

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЗОЛОТА (III), СЕЛЕНА (IV) И ТЕЛЛУРА (IV)

III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕЛЕНА (IV) И ТЕЛЛУРА (IV) С ТИОМОЧЕВИНОЙ

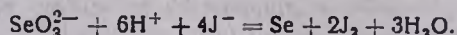
Е. Н. ОВСЕПЯН, В. М. ТАРАЯН и Г. Н. ШАПОШНИКОВА

Реакция восстановления селенистой кислоты тиомочевинной в солянокислой среде не обеспечивает количественного выделения элементарного селена. Миллиграммовые количества последнего с повышением концентрации тиомочевинны или соляной кислоты вовсе не выделяются. Наибольшие количества элементарного селена образуются в начальный период реакции и в интервале температуры 20—60°.

В присутствии тиомочевинны неосуществима реакция восстановления миллиграммовых количеств селенистой кислоты йодидом или аскорбиновой кислотой. Растворение элементарного селена в сильноокислых растворах тиомочевинны объясняется образованием тиомочевинного комплекса селена.

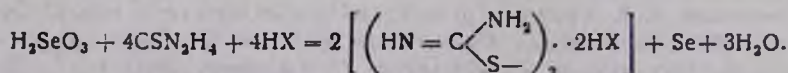
Одновременно рассмотрена возможность фотометрического определения теллура (IV) тиомочевинной в солянокислом растворе и предложены оптимальные для этого определения условия.

Обладая весьма сходными химическими свойствами, селен и теллур, тем не менее, проявляют различие при взаимодействии с некоторыми реагентами. Так, в достаточно кислой среде селенистая кислота восстанавливается йодидом с выделением йода:



При сравнительно низкой концентрации водородных ионов, йодида и самого теллура (IV) образуется соответствующее комплексное соединение теллура (IV) [1]. С повышением концентрации последнего, а также кислотности исследуемого раствора, реакция восстановления имеет место и для теллура (IV). Упомянутые реакции используются как для выделения селена и его косвенного йодометрического определения, так и для отделения его от теллура.

Дробное восстановление селена (IV) в присутствии теллура (IV) осуществимо также и тиомочевинной:



При этом теллур (IV) образует растворимый, окрашенный в желтый цвет комплекс. Эти реакции легли в основу весового и фототур-

бидиметрического метода определения селена (IV) [2, 3], спектрофотометрического определения теллура (IV) [4], а также были использованы для предварительного выделения миллиграммовых количеств селена при фотометрическом его определении [5]. Однако, авторы последней работы не приводят данных о зависимости процесса восстановления и количественного выделения селена от концентрации кислоты, тиомочевины и температуры. Вместе с тем, возможности спектрофотометрического определения теллура (IV) тиомочевинным методом в солянокислой среде почти не исследовались. Данным исследованием мы преследовали цель выяснить возможность применения тиомочевины для выделения микрограммовых и миллиграммовых количеств селена (IV), а также разработать методику спектрофотометрического определения теллура (IV) указанным методом в солянокислой среде.

Экспериментальная часть

Использовались следующие реактивы: селен и теллур металлические (с содержанием селена и теллура 99,90%), тиомочевина марки „х.ч.". Растворы селенистой и теллуристой кислот готовились из указанных реактивов растворением соответствующей навески и последующим определением их молярности йодометрическим методом.

Измерения осуществлялись на спектрофотометре СФ-4а.

Реакция селена (IV) с тиомочевинной. Исследование проводилось в солянокислых растворах различной концентрации; при этом изучалось как влияние концентрации тиомочевины, так и температуры. Во всех опытах количество селена бралось равным 0,4 мг. После добавления рассчитанного количества кислоты и тиомочевины соответствующей концентрации объем раствора доводился до 50 мл. Для определения скорости интересующей нас реакции продолжительность взаимодействия селенистой кислоты с тиомочевинной варьировалась от 30 минут до 2,5 часов. По истечении соответствующего промежутка времени для предотвращения дальнейшего хода реакции образовавшийся осадок элементарного селена отфильтровывался, растворялся в 3—5 мл концентрированной HCl с добавлением нескольких капель азотной кислоты и далее проводилось количественное определение селена методом Земеля [6].

Результаты, полученные при восстановлении селена (IV) в растворах соляной кислоты и тиомочевины различных концентраций, приведены в виде графика на рисунке 1.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что, независимо от концентрации соляной кислоты, количество выделившегося селена с повышением концентрации тиомочевины уменьшается. В 10%-ных по тиомочевине растворах выделение элементарного селена вовсе прекращается при сравнительно низкой концентрации соляной кислоты, а именно, в 3 н. ее растворах (рис. 1, кривая 1).

внимания, практически равно количеству селена, образующегося при взаимодействии селенистой кислоты с одной лишь тиомочевинной (сравнить данные V и VI столбцов таблицы 1).

Таблица 1

Восстановление селенистой кислоты в солянокислом растворе йодидом калия, тиомочевинной и их смесью.

Взято Se в мг	Нормальн. раствора по HCl	Время в минутах	% восстановленной селенистой кислоты		
			восстанови- тель: KJ	восстановитель: KJ с дальн. добавл. тиомо- чевины	восстановитель: тиомочевина
0,400	1	30	93,75	40,00	41,25
0,400	2	30	94,50	27,00	27,50
0,400	3	30	95,00	0,00	0,00
0,400	4	30	92,50	0,00	0,00
0,400	6	30	92,50	0,00	0,00

Аналогичное явление наблюдается при замене йодистого калия другим восстановителем: аскорбиновой кислотой. В сильнокислых растворах (4—6 н. по HCl) восстановление аскорбиновой кислотой проходит практически количественно. В отличие от этого, добавление тиомочевины к сильнокислому раствору полностью предотвращает выделение элементарного селена под влиянием добавляемой аскорбиновой кислоты.

Известно также, что селен (IV) в растворах соляной кислоты высокой концентрации образует растворимые хлоридные комплексные соединения [8]. Однако, это не препятствует процессу восстановления этих селенсодержащих соединений йодистым калием или аскорбиновой кислотой. Следовательно, растворение элементарного селена в сильнокислых растворах тиомочевины можно объяснить образованием нового химического индивидуального соединения, точнее—комплексного соединения селена с тиомочевинной.

Это предположение подтверждено нами полярографическими и спектрофотометрическими исследованиями. Результаты этих исследований изложены в отдельном сообщении.

На основании вышеизложенного можно прийти к заключению, что для количественного восстановления микрограммовых количеств селенистой кислоты в элементарный селен в солянокислых растворах не следует применять в качестве восстановителя тиомочевину. При

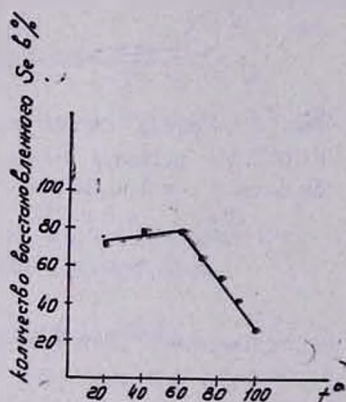


Рис. 3. Влияние температуры на восстановление селенистой кислоты тиомочевинной (в 0,5 н. соляной кислоте и 2,5% по тиомочевине растворе).

выделении макроколичеств селена тиомочевинной описанным процессом комплексообразования можно пренебречь, поскольку он приводит к растворению лишь микрограммовых количеств селена.

Спектрофотометрическое определение теллура (IV) тиомочевинной в солянокислой среде. Известно, что теллуристая кислота в растворах соляной кислоты сравнительно высокой концентрации образует хлоридные комплексные ионы, обладающие светопоглощением в ультрафиолетовой области спектра. Последнее, по-видимому, и послужило причиной того, что возможности спектрофотометрического определения теллура (IV) тиомочевинной в солянокислой среде не

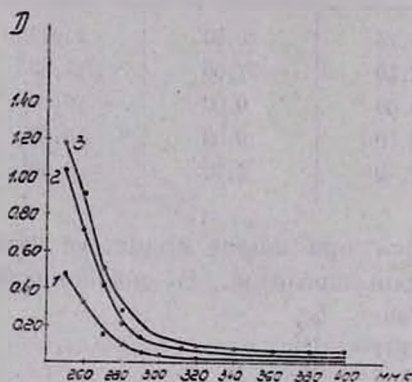


Рис. 4. Кривые светопоглощения $8 \cdot 10^{-5}$ М раствора теллуристой кислоты: 1 — в 3 н. НСl; 2 — в 4 н. НСl; 3 — в 5 н. НСl.

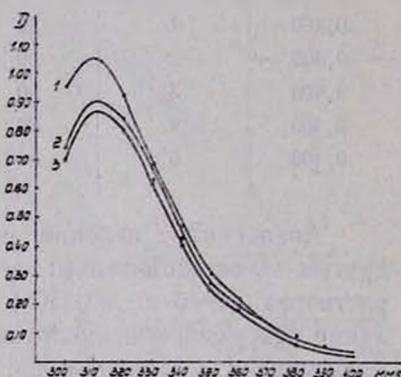


Рис. 5. Кривые светопоглощения $8 \cdot 10^{-5}$ М раствора тиомочевинного комплекса теллура: 1 — в 1 н. НСl; 2 — в 2 н. НСl; 3 — в 3 н. НСl (холод: 10% раствор тиомочевины в 1,0, 2,0 и 3,0 н. НСl).

исследовались. Для выяснения возможности подобного определения и уточнения оптимальных для него условий были сняты кривые светопоглощения растворов теллуристой кислоты в ультрафиолетовой области спектра в зависимости от концентрации соляной кислоты (рис. 4).

Максимум светопоглощения солянокислых растворов теллуристой кислоты находится в далеком ультрафиолете. В области спектра 300—380 мкм светопоглощение этих растворов практически не проявляется, если концентрация соляной кислоты не превышает 3 н (рис. 4).

Следовательно, в растворах с меньшей концентрацией соляной кислоты спектрофотометрическое определение теллура (IV) должно быть осуществимо. Для экспериментального подтверждения сказанного были сняты кривые светопоглощения тиомочевинного комплекса теллура в 1, 2 и 3 н растворах соляной кислоты в интервале 300—400 мкм (рис. 5).

Приведенные кривые свидетельствуют о том, что максимум светопоглощения в солянокислых растворах наблюдается при 310 мкм, что точно совпадает с аналогичными данными для азотнокислых, сер-

нокислых и фосфорнокислых растворов [4]. Таким образом, сдвиг максимума на кривой светопоглощения тиомочевинного комплекса теллура в солянокислой среде не имеет места. Далее была проверена применимость основного закона фотометрии к солянокислому раствору тиомочевинного комплекса теллура. При этом концентрация соляной кислоты бралась равной 1 н, поскольку из данных рисунка 5 следует, что наибольшая оптическая плотность для исследуемого комплекса наблюдается именно в этих условиях. Полученные данные приведены в виде калибровочного графика на рисунке 6; они подтверждают применимость закона Бера к солянокислым растворам тиомочевинного комплекса теллура. Молярный коэффициент светопоглощения этого комплекса, рассчитанный по калибровочному графику, равен 13000.

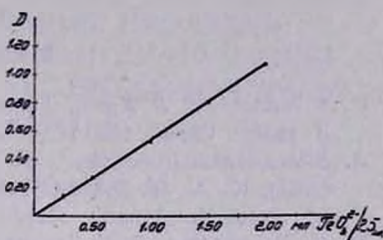


Рис. 6. Подчиняемость растворов тиомочевинного комплекса теллура закону Бера ($C_{TeO_3} = 0,002 M$).

Все вышеизложенное позволяет рекомендовать спектрофотометрическое определение теллура в солянокислой среде (в 1 н ее растворах), в 10%-ных по тиомочевине растворах, для практического его использования при определении микро- и миллиграммовых количеств теллура.

Ереванский государственный университет,
кафедра аналитической химии

Поступило 13 V 1966

ՈՍՎՈՒ (III), ՍԵԼԵՆԻ (IV) ԵՎ ԹԵԼԼՈՒՐԻ (IV) ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԵՎ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԴՈՅԱՅՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ

III. ՍԵԼԵՆԻ (IV) ԵՎ ԹԵԼԼՈՒՐԻ (IV) ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԹԻՈՄԻՋԱՆՑՈՒԹԻ ՀԵՏ

Բ. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ Ի. Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ

Ա մ փ ն փ ո լ մ

Աղաթթվային միջավայրում թիոմիդանյութով սեղանային թթվի վերականգնումը չի ապահովում էլեմենտար սելենի քանակական անջատում: Վերջինիս միլիգրամային քանակները աղաթթվի կամ թիոմիդանյութի կոնցենտրացիաները բարձրացնելիս բոլորովին չեն անջատվում: Էլեմենտար սելենի մեծ մասը վերականգնվում է ռեսուկցիայի սկզբնական շրջանում՝ 20—60°C ջերմաստիճանի պայմաններում: Թիոմիդանյութի ներկայությամբ լողիդով կամ ասկորբինաթթվով սեղանային թթվի վերականգնումը դառնում է անիրագործելի:

Թիոմիդանյութի ուժեղ թթվային լուծույթներում էլեմենտար սելենի լուծվելը բացատրվում է սելենի թիոմիդանյութային կոմպլեքսի առաջացմամբ: Միաժամանակ ուսումնասիրված է աղաթթվային լուծույթում թիոմիդանյութով թելուրի (IV) ֆոտոմետրիկ որոշման հնարավորությունը և մշակված են այդ որոշման օպտիմալ պայմանները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. A. Johnson, F. P. Kwan, *Analyt. Chem.*, 23, 65 (1951); K. Gelerberger, A. Dust, *Z. analyt. Chem.*, 135, 11 (1952).
2. A. Sitaramachandramurthy, M. S. Chandrasekharidh, *Current Science*, 30, 336 (1961); [C. A., 56, 2895a (1962)]; G. S. Deshmukh, K. M. Sankaranarayanan, *J. Sci. Research. Banaras. Hindu Univ.*, 3, 5 (1952—3); [C. A., 48, 6320c (1954)].
3. И. М. Коренманн, В. Г. Ганина, Н. В. Курина, Труды по химии и химической технологии Горьковского университета, вып. 2, стр. 369 (1959).
4. W. Nielsch, G. Gießer, *Z. analyt. Chem.* 145, 347 (1955); 155, 401 (1957).
5. A. Jilek, J. Vrěstal, J. Havr, *Chem. Zvesti.* X, 2, 111 (1956); В. П. Гладышев, Зав. лаб., 24, 275 (1958).
6. В. К. Земель, Зав. лаб., 5, 1433 (1936).
7. И. М. Кольтгоф, Объемный анализ, том III; ГХИ, Москва, 1961. С. Ю. Файнберг, Н. А. Филипова, Анализ руд цветных металлов, Металлургиздат, Москва, 1963.
8. А. К. Бабко, Т. Т. Митюрева, ЖНХ, 6, 421 (1961).