

## Лабораторная работа №3

### Разделение компонентов полиметаллической сульфидной руды

**Цель работы.** Определение компонентов руды с применением анионита для их разделения.

**Сущность работы.** Определение меди, железа и цинка в сульфидной полиметаллической руде связано с трудоемким разделением этих элементов; возможна также потеря цинка при отделении железа в виде гидроокиси. Разделение указанных выше элементов на анионите проводится пропусканием солянокислого раствора через колонку с хлористым анионитом. Хлоридные комплексные анионы цинка удерживаются им, а железо и медь вымываются 2 н. раствором HCl.

#### **Приборы и реактивы:**

*Хроматографическая колонка (рис. 88)*

*Стакан из жаростойкого стекла емкостью 150 мл.*

*Конические колбы емкостью 250 мл и 400 мл.*

*Анионит ЭДЭ-10П.*

*Серная кислота, разбавленная (1 : 1).*

*Азотная кислота, пл. 1,40 г/см<sup>3</sup>.*

*Соляная кислота, 2,0 н., раствор и разбавленная (1 : 1).*

#### **КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ**

Хроматография принадлежит к группе методов разделения, основанных на различных процессах распределения веществ между двумя фазами. Одной фазой является анализируемая жидкость, например какой-нибудь раствор или газ (смесь газов), другой фазой - твердый поглотитель (сорбент). При контакте этих двух фаз происходит химическое взаимодействие, например ионный обмен, или поглощение за счет сил Ван-дер-Ваальса, в результате чего вещества распределяются так, что концентрация анализируемых элементов в жидкости (или газе) уменьшается, происходит поглощение - сорбция анализируемых элементов твердым поглотителем. При соответствующем изменении условий, например при обработке поглотителя кислотой, другими растворителями или при нагревании, происходит обратный процесс - десорбция: поглощенные вещества переходят в жидкую или газообразную фазу, т. е. извлекаются из поглотителя.

Поскольку различные вещества сначала при сорбции, а затем при десорбции, дважды по-разному распределяются между двумя данными фазами, смеси веществ легко разделяются хроматографическим методом. Вместе с тем путем сорбции из большого объема и десорбции в меньший объем достигается концентрирование сорбированных веществ, что также используется в анализе.

Хроматографирование проводится при помощи колонки (рис. 88), представляющей собой трубку, наполненную порошком поглотителя. Через эту

колонку и пропускают растворы (или газы), проводя сначала сорбцию, а затем десорбцию.

Различие поглотительной способности твердого вещества по отношению к разным растворенным или газообразным веществам дает возможность разделять на составные части сложные смеси даже в том случае, когда они образованы очень близкими по свойствам веществами. Как было отмечено, это достигается чередованием сорбции и десорбции. Уже при простом контакте анализируемой смеси с твердым веществом каждая молекула или ион, входящий в состав этой смеси, бесчисленное количество раз сорбируется и десорбируется, перемещаясь путем диффузии или вместе с потоком газа либо жидкости от одного участка поверхности к другому. Те молекулы или ионы, которые в данных условиях сорбируются прочнее, постепенно отстают от молекул или ионов, сорбирующихся менее прочно. Таким образом, происходит «сортировка» молекул или ионов исследуемой смеси. Извлечение из сорбента поглощенных веществ промыванием его подходящими жидкостями или газами - десорбция довершает разделение, делая его еще более эффективным.

Этот метод исследования назван хроматографическим потому, что при разделении в колонке окрашенных смесей на сорбенте образуются цветные зоны («Хромос» по гречески - цвет.), получается хроматограмма. Число зон на хроматограмме равно числу окрашенных веществ, находящихся в данной смеси, промежутки между окрашенными зонами могут указывать на наличие бесцветных веществ.

Хроматографическому разделению можно подвергать и бесцветные вещества. В этом случае, чтобы различить зоны или обрабатывают хроматограмму реактивами, образующими окрашенные соединения с компонентами смеси, или пользуются другими специальными приемами, например облучением ультрафиолетовыми лучами.

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ НА АНИОНИТАХ

Разделение элементов в сильноокислых растворах, например, при анализе руд или сплавов можно выполнять при помощи анионитов. Поглощению катионов из кислых растворов катионитами препятствует сорбция ионов водорода. Если же раствор нейтрализовать щелочью, то будут мешать катионы щелочных элементов. Обменная емкость катионитов понижается в кислых растворах. Емкость анионитов повышается с понижением pH раствора. Обменная емкость часто употребляемого анионита ЭДЭ-10П (9 мг-экв/г) в 2 раза выше обменной емкости катионита КУ-2.

Следует иметь в виду, что прочность сорбционных соединений комплексных ионов закономерно связана с устойчивостью последних в растворах: чем меньше устойчивость комплексного иона, тем легче гидролизуетея в данном растворе соответствующая высокомолекулярная соль, освобождая катионы, не сорбирующиеся на анионите. Таким образом, разделение может происходить при последовательном

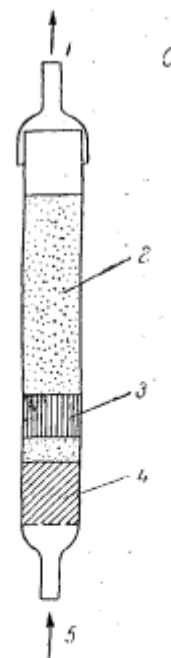


Рис. 88. Схема хроматографической колонки: 1—выход раствора из колонки; 2—поглотитель; 3, 4—зоны, образованные извлекаемыми веществами; 5—вход разделяемой смеси.

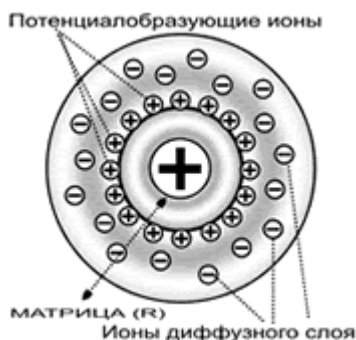
промывании колонки различными растворами, сначала разрушающими комплексные ионы меньшей устойчивости, затем и более прочные.

На этом, например, основано разделение элементов, образующих хлоридные комплексы. Так, свинец, кадмий, цинк, олово, висмут могут быть отделены с помощью анионита ЭДЭ-10П из 2 М солянокислого раствора, содержащего  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ , а также от анионов мышьяковой, фосфорной, серной кислот и других ионов, не поглощающихся при данной концентрации хлорид-ионов. Это дает возможность использовать анионит для количественного определения указанной выше группы элементов при анализе руд и сплавов, разлагаемых кислотами.

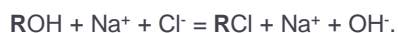
По устойчивости хлоридные комплексы располагаются в ряд:  $PbCl^{-3} > CdCl^{-3} > ZnCl^{-3}$ . Чем менее устойчив хлоридный комплекс, тем меньшее понижение концентрации ионов хлора приводит к сдвигу равновесия:  $[MeCl_3]^{-} + 3H_2O = [Me(H_2O)_3]^{2+} + 3Cl^{-}$  с образованием катионов, не удерживаемых анионитом. Действительно, цинк извлекается из анионита 0,65 н. раствором соляной кислоты, кадмий—0,25 н. раствором, а свинец—горячей водой.

**Анионит** обладает способностью к поглощению из водного раствора отрицательные ионы в обмен на отрицательные ионы, содержащиеся в анионите.

Положительный ион (часть функциональной группы), определяет возникновение заряда и носит название потенциалобразующего. Заряд каркаса компенсируется зарядом отрицательных ионов, называемых противоионами. Отрицательные ионы образуют диффузный слой, они подвижны вокруг матрицы и могут быть заменены другими ионами с зарядом того же знака.



**Матрицу** с фиксированными ионами обозначают символом R, а противоион - химическим символом. Пример: анионит с обменной гидроксильной группой обозначается: ROH. Соответственно, типичную реакцию с использованием анионита можно записать так:



Эта реакция осуществляется при обессоливании воды с помощью анионита в водоподготовке.

Анионит можно представить как твердый электролит. Неподвижный каркас анионита представляет одну часть, а подвижные ионы в диффузном слое - другую. Поэтому к реакции ионного обмена применимы правила реакции в электролитах: правило эквивалентности обмена ионов и правило обратимости обмена.

**Подготовка колонки.** В течение суток выдерживают в 2 н. растворе хлорида натрия 5 г воздушно-сухого анионита ЭДЭ-10П, взятого в виде зерен размером от 0,2 до 0,5 мм. После набухания взвесь зерен анионита в том же растворе переносят в колонку, где промывают 100 мл 2 н. соляной кислоты, а затем таким же объемом дистиллированной воды. Сорбент после обработки кислотой представляет собой хлористый анионит  $[MK]Cl$ , где  $[MK]$  - макрокатион. Колонка с таким сорбентом

может поглощать при пропускании через нее раствора до 10 *мг-экв* свинца, цинка, кадмия\*.

Однако не следует допускать, чтобы общее содержание разделяемых элементов (Pb, Zn, Cd, Sb) превышало 50% рабочей емкости колонки, т. е. 5 *мг-экв*.

\*1 Рабочая емкость ионитов, т. е. количество *мг-экв/л* ионов, извлекаемых из потока раствора до проскока (в «динамических» условиях), составляет примерно 25% от их полной обменной емкости.

### **Выполнение работы**

Около 1 *г* руды растворяют в 10 *мл* разбавленной (1 : 1) соляной кислоты. Для удаления сероводорода раствор нагревают. К пробе добавляют 5 *мл* концентрированной азотной кислоты, затем 15 *мл* разбавленной серной кислоты и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. К полученной сиропообразной массе добавляют 100 *мл* 2,0 н. раствора соляной кислоты. Полученный раствор пропускают через колонку с хлористым анионитом и промывают 200 *мл* 2,0 н. раствора соляной кислоты. В фильтрате, соединенном с промывной жидкостью, определяют медь и железо одним из известных способов (например, медь иодометрическим, а железо—бихроматным методом).

Цинк вымывают из анионита 150 *мл* воды и определяют любым из приведенных выше методов.