

Химия

УДК 546.23+546.24+546.87+543.544

Ջ. Ն. ՕԳԱՆԵՅԱՆ, Ջ. Ե. ԿԱՓԱՆՅԱՆ, Բ. Ա. ՏԱՐԿԻՅԱՆ, Գ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

ИОННООБМЕННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
СЕЛЕНА, ТЕЛЛУРА И ВИСМУТА ИЗ ХЛОРНОКИСЛЫХ
РАСТВОРОВ

Изучена возможность разделения селена, теллура и висмута из хлорнокислых растворов на катионите КУ-2 в Н форме и на анионите АВ-17 в СЮ₄ форме. Разработан ионнообменно-хроматографический метод разделения селена, теллура и висмута на катионите КУ-2 в Н-форме, заключающийся в следующем: при рН 2,5—3,0 селен отделяется от висмута и теллура, затем последовательно вымывается теллур 0,5 М НСЮ₄, а висмут—1 М НСІ. Разработанный метод был применен для разделения искусственных смесей.

Для изучения состояния селена (IV), теллура (IV) и висмута (III) в качестве некомплексобразующего вещества применяется хлорная кислота.

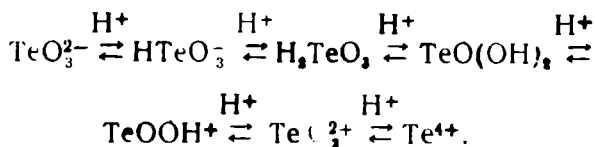
В рудах селен, теллур и висмут сопровождают друг друга, и их анализ довольно затруднен, поэтому для аналитических целей целесообразно их разделение из хлорнокислых растворов. В литературе приводится ряд методов разделения вышеуказанных элементов из сернокислых [1], солянокислых [2] и азотнокислых [3] растворов. Работ же по разделению этих элементов из хлорнокислых растворов не известно. Между тем разделение вышеуказанных элементов из хлорнокислых растворов представляет большой интерес.

Ранее нами было изучено состояние теллура и селена из хлорнокислых растворов [4, 5], а данные о состоянии висмута в хлорнокислых растворах известны из [6].

Экспериментальная часть. Нами исследована возможность разделения селена, теллура и висмута в статических и динамических условиях на катионите КУ-2 в II форме и на анионите АВ-17 в СЮ₄ форме в широком интервале кислотности: от рН4 до 6 М НСЮ₄. Концентрация селена, теллура и висмута в исходных растворах составляла $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Полученные данные статических опытов приведены в виде рис. 1, 2. Из кривых видно, что процент поглощения Те (IV) при рН4 высок на анионите (80%), а на катионите—практически нулевой. Это обусловлено существованием анионов TeO_3^{2-} при данной кислотности. Дальнейшее повышение кислотности приводит к понижению поглощения теллура на анионите и повышению на катионите, что можно объяснить понижением величины заряда в результате образования HTeO_3^- анионов. При рН2 поглощение теллура высокое как на катионите, так и на анионите, что обуславливается существованием электронеутральных

молекул H_2TeO_3 , которые в виде белого осадка осаждаются как на катионите, так и на анионите. Затем при повышении кислотности теллур переходит в положительно заряженные катионы— $TeOOH^+$, TeO^{2+} и $Te(IV)$, вследствие чего поглощение катионитом повышается, а анионитом—понижается. Повышение поглощения катионитом обусловлено увеличением положительного заряда по схеме



Из кривых рис. 1 видно, что процент поглощения $Bi(III)$ при $pH 4$ до $1 M HClO_4$ высок как на катионите, так и на анионите. что объясняется образованием основных солей висмута, молекулярно-адсорбируемых на ионитах.

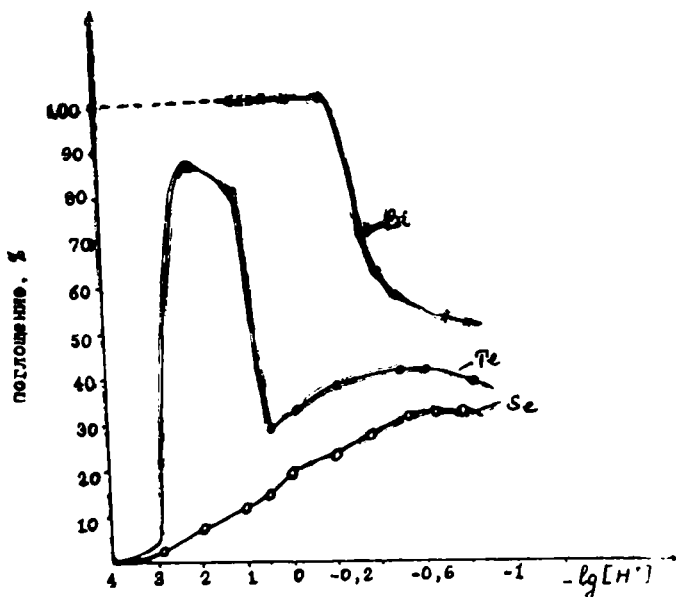


Рис 1. Зависимость процента поглощения селена, теллура и висмута от кислотности ($HClO_4$) ($pH 4$ до $6 M$) на катионите КУ-2 в H-форме.

Вследствие увеличения концентрации кислоты в связи с преобладанием положительно заряженных ионов Bi^{3+} поглощение на анионите падает резко, чем на катионите. Выше $3 M HClO_4$ поглощение падает на вышеуказанных ионитах, что можно объяснить конкурирующим действием хлорной кислоты.

Поглощение селена анионитом $pH 4$ высокое (30%), а дальнейшее повышение кислотности ($pH 4-0,5 M$) приводит к понижению процента поглощения, что объясняется существованием SeO_3^{2-} и $HSeO_3^-$ —ионов. При $pH 4$ на катионите отсутствует, оно повышается с увеличением кислотности среды. Это обстоятельство объясняется тем, что с увеличением величины положительно заряженных ионов $Se(OH)_2^+$, $Se(OH)_3^+$ [5] происходит некоторое понижение сорбции селена на катионите при высокой кислотности, что можно объяснить конкурирующим действием кислоты.

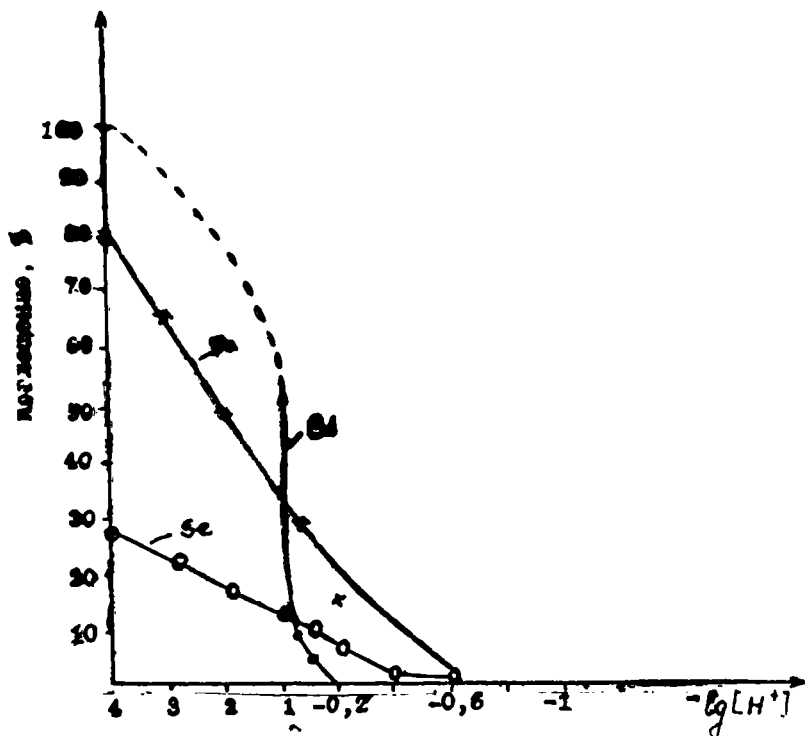


Рис. 2. Зависимость процента поглощения селена, теллура и висмута от кислотности (HClO_4) (рН до 6 М) на анионите АВ-17 в ClO_4 форме.

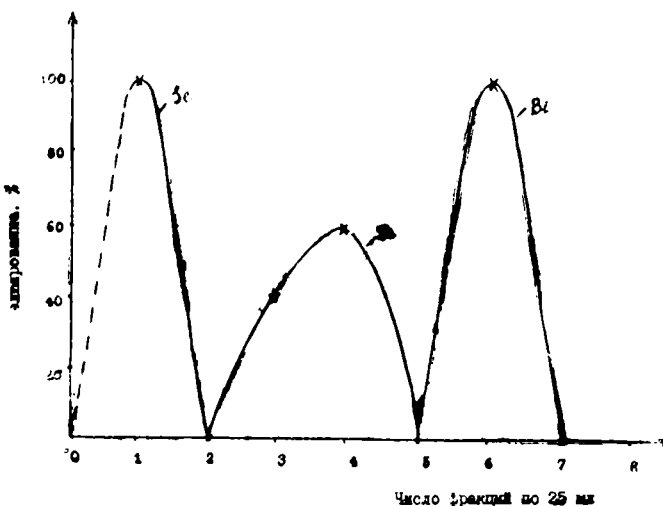


Рис. 3. Кривые вымывания селена, теллура и висмута из хлорнокислых растворов на катионите КУ-2 в Н-форме.

На основании данных статических опытов нами рассчитаны коэффициенты распределения (K_d) и разделения (K_F), которые приведены в табл. 1, 2. Результаты статических опытов (табл. 1, 2) показывают, что разделение селена, теллура и висмута, по-видимому, возможно из среды хлорной кислоты при следующих условиях:

на катионите КУ-2 в Н-форме при рН 2,5—3,0 можно отделить се-

лен от теллура и висмута, а при 0,5 М кислоты можно отделить теллур от висмута дальнейшим вытеснением висмута 1 М раствором соляной кислоты.

Таблица 1

Коэффициенты распределения (K_a) и разделения (K_p) Se, Te, Bi из хлорнокислых растворов на катионите КУ-2 в Н-форме

pH и М	K_a'	K_a''	K_a'''	K_p'	K_p''	K_p'''
	Se	Te	Bi	K_{aSe}/K_{aBi}	K_{aSe}/K_{aTe}	K_{aBi}/K_{aTe}
pH = 4	0,0	0,0	—	—	—	—
pH = 3	0,62	0,0	—	—	—	—
pH = 2	1,38	146,0	—	—	0,006	—
pH = 1	2,22	80,0	—	—	0,027	—
0,3	2,46	—	—	—	—	—
0,5	3,89	7,30	—	—	0,514	—
0,7	5,50	—	—	—	—	—
1,0	5,61	8,57	—	—	0,658	—
2,0	7,02	11,4	—	0,03	0,615	0,501
3,0	7,02	16,36	32,63	4,63	0,429	—
4,0	7,02	—	27,61	3,933	—	0,567
5,0	7,02	13,33	23,47	3,343	0,529	—
6,0	7,02	10,76	20,0	2,849	0,652	0,538

Далее, в динамических условиях была исследована возможность разделения вышеуказанных элементов на катионе КУ-2 в Н-форме при скорости пропускания 4 мл/мин и pH 2,5. В растворах (проба 25 мл), элюирующих из колонки, определялись количества селена, теллура и висмута фотометрически.

Таблица 2

Коэффициенты распределения (K_a) и разделения (K_p) Se, Te, Bi из хлорнокислых растворов на анионите АВ-17 в ClO₄-форме

pH и М	K_a'	K_a''	K_a'''	K_p'		K_p''		K_p'''	
	Se	Te	Bi	K_{aSc}/K_{aBi}	K_{aBi}/K_{aSe}	K_{aSe}/K_{aTe}	K_{aTe}/K_{aSe}	K_{aBi}/K_{aTe}	K_{aTe}/K_{aBi}
pH = 4	7,02	80,0	—	—	—	0,09	11,39	—	—
pH = 3	5,97	37,14	—	—	—	0,16	6,22	—	—
pH = 2	3,81	18,4	—	—	—	0,20	4,82	—	—
pH = 1	2,47	18,4	17,6	0,14	7,12	0,134	7,44	1,04	0,956
0,3	2,22	—	3,25	0,683	1,46	—	—	—	—
0,5	1,28	7,77	0,83	1,54	0,64	0,160	6,07	—	—
0,7	1,408	—	0,0	—	0,0	—	—	9,36	0,106
1,0	0,202	3,52	0,0	—	0,0	0,057	4,95	—	—
2,0	0,0	2,22	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—	0,0
3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—	0,0	0,0
4,0	0,0	—	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—
6,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Как видно из кривых (рис. 3), вначале вымывается селен раствором HClO₄ (50 мл), в этих условиях теллур и висмут остаются и поглощаются полностью. Теллур вымывается 0,5 М HClO₄ (75 мл), а висмут — 1 М HCl (50 мл).

Разделение смеси, содержащей Se, Te и Bi, в среде серной кислоты на катионите КУ-2 в Н-форме*

	Взято $\gamma/25$ мл			Средняя квадратичная ошибка			Найдено $\bar{x} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$		
	Se	Te	Bi	$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$			Se	Te	Bi
				Se	Te	Bi			
1:1:10	100	100	1000	0,2	1,1	0,81	99,2 \pm 0,48	98,7 \pm 2,66	999,6 \pm 1,97
10:1:1	1000	100	100	0,53	1,1	0,87	998,6 \pm 1,18	98,7 \pm 2,66	99,2 \pm 2,1
1:10:1	100	1000	100	0,2	0,87	0,87	99,2 \pm 0,48	999,5 \pm 2,1	99,2 \pm 2,1
1:1:1	1000	1000	1000	0,533	0,87	0,81	998,6 \pm 1,18	999,5 \pm 2,1	999,6 \pm 1,97
10:10:1	1000	1000	100	0,53	0,87	0,87	998,6 \pm 1,18	999,5 \pm 2,1	99,2 \pm 2,1
1:10:10	100	1000	1000	0,2	0,87	0,81	99,2 \pm 0,48	999,5 \pm 0,0	999,6 \pm 1,97

* Размеры колонки: 1×10 см; $V = 25$ мл, скорость протекания 5 мл/мин. Вероятность Стюдента: $\alpha = 0,95$; $n = 3$; $t = 4,3$.

Разработанный нами метод был применен для разделения искусственных смесей. Полученные данные приведены в табл. 3.

Кафедра неорганической химии

Поступила 27.06.1986

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабян Г. Г., Капанян Э. Е., Оганесян Э. Н. Ионнообменно-хроматографическое разделение селена, теллура и висмута из сернокислотных растворов.—Уч. зап., ЕГУ, 1972, № 3, с. 47.
2. Дарбинян М. В., Капанян Э. Е. Отделение теллура от висмута методом ионнообменной хроматографии.—Арм. хим. ж., 1968, № 21, с. 103.
3. Бабян Г. Г., Капанян Э. Е., Оганесян Э. Н. Ионнообменно-хроматографическое разделение селена, теллура и висмута из азотнокислых растворов.—Арм. хим. ж., 1972, XXV, № 4, с. 291.
4. Набиванец Б. И., Капанян Э. Е., Оганесян Э. Н. Состояние теллура (IV) в растворах хлорной кислоты.—Ж. неорг. хим., 1974, т. XIX, вып. 3, с. 729.
5. Оганесян Э. Н., Капанян Э. Е., Саркисян Р. А., Набиванец Б. И., Бабян Г. Г. Состояние селена (IV) в растворах хлорной кислоты.—Ж. неорг. хим., 1984, т. 29, вып. 10, с. 2545.
6. Капанян Э. Е., Набиванец Б. И. Определение состава и прочности нитратных комплексов висмута методом ионнообменной хроматографии.—Укр. хим. ж., 1967, т. XXXIII, с. 961.

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է սելենի, թելուրի և բիսմութի իոնափոխանակային բաժանման հնարավորությունը պերքլորական թթվի լուծույթներից $KY-2$ H ձևի կատիոնիտի և $AB-17 ClO_4$ ձևի անիոնիտի վրա $pH=4-6U$ թթվի միջավայրում:

Ցույց է տված, որ սելենի, թելուրի և բիսմութի բաժանումը հնարավոր է $KY-2$ H ձևի կատիոնիտի վրա $pH=3,5$ -ի պայմաններում:

Summary

The possibility of selenium, tellurium and bismuth separation by ion-exchange from perchloric solutions on $KY-2H^+$ form cationites and $AB-17ClO_4^-$ form anionites in the media of $pH=4-6$ M acid has been investigated.

It has been shown that the separation of selenium, tellurium and bismuth is possible on the cationite of $KY-2H^+$ form when $pH=3.5$.