

Исследование реакции восстановления селенистой и теллуристой кислот гипофосфитом

Ж. М. Арстамян и В. М. Тараян

Исследована реакция восстановления селенистой и теллуристой кислот гипофосфитом натрия в зависимости от основных факторов: кислотности среды, температуры и продолжительности процесса восстановления.

Установлено, что практически количественное восстановление селенистой кислоты имеет место в 5—7 н растворах HCl при температуре 50—60° через 30 минут, а при кипячении раствора — через 15—20 минут.

Теллуристая кислота восстанавливается в 0,5—4,0 н растворах HCl при температуре свыше 70°. Дробное восстановление селенистой кислоты в присутствии теллуристой протекает в 6—7 н по HCl растворах при нагревании до 50—60°. Полнота выделения селена достигается через час. В 6 н растворе HCl реакция восстановления теллуристой кислоты гипофосфитом катализируется Cu^{2+} даже при комнатной температуре, а реакция восстановления селенистой кислоты катализируется при нагревании до 60°.

При совместном присутствии золота, селена и теллура золото восстанавливается как в условиях восстановления селенистой, так и теллуристой кислоты и мешает разделению селена и теллура.

Наиболее распространенные способы выделения и определения селена и теллура основаны на восстановлении селенистой и теллуристой кислот до элементарного селена и теллура. Для этой цели, наряду с другими широко известными восстановителями, был предложен и гипофосфит натрия, применявшийся многими авторами при определении селена и теллура в меди [1], селена в стали [2], теллура в Sb—Pb сплавах [3] и т.д.

Рекомендуемые в литературе условия обеспечивают лишь количественное отделение суммы селена и теллура от сопутствующих элементов. Дальнейшее разделение селена от теллура проводят либо солянокислым гидразином, либо сернистым газом.

Возможность дробного восстановления селенистой и теллуристой кислот гипофосфитом натрия никем не изучалась. С целью выяснения возможности указанного дробного восстановления нами исследован процесс восстановления микроколичеств селена и теллура гипофосфитом натрия в зависимости от основных факторов: кислотности среды, температуры и продолжительности восстановления.

Экспериментальная часть

Опыты проводились с количествами селена и теллура, обычно содержащимися в сульфидных рудах. В качестве восстановителя применялся свежеприготовленный 15%-ный раствор гипофосфита натрия. Выделяющиеся осадки селена или теллура растворялись общеизвестным методом, и далее в полученном растворе селен и теллур определялись фотометрически.

Для изучения влияния кислотности была поставлена серия опытов в довольно большом интервале кислотности (0,5—8,0 н по HCl^* растворы), при комнатной температуре (рис. 1).

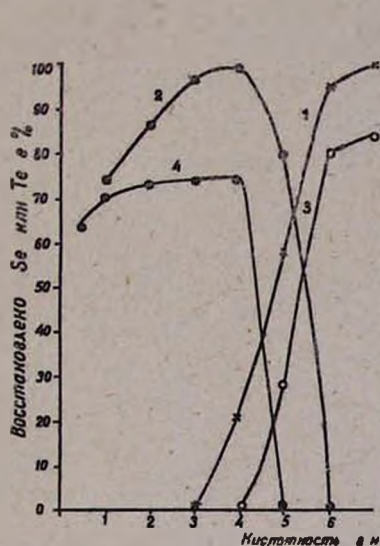


Рис. 1. Восстановление селенистой или теллуристой кислоты в зависимости от кислотности (при комнатной температуре). Количество $\text{Se} = 0,2 \text{ мг}$, $\text{Te} = 0,2 \text{ мг}$.

1. Se филтр. через 24 часа
2. Te " " 24 часа
3. Se " " 2 часа
4. Te " " 2 часа

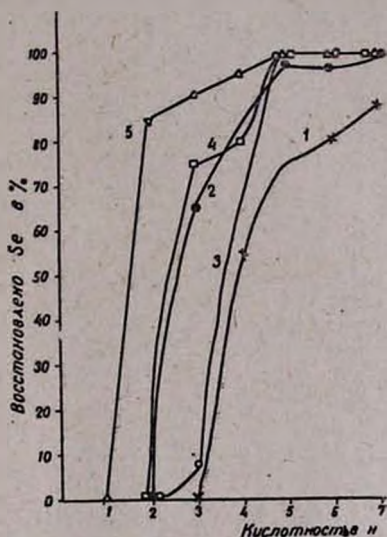


Рис. 2. Зависимость восстановления селенистой кислоты от температуры (осадок отфильтрован через 2 часа). 1. 30—40°, 2. 40—50°, 3. 50—60°, 4. нагревание до кипения, 5. кипячение в течение 3 минут.

Из приведенных кривых следует, что практически количественное восстановление селенистой кислоты наблюдается в 6—7 н по HCl растворах. Однако при комнатной температуре реакция протекает медленно (рис. 1, кр. 1, 3); поэтому дальнейшие опыты проводились при нагревании до 30—80°C, а также при непродолжительном кипячении раствора — в течении трех минут (см. рис. 2).

* Гипофосфит натрия окисляется азотной кислотой, а в сернокислой среде реакция восстановления селенистой кислоты замедляется [4].

Из данных, приведенных на рисунке 2, следует, что с повышением температуры процесс восстановления селенистой кислоты заметно ускоряется и в 5—7 н растворах HCl , практически количественно завершается за 2 часа. При указанной оптимальной кислотности для количественного восстановления селенистой кислоты достаточно и 30 минут при температуре 50—60°. Непродолжительное кипячение вдвое сокращает время, необходимое для восстановления селенистой кислоты. Аналогичные опыты проводились и с растворами, содержащими теллуристую кислоту. При этом оказалось, что теллуристая кислота практически количественно восстанавливается при комнатной температуре в 4 н растворе HCl до элементарного теллура (рис. 1, кр. 2). Повышение концентрации кислоты снижает процент

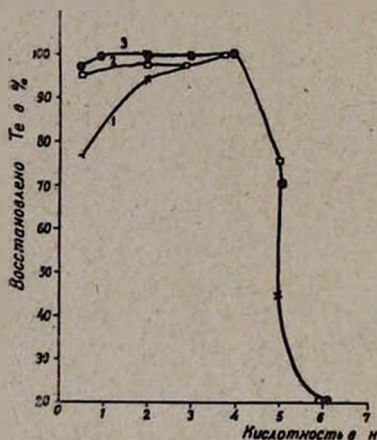


Рис. 3. Зависимость восстановления теллуристой кислоты от температуры (осадок отфильтрован через 2 часа). 1. 60—70°, 2. 70—80°, 3. кипячение в течении 3 минут.

восстановленного теллура, и в 6—7 н растворе HCl теллуристая кислота гипохлоритом почти не восстанавливается. При нагревании раствора свыше 70° количественное восстановление теллуристой кислоты осуществимо в 1—4 н растворе HCl (рис. 3), и при том не только за 2 часа, а, как показали дополнительные эксперименты, всего лишь за 30 минут.

Из вышеприведенных экспериментальных данных следует, что в условиях количественного восстановления селенистой кислоты теллуристая кислота практически не восстанавливается. Поэтому необходимо было исследовать также восстановление селенистой и теллуристой кислот при совместном их присутствии.

Опыты проводили при 6—7 н кислотности, при которой теллур, будучи отдельно взят, не восстанавливается даже при высокой температуре (рис. 3). Оказалось, что при совместном их присутствии разделение осуществимо только в очень узком интервале температуры, а именно при 50—60°. Количественные данные получаются через час после осаждения (табл. 1).

Из сопутствующих элементов было исследовано влияние меди* (II), золота (III) и железа (III).

* Известно, что двухвалентная медь в присутствии достаточного количества соляной кислоты восстанавливается гипохлоритной кислотой до одновалентной, которая восстанавливает TeO_3^{2-} -ион до элементарного теллура. Последний осаждается с золотом или селеном [5].

Таблица 1

Определение селена и теллура при совместном
их присутствии

Взято в мг		Получено в мг		Относительная ошибка в %	
Se	Te	Se	Te	Se	Te
0,100	0,150	0,100	0,150	0,00	0,00
0,200	0,150	0,195	0,150	-2,50	0,00
0,300	0,150	0,295	0,150	-1,60	0,00
0,200	0,100	0,195	0,105	-2,50	+5,00
0,200	0,100	0,195	0,095	-2,50	-5,00
0,300	0,100	0,290	0,105	-3,30	+5,00
0,100	0,150	0,100	0,149	0,00	-0,60
0,200	0,200	0,195	0,195	-2,50	-2,50
0,300	0,200	0,300	0,200	0,00	0,00
0,100	0,200	0,100	0,195	0,00	-2,5

Медь, селен и теллур количественно и совместно осаждаются. По-видимому, медь катализирует процесс восстановления теллуристой кислоты. Для подтверждения этого предположения опыты были поставлены в интервале кислотности 6—7 н HCl с добавлением разных количеств меди (от 1—10 мг) и при различной температуре. Осадок теллура отфильтровывали через 15—30 минут. В указанных условиях практически количественное выделение теллура наблюдается через 15—20 минут (в присутствии 5—10 мг Cu), при комнатной температуре (рис. 4). При добавлении до 5 мг меди реакция ускоряется нагреванием до 70—80°.

Аналогичные опыты, проведенные с растворами, содержащими селенистую кислоту и медь, показали, что практически количественные данные получаются при кислотности 6—7 н, при температуре 50—60°. Осадок селена отфильтровывали через час после осаждения (рис. 5).

Как видно из рисунка 5, процесс восстановления селенистой кислоты в 5—7 н растворе HCl как в присутствии, так и в отсутствии меди протекает почти одинаково. При сравнительно низкой кислотности (2—5 н HCl) добавление меди не обеспечивает полного завершения реакции, хотя и заметно ускоряет процесс восстановления. При найденных оптимальных условиях (6 н HCl, $t = 60^\circ$) были поставлены опыты в зависимости от времени. Как видно из рисунка 6, в присутствии меди практически полное восстановление достигается через 20—25 минут после осаждения, т. е. гораздо быстрее, чем в ее отсутствие.

Таким образом, дробное восстановление селена и теллура в присутствии меди становится невозможным.

Для устранения мешающего влияния меди были проведены опыты как для предварительного отделения, так и для маскировки меди.

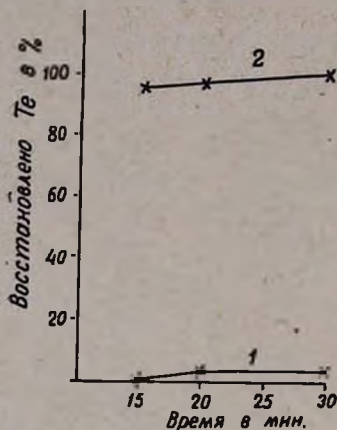


Рис. 4. Зависимость восстановления теллуристой кислоты от времени (6 н HCl, при комнатной температуре). 1. Без Cu^{2+} .

2. В присутствии Cu^{2+} .

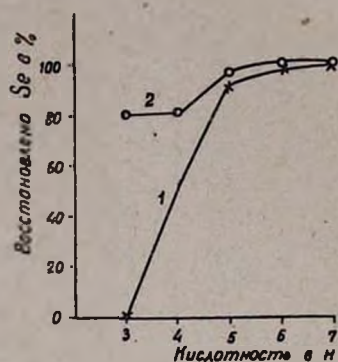


Рис. 5. Восстановление селенистой кислоты в зависимости от кислотности ($t = 50-60^\circ$, осадок отфильтрован через 1 час. 1. Без Cu^{2+} . 2. В присутствии Cu^{2+} .

Однако, все методы оказались применимы только при ограниченном количестве меди, а в минеральном сырье с неизвестным ее содержанием указанное предварительное отделение меди, по-видимому, будет не всегда осуществимо.

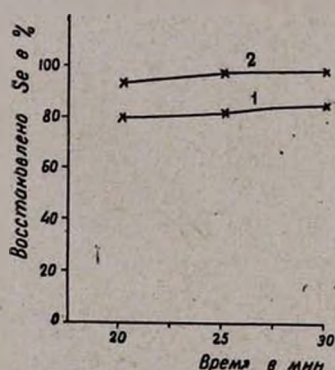


Рис. 6. Зависимость восстановления селенистой кислоты от времени ($t = 60^\circ$, 6 н HCl).

1. Без Cu^{2+} . 2. В присутствии Cu^{2+} .

Поскольку в присутствии меди выделение суммы селена и теллура можно провести в короткий промежуток времени, удобнее сначала выделить сумму селена и теллура, затем, растворяя осадок, вновь провести разделение селена и теллура гипофосфитом в оптимальных для них условиях. Поэтому осаждение суммы селена и теллура проводилось при температуре 80° , а фильтрование соответствующего осадка через 20—25 минут. Полученный осадок растворялся в соляной кислоте, содержащей несколько капель азотной кислоты. Затем селен осаждался гипофосфитом из

6—7 н раствора HCl, при температуре $50-60^\circ$. К фильтрату, перед осаждением теллура гипофосфитом, добавлялось 5—10 мг Cu^{2+} .

* В присутствии 10—40 мг меди.

Раствор нагревался до 70—80°, а осадок теллура отфильтровывался через 15—20 минут.

Опыты, проведенные на искусственных смесях, дали удовлетворительные результаты (табл. 2, опыты 1—16).

Золото, будучи отдельно взято, не осаждается в условиях восстановления селена даже при кипячении раствора, а в условиях восстановления теллура осаждается сразу. При совместном присутствии Se, Te и Au происходит осаждение золота как в условиях восстановления селена, так и теллура. Таким образом, дробное разделение селена и теллура в присутствии золота становится невозможным.

Указанному разделению железо (III) не мешает (табл. 2, опыты 1—10).

Таблица 2

Определение селена и теллура в искусственных смесях

№ п/п	Взято в мг		Получено в мг		Относительная ошибка в %		Примечание
	Se	Te	Se	Te	Se	Te	
1	0,100	0,200	0,100	0,195	0,00	—2,50	в присутствии Fe^{3+}
2	0,200	0,150	0,195	0,150	—2,50	0,00	.
3	0,300	0,100	0,305	0,100	+1,60	0,00	.
4	0,200	0,200	0,195	0,200	—2,50	0,00	.
5	0,100	0,150	0,100	0,150	0,00	0,00	.
6	0,200	0,100	0,195	0,100	—2,5	0,00	.
7	0,300	0,100	0,300	0,100	0,00	0,00	.
8	0,300	0,150	0,300	0,148	0,00	—1,30	.
9	0,200	1,150	0,190	0,148	—5,00	—1,30	.
10	0,200	0,150	0,190	0,150	—5,00	—0,00	.
11	0,200	0,150	0,195	0,150	—2,50	0,00	.
12	0,200	0,150	0,195	0,150	—2,50	0,00	.
13	0,200	0,150	0,200	0,145	0,00	—3,30	.
14	0,200	0,150	0,195	0,150	—2,50	0,00	.
15	0,200	0,150	0,195	0,145	—2,50	—3,30	.
16	0,200	0,150	0,200	0,150	0,00	0,00	.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 19 VI 1965

ՍԵԼԵՆԱՅԻՆ ՆՎ ԹԵԼՈՒՐԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ՝

ՀԻՊՈՖՈՍՖԻՏՈՎ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ժ. Մ. Առաքաճյան և Վ. Մ. Թառաճյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է նատրիումի հիպոֆոսֆիտով սելենալին և թելուրալին թթուների վերականգնման ռեակցիան՝ կախված հիմնական գործոններից՝

միջավայրի թթվությունից, ջերմաստիճանից և վերականգնման ընթացիկ տեղությունից:

Հաստատված է, որ սելենալին թթվի վերականգնումը գործնականում ընթանում է աղաթթվի 6—7 ն լուծույթում 50—60°-ում, 0,5 ժամում, եռացման պայմաններում՝ 0,25 ժ. ընթացքում: Թեթևալին թթուն վերականգնվում է 0,5—4 ն աղաթթվի լուծույթում՝ 70°-ից բարձր ջերմաստիճանում 0,5 ժ. ընթացքում:

Սելենալին և թեթևալին թթուների կոտորակալին վերականգնումն թանում է աղաթթվի 6—7 ն լուծույթում, 50—60° տաքացման պայմաններում՝ 1 ժ. ընթացքում:

Ուղեկցող տարրերից՝ պղինձը (II) կատալիզում է թեթևալին թթվի վերականգնման ռեակցիան 6 ն թթվի լուծույթում սենյակալին ջերմաստիճանում, իսկ սելենալին թթվի դեպքում՝ 50—60° տաքացման պայմաններում:

Ոսկու ներկայությամբ հնարավոր չէ կատարել սելենի և թեթևալին տոորակալին բաժանում, իսկ երկաթը չի խանգարում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. J. G. Challis, *Analyst.*, 67, 186 (1942); B. E. Evans, *Analyst.*, 67, 346 (1942); B. E. Evans, *Analyst.*, 76, 906 (1951).
2. B. E. Evans, *Analyst.*, 71, 68 (1946).
3. B. E. Evans, *Analyst.*, 67, 387 (1942).
4. А. К. Бабоко, Т. Т. Мумяева, *ЖХХ*, 3, 2083 (1958).
5. H. W. Lakin, C. E. Thompson, *U. S. geol. surv.. Prof. Papers.*, 450 E 128 (1963) [C. A. 59, 3299 (1963)].