

СООСАЖДЕНИЕ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА С КОЛЛЕКТОРАМИ

И. П. ОНУФРИЕНОК, В. М. АКСЕНЕНКО, Е. С. НОВИКОВА

(Представлено научным семинаром кафедры аналитической химии)

При малых содержаниях селена и теллура количественное осаждение их из растворов возможно только с применением коллекторов. Для этой цели известно применение Fe^{3+} и Al^{3+} в условиях осаждения их гидроокисей [1, 2]. Предполагают, что селениты и теллуриды при этом образуют соответствующие соли железа и алюминия. Известно также, что теллур при этом выделяется количественно, а селен незначительно, особенно заметно недоосаждение селена, если осаждение проводится в щелочной среде от аммиака. Что касается соосаждения селена и теллура в виде элементарных с коллекторами, то в литературе нами не встречено работ, указывающих на такую возможность.

Изучая соосаждение селена и теллура, мы использовали в качестве коллекторов для селенитов и теллуридов Fe^{3+} , Al^{3+} , V^{5+} и Ce^{3+} и для соосаждения элементарных селена и теллура — мышьяк. Предполагая в дальнейшем использовать соосаждение селенитов и теллуридов с коллекторами для отделения последних от платиноидов и меди, мы решили найти коллекторы, которые бы количественно соосаждали селениты и теллуриды в слабоаммиачной среде.

Соосаждение селенитов и теллуридов и дальнейшее определение селена и теллура проводились по следующей прописи.

К аликвотным частям стандартных растворов теллуридов или селенитов добавлялись соответствующие количества растворов коллекторов, указанных в таблицах 1—5. Полученные растворы подкислялись по 1 мл HCl (1:1), прибавлялось к ним по 10 капель 0,1-проц. раствора фенолфталеина и производилось осаждение аммиаком до слабо-розового окрашивания. Если соосаждение велось в присутствии меди, то аммиак добавлялся до слабого посинения раствора над осадком. Полученные осадки отфильтровывались и промывались 2-проц. раствором хлористого аммония, к которому добавлялся аммиак до слабого окрашивания фенолфталеина. Если в растворе присутствовала медь, то промытый осадок растворялся в HCl (1:1) и снова переосаждался до полного удаления меди.

Осадки после промывания растворялись в HCl (1:1), растворы собирались в мерные колбы на 50 мл, где селен или теллур восстанавливались избытком SnCl_2 , далее добавлялось по 2 мл 1-проц. раствора желатина, растворы доводились до метки HCl (1:1) и перемешивались, после чего селен или теллур определялись колориметрически. При коло-

риметрировании для сравнения брались такие же аликвотные части стандартных растворов в мерные колбы на 50 мл, где производилось восстановление селена или теллура избытком SnCl_2 и дальнейшая подготовка для колориметрирования так же, как и для проб, подвергавшихся соосаждению. Полученные результаты показаны в таблицах 1—5.

Анализируя данные табл. 1 и 2, мы можем видеть, что теллур практически полно соосаждается с Fe^{3+} и с Vi^{3+} , но не полно с Ce^{3+} ; селен же практически полно соосаждается с Ce^{3+} и Vi^{3+} , но не полно с Fe^{3+} .

Как коллектор для селена и теллура Vi^{3+} был бы для наших целей весьма подходящим, но когда мы его испробовали для соосаждения селена в присутствии меди, то оказалось, что он в этом случае осаждает селен не количественно, даже если вводить его в десятикратном избытке против того, что требуется для соосаждения в отсутствие меди. Было очевидно, что часть селенита не успевает образовать селенит висмута до рН выпадения его гидроокиси, и при дальнейшем повышении рН селен (IV), не встречая трехвалентных катионов, образует селенит меди, который далее в аммиачной среде переходит в раствор. По этой же причине очевидно не подошел как коллектор Al^{3+} , который мы испробовали только качественно. Очевидно было, что в качестве коллектора необходимо выбрать трехвалентный катион не амфотерный, не дающий аммиаков, и в тоже время с рН выделения гидроокиси более высоким, чем Vi^{3+} , вот поэтому в качестве коллектора для селена нами был выбран Ce^{3+} . Кроме того, мы пришли к выводу, что для одновременного соосаждения селенита и теллурита необходим комбинированный коллектор. Таким коллектором оказалась смесь Fe^{3+} и Ce^{3+} (таблица 4).

Таблица 1

Соосаждение с 5 мл 0,4 N раствора FeCl_3		Соосаждение с 2 мл 25-проц. раствора CeCl_3		Соосаждение с 1 мл 0,3 N раствора $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$	
взято Те, мкг	получено Те, мкг	взято Те, мкг	получено Те, мкг	взято Те, мкг	получено Те, мкг
2000	2020	2000	1500	2000	1990
2000	1995	2000	1700	2000	2010
2000	1950	2000	1700	2090	1995

Таблица 2

Соосаждение с 5 мл 0,4 N раствора FeCl_3		Соосаждение с 2 мл 25-проц. раствора CeCl_3		Соосаждение с 1 мл 0,3 N раствора $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$	
взято Se, мкг	получено Se, мкг	взято Se, мкг	получено Se, мкг	взято Se, мкг	получено Se, мкг
2000	1724	2000	2040	2000	2080
2000	1764	2000	2013	2000	2030
2000	1777	2000	1955	2000	1940
200	192	200	199	—	—
200	194	200	200	—	—
200	194	200	201	—	—
20	18,4	20	20,8	—	—
20	19,2	20	19,5	—	—
20	18,8	20	21,0	—	—

Соосаждение селена в присутствии меди с помощью комбинированного коллектора показано в табл. 5.

Соосаждение элементарных Se и Te с As.

Известно было, что NaH_2PO_2 и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ выделяют из кислой среды элементарные Se, Te, As и Hg [3]. Известно также, что Se, Hg и As могут выделяться этими восстановителями в сильноокислотной среде, теллур для своего выделения требует более умеренной кислотности.

Таблица 3

Соосаждение с 1 мл 0,3 N раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ с добавкой 8 мл 0,2 N раствора CuSO_4		Соосаждение с 1 мл 0,3 N раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ с добавкой 15 мл 0,2 N раствора CuSO_4		Соосаждение с 10 мл 0,3 N раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ с добавкой 15 мл 0,2 N раствора CuSO_4	
взято Se, мкг	получено Se, мкг	взято Se, мкг	получено Se, мкг	взято Se, мкг	получено Se, мкг
2000	600	2000	666	2000	1562
2000	600	2000	600	2000	1500
2000	599	2000	599	2000	1538

Таблица 4

Соосаждение селена с 5 мл 0,4 N FeCl_3 и 2 мл 25-проц. раствора CeCl_3

взято Se, мкг	получено Se, мкг	взято Se, мкг	получено Se, мкг	взято Se, мкг	получено Se, мкг
2000	1990	200	200	20	18,8
2000	2010	200	197	20	19,1
2000	1987	200	201	20	19,1

Таблица 5

Соосаждение селена с 5 мл 0,4 N раствора FeCl_3 , 2 мл 25-проц. раствора CeCl_3		Соосаждение селена с 5 мл 0,4 N раствора FeCl_3 , 2 мл 25-проц. раствора CeCl_3 и 8 мл 0,2 N раствора CuSO_4		Соосаждение селена с 5 мл 0,4 N раствора FeCl_3 , 2 мл 25-проц. раствора CeCl_3 и 15 мл 0,2 N раствора CuSO_4	
взято, мкг	получено, мкг	взято, мкг	получено, мкг	взято, мкг	получено, мкг
200	200	200	202	200	199
200	197	200	202	200	201
200	201	200	198	200	202

Предполагая в дальнейшем полярографическое окончание определения селена и теллура, мы в качестве коллектора для последних выбрали мышьяк. Поэтому необходимо было подобрать границы кислотности растворов, из которых могли количественно выделяться селен и теллур совместно с мышьяком.

Прежде всего было испытано выделение мышьяка гипофосфитом кальция из 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8 N по соляной кислоте растворов, при этом отмечено, что гипофосфит кальция на холоду и при стоянии в течение суток не выделяет элементарный мышьяк ни из одного раствора. Нагревание на водяной бане в течение 10—15 минут вызывает восстановление мышьяка в 8, 7 и 6N по соляной кислоте растворах, позже через 20—25 минут начинается восстановление из 5 N по соляной кислоте раствора. Что касается восстановления мышьяка из 4, 3 и 2 N солянокислых растворов, то начало восстановления наблюдается только после кипячения растворов в течение нескольких минут. Далее было установлено, что селен и теллур из селенитов и теллуридов количественно выделяется гипофосфитом из 4, 6 и 8N по HCl растворов, при доведении этих растворов до кипения. Таким образом, можно рекомендовать совместное соосаждение селена и теллура с мышьяком по следующей прописи.

К 20 мл 8 N по соляной кислоте раствора, содержащего по 1 мг Se и Te в виде селенистой и теллуристой кислот, добавляют 1 мл раствора мышьяковистокислого натрия, содержащего 2 мг мышьяка и 4 мл 10-проц. раствора $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$. Раствор нагревают до кипения и затем оставляют на кипящей водяной бане 20 минут, после чего дают отстояться в течение 8 часов.

Выводы

1. Найдены оптимальные условия количественного соосаждения селенитов и теллуридов в слабоаммиачной среде с комбинированным коллектором, состоящим из Fe^{3+} и Ce^{3+} .

2. Найдены оптимальные условия для количественного соосаждения элементарных селена и теллура с мышьяком как коллектором.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу. ГОНТИ, Москва, стр. 355, 1957.

2. М. Ф. Прошкович, П. В. Фалеев. Аналитическое определение селена и теллура в рудах и продуктах их передела. Обогащение руд, № 2 (8), Ленинград, стр. 21—24, 1957.

3. М. М. Стукалов. Мышьяк и его руды. Сб. Анализ минерального сырья под редакцией Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского. ГОНТИ, Ленинград, стр. 495, 1956.