

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТЕЛЛУРА (IV)
С АЛЛИЛТИОМОЧЕВИНОЙ МЕТОДАМИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ
И АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ**

Г. Г. ДАРБИНЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А.Манукяна, 1
E-mail: h.darbinyan@ysu.am

Исследовано поведение теллура (IV) и аллилтиомочевины на твердых электродах (платина, графит) в среде серной и соляной кислот. Определены оптимальные условия взаимодействия: концентрации реагента и фоновых растворов. Выявлены концентрационные пределы подчиняемости основным законам амперометрии и фотометрии. Полученные экспериментальные данные подвергнуты математической статистической обработке.

Табл. 2, рис. 2, библиограф. ссылок 5.

Для амперометрического определения теллура (IV) предложены тиооксин [1], ксантогенат [2], димеркаптотиопероны [3] и др. соединения, с которыми он образует комплексные соединения. Цель данной работы – расширение списка серосодержащих реагентов, применяемых для спектрофотометрического и амперометрического определения теллура (IV), что, в свою очередь, является логическим продолжением ранее опубликованных нами работ.

Экспериментальная часть

$1 \cdot 10^{-2}$ M стандартный раствор теллура (IV) готовили растворением точной навески металлического теллура марки «х.ч.» при умеренном нагревании на водяной бане в смеси концентрированных соляной и азотной кислот с последующей денитрацией или же растворением оксида теллура (IV) (TeO_2) в разведенной 1:1 соляной кислоте. Рабочие растворы нужной концентрации готовили соответствующим разбавлением запасного раствора теллура (IV) 2N соляной кислотой. Рабочие растворы аллилтиомочевины (АТМ) готовили растворением точных

навесок перекристаллизованного препарата в дистиллированной воде. Для спектрофотометрических определений использован также 1,5 % раствор АТМ. Требуемая кислотность среды обеспечивалась разбавлением концентрированных соляной и серных кислот. Оптическая плотность растворов измерялась на спектрофотометре УТ-60, а амперометрическое титрование осуществлено на собранной амперометрической установке с платиновым или графитовым индикаторными электродами в паре с ртутнокадмиевым электродом сравнения.

Амперометрическое титрование теллура (IV) аллилтиомочевой. Электрохимическое поведение теллура (IV) и АТМ на платиновом и графитовом электродах изложено нами в работах [4] и [5]. Исходя из этого, амперометрическое титрование с применением платинового микроэлектрода проводилось при потенциале $+0,2-0,4$ В по току восстановления теллура (IV). Кривая титрования имеет \backslash -образный вид. Титрование по анодному току окисления АТМ становится невозможным из-за наличия петли гистерезиса, которая обусловлена адсорбционными явлениями на поверхности платины. Этого можно избежать, если в качестве индикаторного использовать графитовый электрод, на котором отсутствует адсорбция кислорода; появляется возможность работать в области более отрицательных потенциалов, где при титровании по катодному току устраняется мешающее влияние волны восстановления ионов водорода; большая поверхность повышает чувствительность определения, а сам электрод легко очищается механически. Кривая титрования по анодному току окисления АТМ имеет $_ /$ -образный вид. В обоих случаях перегиб на кривых титрования фиксируется при мольном соотношении реагирующих компонентов 1:4. Следует отметить, что при постепенном добавлении АТМ, в начале титрования образуется желтоватый осадок, который полностью растворяется вблизи точки эквивалентности с образованием желтого раствора.

Титрование теллура (IV) АТМ на различных фонах серной и соляной кислот показало, что соотношение реагирующих компонентов 1:4 и вид кривых титрования остаются неизменными в пределах 1,0-6,0 М для соляной и 2,0-10,0 М для серной кислот. Данные титрования на сернокислых фонах более воспроизводимы, чем на солянокислых, что предположительно, связано как с конкурирующим влиянием хлорид-ионов при реакции комплексообразования, так и с их анодным окислением. В качестве оптимальной кислотности среды нами рекомендуется 3,0 М соляная или 5,0 М серная кислоты.

Пределы концентрации растворов теллура (IV), подчиняющиеся основному закону амперометрии приведены в табл. 1.

Таблица 1

Концентрационные пределы подчиняемости растворов теллура (IV) основному закону амперометрии

Электрод	Налагаемый потенциал E, В	Электродный процесс	Определяемые концентрации теллура (IV), М
Графитовый	0 – 0,2	катодное восст.	$2,0 \cdot 10^{-3} - 3,0 \cdot 10^{-5}$
Графитовый	+ 1,4 – 1,2	анодное окисл.	$1,0 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-5}$
Платиновый	+ 0,2	катодное восст.	$1,5 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-5}$

Математическая статистическая обработка экспериментальных данных представлена в табл. 2. Приведенные расчеты свидетельствуют о достаточной точности и воспроизводимости предлагаемого метода и аллиллиомочевина может быть предложена в качестве нового реагента для амперометрического определения теллура (IV).

Таблица 2

Математическая статистическая обработка экспериментальных данных (n = 5; P = 0,95; t_α = 2,78)

Введено Te (IV), мг/мл	Найдено Te (IV), мг/мл	\bar{C} Te(IV), мг/мл	$S = \sqrt{\frac{\sum(C_i - \bar{C})^2}{n-1}}$	$S_r = \frac{S}{\bar{C}} \cdot 100\%$	$S_{\bar{C}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$	$\Delta = \frac{t_{\alpha} \cdot S_{\bar{C}}}{\bar{C}} \cdot 100\%$
0,0638	0,0640 0,0630 0,0625 0,0650 0,0680	0,0645	$2,19 \cdot 10^{-3}$	3,40	$9,78 \cdot 10^{-4}$	3,30
0,1276	0,1280 0,1282 0,1285 0,1290 0,1310	0,1289	$1,21 \cdot 10^{-3}$	0,94	$5,4 \cdot 10^{-4}$	1,17
0,1914	0,2100 0,2200 0,2250 0,2180 0,2280	0,2202	$7,68 \cdot 10^{-3}$	3,48	$3,43 \cdot 10^{-3}$	4,32

Изучение взаимодействия теллура (IV) с АТМ спектрофотометрическим методом. Снятие спектров поглощения всех взаимодействующих компонентов (растворы серной, соляной кислот, теллура (IV), АТМ) показало, что в области длин волн 250-400 нм светопоглощением обладает только продукт взаимодействия теллура (IV) с АТМ, который имеет желтую окраску, а максимум светопоглощения наблюдается при $\lambda_{\max}=320$ нм. Для выбора оптимальной концентрации реагента в 25 мл мерных колбах к раствору теллура (IV), постоянной

концентрации ($1,0 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3} \text{ М Те (IV)}$), прибавляли от $0,5$ до $12,0 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ раствора АТМ. Объем раствора доводили до метки $5,0 \text{ М}$ серной кислотой. Оптическую плотность растворов полученного ряда измеряли при длине волны 320 нм ($l = 1 \text{ см}$). Максимальное значение наблюдается, начиная с $4,0 \text{ мл АТМ}$ и остается постоянным при дальнейшем добавлении реагента. Это обстоятельство дает возможность использования избытка АТМ в широком интервале концентраций. Методом молярных отношений определены стехиометрические коэффициенты. Перегиб на кривой насыщения отмечается при молярном соотношении реагирующих компонентов теллур (IV):АТМ = 1:4, что совпадает с данными амперометрического титрования (рис. 1).

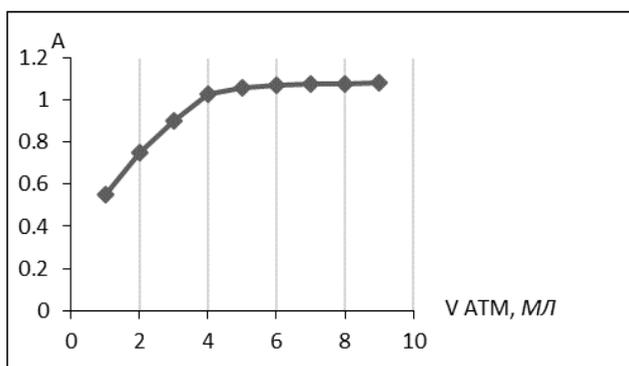


Рис. 1. Кривая насыщения (метод молярных отношений) $1,0 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3} \text{ М Те (IV)}$; $[\text{АТМ}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $l = 1 \text{ см}$; $V = 25 \text{ мл}$; $\lambda = 320 \text{ нм}$; фон – $5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$.

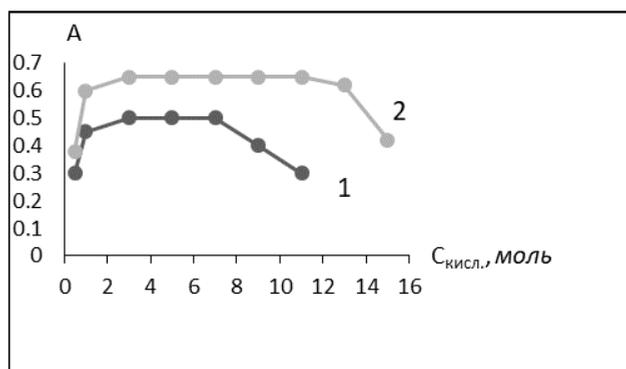
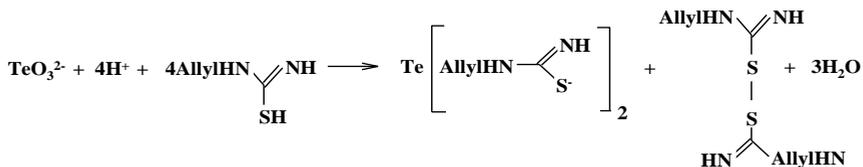
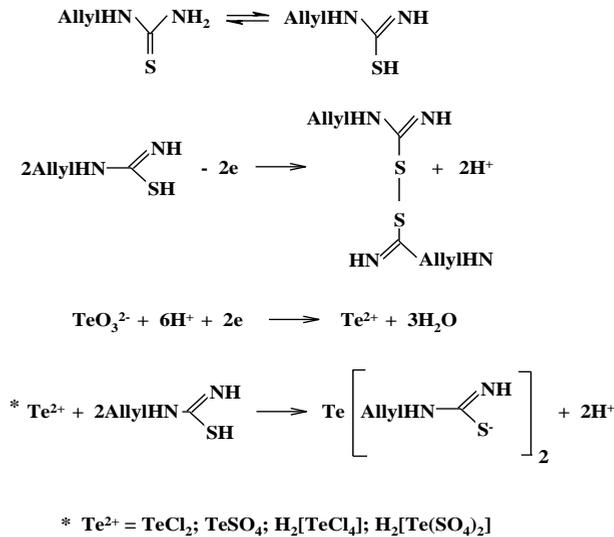


Рис. 2. Определение оптимальной кислотности среды $1,0 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3} \text{ М Те (IV)}$; $8,0 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3} \text{ М АТМ}$; $l = 1 \text{ см}$; $V = 25 \text{ мл}$; $\lambda = 320 \text{ нм}$ 1) HCl ; 2) H_2SO_4 .

Максимум светопоглощения образующегося комплекса теллура (IV) с АТМ наблюдается в присутствии $1,5\text{-}7,0 \text{ М}$ соляной и $2,0\text{-}11,0 \text{ М}$ серной кислот. Все дальнейшие определения проводились при средних значениях установленного интервала: $3,5 \text{ М HCl}$ и $5,0 \text{ М H}_2\text{SO}_4$. Максимальная окраска аллилтиомочевинного комплекса теллура (IV) развивается через $5\text{-}7 \text{ мин}$ после добавления реагента и остается неиз-

менной в течение 35-40 мин. По градуировочному графику определено среднее значение молярного коэффициента светопоглощения – $\epsilon_{320}=12500 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$. Концентрационные пределы растворов теллура (IV), подчиняющиеся закону Бера $1,5 \cdot 10^{-4} - 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ М}$.

Исходя из всего выше изложенного, процесс взаимодействия теллура (IV) с АТМ можно представить следующей схемой:



ԱՐԻԹԻՈՄԻԶԱՆՅՈՒԹԻ ՆԵՏ ՏԵԼՈՒՐ (IV)-Ի ՓՈՆԱԶԴԵՅՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍՊԵԿՏՐԱԼՈՒՍԱԶՈՓԱԿԱՆ ԵՎ ԱՍՊԵՐԱԶՈՓԱԿԱՆ ՏԻՏՐՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐՈՎ

Ն. Ն. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ

Ալիլթիոմիզանյութի հետ տելուր (IV)-ի փոխազդեցությունը ուսումնասիրվել է սպեկտրալուսաչափական և ամպերաչափական տիտրման եղանակներով: Որոշվել են էլեկտրաքիմիական և քիմիական ռեակցիաների օպտիմալ պայմանները, տիտրման լարվածությունը, միջավայրի թթվայնությունը, ալիքի երկարությունը: Ցույց է տրվել, որ առաջանում է բաղադրամասերի 1:4 մոլային հարաբերությամբ կոմպլեքսային միացություն:

Հաստատվել են լուսաչափության և ամպերաչափության հիմնական օրենքներին ենթարկվելու կոնցենտրացիոն սահմանները: Ներկայացվել է քիմիական ռեակցիայի ենթադրյալ սխեման:

SPECTROPHOTOMETRIC AND AMPEROMETRIC DETERMINATION OF TELLURIUM (IV) BY ALLYLTHIOUREA

H. H. DARBINYAN

Yerevan State University
1, A. Manukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia
E-mail: h.darbinyan@ysu.am

The interaction of tellurium (IV) with allilthiourea has been studied by means of spectrophotometric and amperometric titration methods. The optimal conditions for chemical and electrochemical process have been determined.

Voltamperometric characteristics of the components in reactions – Te (IV), ATU have been studied against sulfuric and hydrochloric acid backgrounds to choose appropriate of the potential providing significant diffusion current. It is necessary to mention that the reagents give anodic oxidation waves at + 1.2 – 1.4 V potentials. Thus it is possible to carry out amperometric titration within + 0.2 – 0.4 V range by reducing of Te (IV), while at + 1.2 – 1.4 V by oxidation current of the reagents.

Amperometric titration of Te (IV) by ATU has been carried out both in cathodic and anodic fields. The diffusion current values were established rapidly, molar ratios between the interacting components are as follows: Te (IV) : ATU = 1 : 4. The conformity with amperometry main law is adhered for $1,5 \cdot 10^{-3}$ – $2,0 \cdot 10^{-5}$ mol/l solutions of Te (IV).

New experimental techniques of spectrophotometric and amperometric titration of Te (IV) by the above ATU have been elaborated on the basis of experimental data described. Allylthiourea has been applied for determination of tellurium (IV) in standard solutions. Relative deviation values do not exceed 4.32%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Супрунович В.И., Величко В.В., Коган Д.С. // Методы определения неметаллических и других вредных примесей в промышленных материалах. М., 1977, с. 137.
- [2] Deshmukh G.S., Sankara Rao V.S. //Current Sci. (India), 1968, v.37, № 20, p. 584.
- [3] Сонгина О.А., Захаров В.А. //Амперометрическое титрование. М., Химия, 1979, с. 269.
- [4] Захарян Ш.С., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. // Амперометрическое определение теллура (IV) N,N- дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевинами. Ученые записки ЕГУ, 2004, №1, с.137.
- [5] Мкртчян А.Р., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. // Амперометрическое определение палладия (II) аллилтиомочевинной. Ученые записки ЕГУ, 2006, №1, с.86.