամբ վերջինիս հետ առաջացնում են համապատասխան դժվարալուծ աղեր ալսինքն՝ երկաթի (III) սելենիտ և թելուրիտ, որոնք մեկը մյուսից տարբերվում են լուծելիուլթյամբ։ Ալսպես, ավելացվող երկաթի քանակը սահմանափակելիս, թելուրը միշտ լրիվ անցնում է նըստվածք։ Սելենի մակրոքանակների նստեցման լրիվուլթյունը նույն քանակով թելուրի դեպքում կախման մեջ է գտնվում երկաթի քանակից։

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Г. Н. Шапошникова*, Изв. АН АрмССР, ХН **14**, 551 (1961); *В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян*, там же **15**, 329 (1962).
2. *В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман*- „Практическое руководство по неорганическому анализу. ГНТИ, Москва, 1957, 257, 355.
3. *М. Ф. Прошкович, П. В. Фэлеев*, Обогащение руд **2**, 21 (1957).
4. *А. И. Новиков*, Изв. высш. уч. завед. СССР, Химия и хим. технология **2**, 238 (1960).
5. *В. И. Плотников*, ЖНХ **3**, 176 (1958); **4**, 2775 (1959).
6. *А. К. Лаврухина*, ЖАХ **12**, 41 (1957).
7. *В. Г. Чухланцев, Г. П. Томашевский*, ЖАХ **12**, 296 (1957).
8. *С. М. Анисимов, С. Л. Савальский, А. П. Осипов*, Изв. высш. уч. завед. СССР, Цветная металлургия **1**, 101 (1961).