

ОТДЕЛЕНИЕ ТЕЛЛУРА ОТ ВИСМУТА МЕТОДОМ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

М. В. ДАРБИНЯН и Э. Е. КАПАНЦЯН

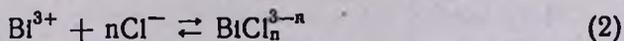
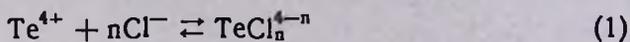
В статических условиях изучено ионообменно-хроматографическое поведение теллура и висмута в солянокислых растворах (рН—6 до 10 н. HCl) на катионитах КУ-1, КУ-2 и анионитах АВ-17, АВ-18, АН-23 и ЭДЭ-10л. Разработан новый анионообменный метод отделения теллура от висмута. Метод проверен на искусственных смесях и применен для анализа местного теллуровисмутитового минерала.

Теллур ассоциируется главным образом с золотыми, серебряными и висмутовыми рудами. Большой практический интерес представляет отделение теллура от сопутствующих элементов, в частности, от висмута. Основные методы отделения теллура от ряда элементов, описанные в литературе [1], сводятся к выделению его из кислых растворов в элементарном состоянии различными восстановителями. После необходимой предварительной обработки теллур можно отделить от Pb, Bi, Hg, Cu, Au, Se. Однако эти методы трудоемки и требуют большой затраты времени.

В последнее время для разделения и последующего аналитического определения элементов успешно применяется ионообменная хроматография. Мы не нашли в литературе данных по ионообменному разделению Te и Bi. Однако известны работы по извлечению висмута и отделению от других элементов [2], а также по отделению теллура от других элементов [3].

Целью настоящей работы является изучение возможности отделения теллура от висмута из солянокислых растворов при помощи ионообменных смол.

Комплексообразование теллура и висмута с Cl^- -ионами в общей форме описывается следующими уравнениями:



Мы изучили сорбцию теллура и висмута ионообменниками из солянокислых растворов с различным содержанием HCl (рН6—10 н. HCl). В качестве сорбентов были использованы сильнокислотные катиониты КУ-1 и КУ-2 в H^+ -форме и аниониты АН-23, ЭДЭ-10л, АВ-17 и АВ-18 в Cl^- -форме. Опыты проводили в статических условиях: 0,5 г воздушно сухого ионита (величина зерен 0,5—1,0 мм) взбалтывали с 25 мл изучаемого раствора до установления равновесия ($\approx 1,5$ часа). Концентрация Te и Bi в исходных растворах

была $[\text{Te}^{4+}] - 3,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{Bi}^{3+}] - 1,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л. После отделения равновесных растворов от ионообменников в аликвотной части фотометрически определяли содержание непоглощенного теллура по реакции с хлористым оловом [4], содержание висмута—по реакции с тиомочевинной [5] и рассчитывали % поглощения изучаемых элементов.

Катионное поглощение. На рисунке 1 приведены зависимости поглощения теллура и висмута катионитами КУ-1 и КУ-2 от кислотности среды.

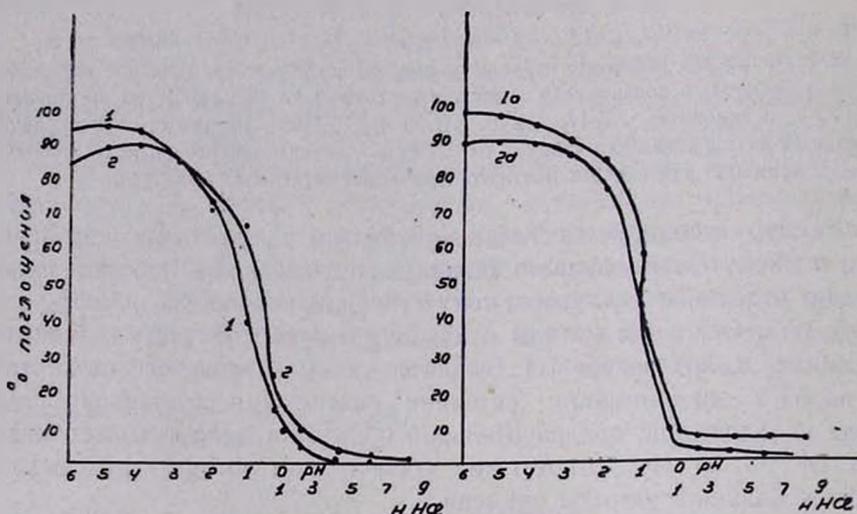


Рис. 1. Поглощение теллура и висмута из солянокислых растворов: 1. поглощение висмута катионитом КУ-1, 2. поглощение теллура катионитом КУ-1, 1а. поглощение висмута катионитом КУ-2, 2а. поглощение теллура катионитом КУ-2.

Как видно из кривых, при pH 6—1 Те почти полностью поглощается из солянокислых растворов катионитами КУ-1 и КУ-2, вероятно, в виде существующих в этих условиях теллурил-ионов TeO^{2+} . При высоком содержании HCl поглощение теллура катионитами снижается, по-видимому, в результате образования анионных хлоридных комплексов TeCl_5^- или TeCl_6^{2-} .

Поглощение висмута катионитами из солянокислых растворов с pH 2—6 высокое (80—100%) (рис. 1, кривая 1), что, вероятно, объясняется наличием в этих условиях положительных ионов BiCl_n^{3-n} ($n \leq 3$). С повышением кислотности сорбция висмута снижается, что по-видимому, является результатом сдвига равновесия (2) в сторону образования нейтральных и отрицательно заряженных комплексных хлоридных ионов BiCl_n^{3-n} ($n \geq 3$). Из полученных данных по изучению катионного поглощения теллура и висмута следует, что заметной разницы в их поведении на катионитах нет. Разделение этих элементов с помощью катионитов осуществить невозможно.

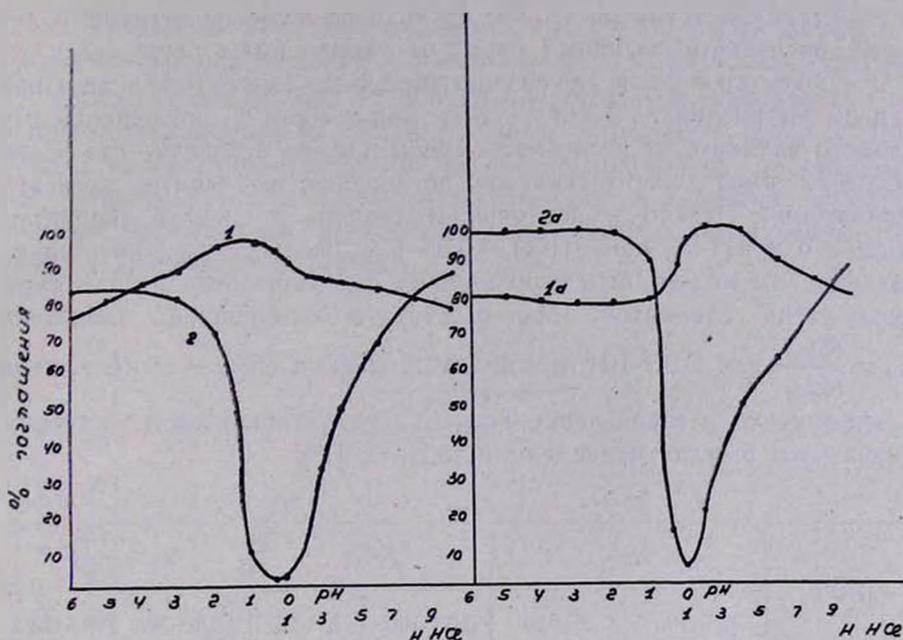


Рис. 2. Поглощение теллура и висмута из солянокислых растворов: 1. поглощение висмута анионом АН-23, 2. поглощение теллура анионом АН-23, 1а. поглощение висмута анионом ЭДЭ-10 п, 2а. поглощение теллура анионом ЭДЭ-19 п.

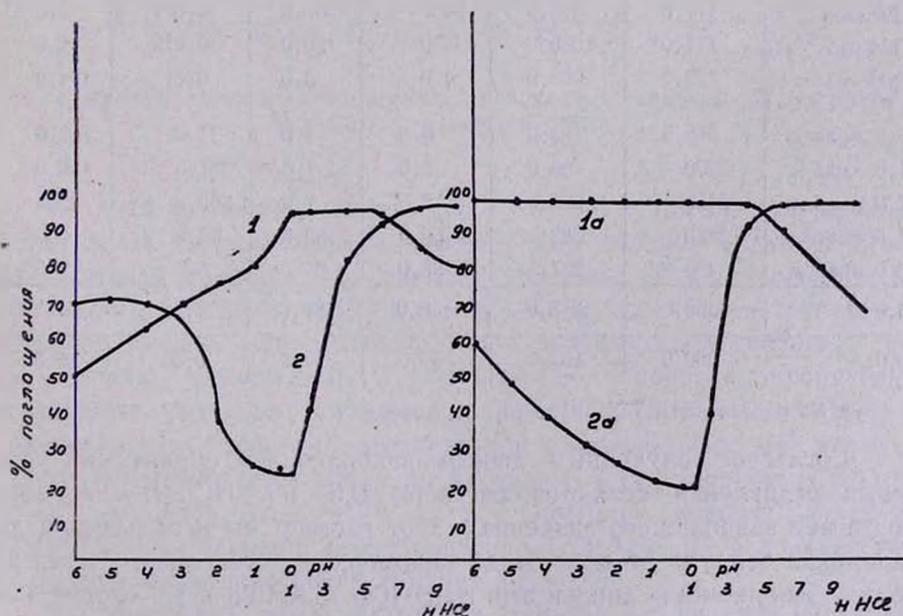


Рис. 3. Поглощение теллура и висмута из солянокислых растворов: 1. поглощение висмута анионом АВ-17, 2. поглощение теллура анионом АВ-17, 1а. поглощение висмута анионом АВ-18, 2а. поглощение теллура анионом АВ-18.

Анионное поглощение. Мы изучали поглощение теллура и висмута анионитами различных марок из солянокислых растворов.

Опыты проводили аналогично описанным выше. Результаты приведены на рисунках 2 и 3 в виде зависимости % поглощения изучаемого элемента от кислотности среды. Опыты показали, что в этих условиях имеет место заметное поглощение изучаемых элементов анионитами. Однако в поглощении теллура и висмута анионитами ЭДЭ-10п и АН-23 при (HCl) — 0,5—1 н наблюдается значительная разница, что может быть использовано для разработки метода разделения этих элементов. Мы рассчитали коэффициент разделения $K_p = \frac{Kd_{\text{Вl}}}{Kd_{\text{Te}}}$ для ЭДЭ-10п и для АН-23 ($Kd_{\text{Вl}}$ и Kd_{Te} — соответственно коэффициенты распределения Те и Вl между анионитом и раствором). Результаты расчета приведены в таблице 1.

Таблица 1

[HCl]	$Kd_{\text{Вl}}^*$		Kd_{Te}		$K_p = \frac{Kd_{\text{Вl}}}{Kd_{\text{Te}}}$	
	ЭДЭ-10п	АН-23	ЭДЭ-10п	АН-23	ЭДЭ-10п	АН-23
pH = 6	200,0	150,0	2450	235,5	0,0816	0,636
pH = 5	200	200,0	2450	200,0	0,0816	1,00
pH = 4	177,0	262,5	2450	235,5	0,072	1,114
pH = 3	177,0	335,0	2450	200,0	0,072	1,675
pH = 2	177,0	1060,0	2450	120,0	0,072	9,0
pH = 1	185,0	1060,0	450	5,5	0,41	174,0
0,5 моль/л	366,5	783,0	8,8	1,0	41,6	783,0
1,0 моль/л	2450	450,0	2,63	1,0	331,0	450,0
2,0 моль/л	2450	295,0	12,5	7,0	200,0	42,0
4,0 моль/л	2450	283	50,0	50,0	49,0	5,66
6,0 моль/л	450	227,5	85,0	81	5,4	2,53
8,0	283,0	213,0	150,0	200,0	1,89	1,065
10,0	200,0	167,0	366,5	350,0	0,54	0,5

* Kd рассчитали по формуле [6].

Согласно полученным данным наиболее благоприятными условиями разделения являются растворы 0,5—1 н HCl, т. к. K_p здесь достигает наибольшего значения. Этот раствор мы использовали для отделения теллура от висмута в динамических условиях. Через колонку, заполненную анионитами ЭДЭ-10п и АН-23 в СГ-форме (высота слоя 10 см, диаметр 1 см) предварительно пропускали раствор 1,0 н HCl, а затем со скоростью 4 мл/мин, пропускали 25 мл 1,0 н по HCl исследуемого раствора, содержащего по $3,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л теллура и $1,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л висмута. Через колонку пропускали раствор 1 н

HCl со скоростью 4 мл/мин, собирали фракции элюата по 25 мл и в каждой из них определяли ионы металлов фотометрическим методом.

Опыты показали, что Вl прочно удерживается анионитами и не элюируется указанным раствором, а теллур вымывается в элюат. Для полного извлечения теллура из анионитов оказалось достаточным (рис. 4) пропускать 75—100 мл 1 н HCl. Для элюирования висмута наиболее эффективным является 5%-ный раствор тиомочевины. Результаты приведены на рисунке 5.

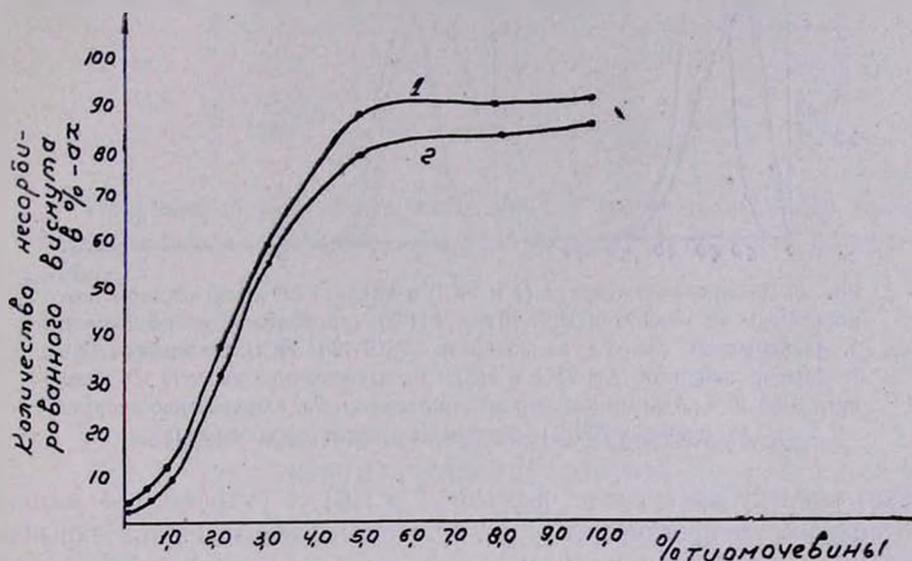


Рис. 4. Процент непоглощенного висмута из раствора тиомочевины: 1. анионитом ЭДЭ-10 п; 2. анионитом АН-23.

Из двух изучаемых анионитов ЭДЭ-10 п и АН-23, для практических целей более выгодным является тот, который обладает большей объемной емкостью, по данному элементу. Мы изучали обменные емкости анионитов ЭДЭ-10 п и АН-23 до проскока по висмуту в растворах 1 н HCl. Опыты проводили в динамических условиях. Через колонки, заполненные 3 г указанных анионитов, пропускали исследуемые растворы, содержащие висмут. Появление висмута в элюате обнаруживали по реакции с тиомочевинной. Проскок висмута в элюат обнаруживается после пропускания через анионит ЭДЭ-10 п 360 мг, а через АН-23—279 мг Вl. Обменная емкость анионита ЭДЭ-10 п по Вl, больше, чем анионита АН-23; поэтому в дальнейшем для работы мы использовали анионит ЭДЭ-10 п.

Мы проверяли метод отделения теллура от висмута на искусственных смесях, содержащих различные количества изучаемых элементов. Исследуемые растворы пропускали со скоростью 4 мл/мин, через колонку, заполненную анионитом ЭДЭ-10 п в СГ-форме (высота слоя 10 см, диаметр 1 см, величина зерен 0,5—1 мм). Затем

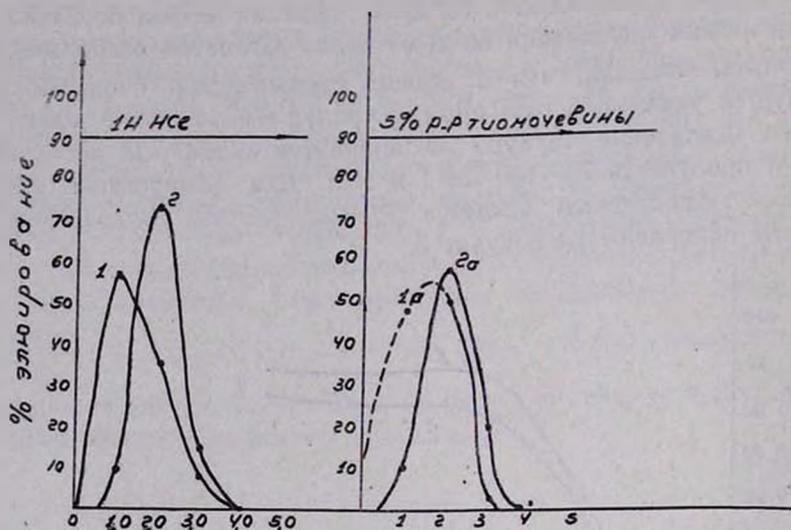


Рис. 5. Элюирование теллура (1 н НСl) и висмута (5%-ный раствор тиомочевины) из анионитов ЭДЭ-10 п и АН-23 (число фракции по 25 мл): 1. элюирование теллура из анионита ЭДЭ-10л НСl, 2. элюирование теллура из анионита АН-23 1 н НСl, 1а. элюирование висмута из анионита ЭДЭ-10 п 5%-ным раствором тиомочевины, 2а. элюирование висмута из анионита АН-23 5%-ным раствором тиомочевины.

через колонку пропускали раствор 1 н НСl со скоростью 4 мл/мин до полного элюирования теллура, а затем извлекали из колонки висмут путем элюирования 5%-ным раствором тиомочевины. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты разделения Вl и Те из искусственных смесей на анионите ЭДЭ-10 п (колонка $l = 10$ см, $d = 1$ см, скорость протекания 4 мл/мин раствора 1,0 н НСl)

Взято в мг		Получено в мг		Расход промывных растворов в мл	
Те	Вl	Те	Вl	1,0л НСl для вымывания теллура	5%, тиомочевины для вымывания висмута
1,0	1,0	1,0	1,0	75,0	75,0
5,21	4,79	4,17	4,78	100,0	100,0
52,1	48,1	50,9	48,6	125,0	125,0

Разработанный метод был проверен на местном сырье—теллуrowисмутовом минерале; 0,1 г тонко измельченного минерала разлагали в стакане смесью 10—15 мл концентрированной НСl и 1—2 мл HNO₃ при нагревании на водяной бане до полного удаления окислов азота. Полученный раствор разбавляли водой до 1 н по НСl и пропускали его через колонку с анионитом ЭДЭ-10п. Теллур элюировали 1 н раствором НСl, Вl—5%-ным раствором тиомочевины. Полученные

результаты приведены в таблице 3. Там же приведены результаты определения Te и Вl в теллуровисмутите классическим методом [1].

Таблица 3

Результаты анализа минерала теллуру-висмутита, после разделения хроматографическим методом (анионит ЭДЭ-10 п в Cl-форме)

Метод разделения				Относительная ошибка в %-ах	
хроматографический		классический [1]		Вl	Te
Вl %	Te %	Вl %	Te %		
45,0	47,62	46,0	48,5	2,17	1,81
45,0	48,0	46,0	48,5	2,17	1,03
45,0	48,0	46,0	48,5	2,17	1,03

Полученные результаты показывают, что разработанный анионо-обменный метод отделения теллура от висмута является быстрым и удобным.

Ереванский государственный
университет

Поступило 10 VI 1965

ԹԵԼԼՈՒՐԻ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ ԲԻՍՄՈՒԹԻՑ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ
ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՅԻԱՅԻ ՄԵԹՈՒՂ

Մ. Վ. ԴԱՐԻՆՅԱՆ և Է. Ե. ՂԱՓԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Թելուրը և բիսմութը հաճախ լինում են իրար հետ միասին տեղաբաշխված և բիսմութիտային միներալի Bi_2Te_3 , պելզենիտի $Bi_3Te_2 (Bi_{2+x}Te_{3-x})$ և տետրադիմիտի Bi_2Te_2S տեսքով և նրանց բաժանումը հետաքրքրություն է ներկայացնում: Բիսմութի և թելուրի իոնափոխանակային բաժանման մասին գրականության մեջ տվյալներ չկան:

Ներկա աշխատանքի նպատակն է ուսումնասիրել բիսմութը և տելուրը միմյանցից բաժանելու հնարավորությունը հայրենական մի շարք կատիոնիտների՝ КУ-1, КУ-2 և անիոնիտների АН-23, ЭДЭ-10п, АВ-17 և АВ-18 վրա, ստատիկ պայմաններում:

Պարզված է որ բաժանումը հնարավոր է АН-23 և ЭДЭ-10п անիոնիտների վրա: Ավելի հարմար է սրանցից նախ ընտրել ЭДЭ-10п, քանի-որ նա բիսմութի համեմատությամբ ավելի բարձր կլանողականություն ունի: Բաժանման մեթոդը կիրառված է տելուրաբիսմութային միներալի վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Ф. Гилебрандт, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, Москва, 1960, стр. 352.
2. F. Nelson, K. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 76, 5916 (1954).

- В. В. Степин, В. И. Полюсова, Е. В. Силаева, „Хроматография, ее теория и применение“. Изд. АН СССР, Москва, 1960, стр. 230; М. Н. Зверева, Н. И. Виноградова, Вестник Ленинградского университета, 10, 142, (1961) (РЖХ, 24Д, 34, 1961).
3. Y. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 89 (1955); М. В. Дарбинян, Э. Е. Капанян, Изв. АН АрмССР, 18, 18 (1965); Н. П. Стрельникова, Г. Г. Лыцова, Зав. лаб., 26, 142 (1960).
4. И. Е. Блюм, А. Ф. Глазкова, Г. А. Сысоева, Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций, Бюллетень, 8, 184 (1958).
5. N. M. Lisicki, D. F. Boltz, Anal. Chem., 27, 1722 (1955).
6. Л. П. Алмазкин, Т. Л. Белявская, Л. А. Бажанова, Вест. Моск. унив., 2, 167 (1956).