

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. Тараян, чл.-корресп. АН Армянской ССР, и Т. Т. Авакян

О каталитическом восстановлении селенистой кислоты

(Представлено 16. II 1960)

В аналитической химии селена и теллура широко применяются реакции восстановления селенистой и теллуристой кислот до элементарного селена и теллура. Эти реакции служат для отделения селена и теллура от сопутствующих элементов и положены в основу имеющего большое практическое значение колориметрического метода определения указанных элементов (1-3). В качестве восстановителей применяются: хлорид олова (II), гидразин, гидроксиламин, аскорбиновая кислота и другие восстановители. Количественное выделение и коагуляция селена из разбавленного его раствора и в особенности такими восстановителями, как гидразин и гидроксиламин, протекает очень медленно и сильно задерживает ход количественного его определения. Вместе с тем применение гидразина позволяет осуществить процесс количественного восстановления селенистой кислоты в присутствии теллуристой, согласно реакции:

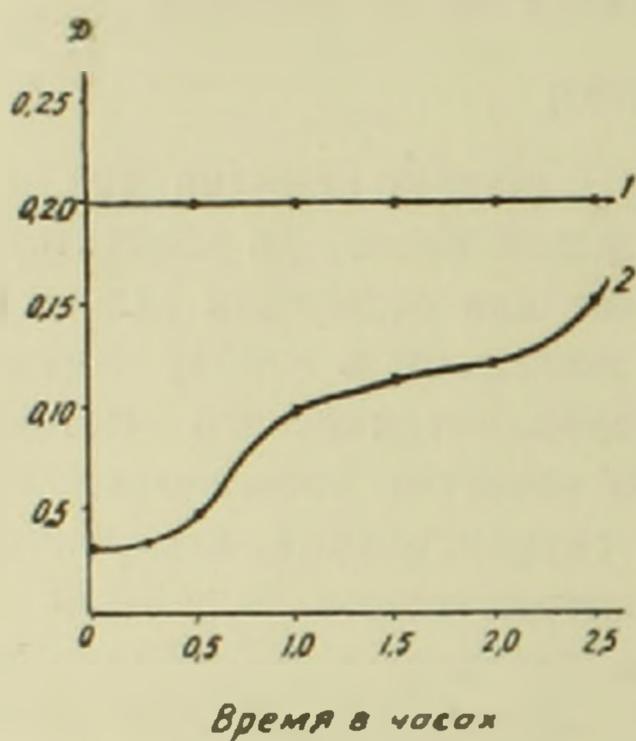


Для сокращения времени, необходимого при количественном определении селена в его разбавленных растворах, было предусмотрено исследовать влияние различных факторов на скорость протекания процессов восстановления и коагуляции селена и, в первую очередь, катализаторов. На основании литературных данных (4-6) в качестве катализатора был избран монохлорид иода. Влияние указанного катализатора на скорость реакции восстановления селенистой кислоты гидразином никем не изучалось.

В качестве испытуемого, был использован типовой раствор селенистой кислоты, полученный растворением металлического селена в соляной кислоте с добавлением нескольких капель азотной. Монохлорид иода готовился согласно приведенной в литературе прописи (7). Каталитические свойства последнего были предварительно проверены фотометрическим методом. Для этого в 50-миллилитровую мерную колбу вводили известное количество типового раствора селенистой кислоты, к которой прибавляли азотную кислоту с таким расчетом,

чтобы при конечном объеме получился 5 % ее раствор. Затем после введения 4 мл 1 % раствора желатины, 10 мл монохлорида иода и 15 мл 10 % раствора гидразина, раствор довели до метки и после тщательного перемешивания, без предварительного нагревания, перенесли в кювету фотометра Пульфриха. Светопоглощение этого раствора измеряли через равные промежутки времени, при длине волны 428 $m\mu$. На основании полученных данных строились графики оптическая плотность — время. Параллельно проводились контрольные опыты в отсутствии катализатора (фиг. 1).

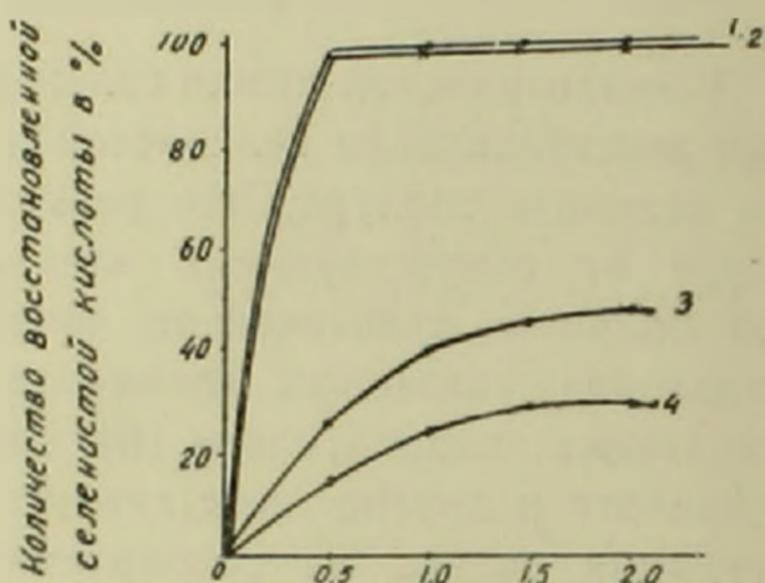
Из приведенной фиг. 1 (кривая 1) следует, что оптическая плотность раствора, содержащего катализатор (монохлорид иода), сначала же приобретает постоянное значение, что говорит о завершении



Фиг. 1.

Скорость реакции восстановления селенистой кислоты соляно-кислым гидразином (взято селена 0,25 мг):

- 1) в 5% растворе азотной кислоты, в присутствии катализатора монохлорида иода,
- 2) в 5% растворе азотной кислоты.



Фиг. 2.

Скорость реакций восстановления селенистой кислоты солянокислым гидразином (взято селена 0,25 мг.):

- 1) в 5% растворе азотной кислоты в присутствии монохлорида иода,
- 2) в 5% растворе азотной кислоты, содержащей одновременно 10% соляной кислоты в присутствии монохлорида иода,
- 3) в 5% растворе азотной кислоты, содержащей одновременно 10% соляной кислоты,
- 4) в 5% растворе азотной кислоты.

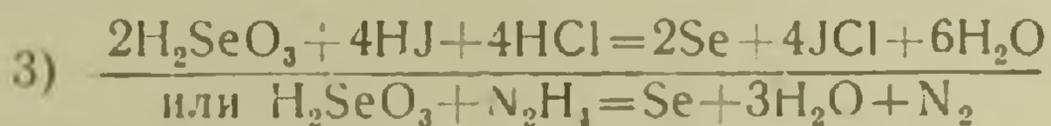
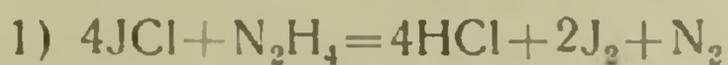
процесса восстановления селенистой кислоты гидразином. В отличие от этого, оптическая плотность контрольного раствора, не содержащего катализатор (кривая 2), медленно и постепенно возрастая, даже через сравнительно большой промежуток времени не достигает значения оптической плотности раствора, содержащего катализатор.

Тем самым подтвердилось каталитическое влияние монохлорида иода на скорость восстановления селенистой кислоты гидразином. В связи с этим необходимо было исследовать, насколько количественно проходит процесс восстановления и коагуляции селенистой кислоты в присутствии указанного катализатора.

В этой серии опытов восстановление проводили в нагретом до 40° растворе, выделившийся в результате восстановления элементар-

ный селен отфильтровывали через определенные промежутки времени, считая с момента добавления восстановителя, промывали горячей водой, растворяли на фильтре в 5—7 мл горячей концентрированной соляной кислоты, содержащей 3 капли азотной. Фильтрат собирали в 25-миллилитровые мерные колбы и заканчивали определение фотометрически, после восстановления селена до коллоидного состояния в условиях, рекомендуемых Земель (2). Светопоглощение полученного раствора измеряли на фотометре Пульфриха при длине волны в 428 мμ. Результаты, приведенные в виде кривых на фиг. 2, говорят о том, что процесс восстановления и коагуляции селенистой кислоты гидразином как в азотнокислой, так и в соляно-азотнокислой среде, в присутствии катализатора количественно завершается за 30 минут (кривые 1 и 2), в то время как в отсутствие катализатора даже по истечении 2 часов восстанавливается только 30—50% селенистой кислоты (кривые 3 и 4).

Механизм реакции восстановления селенистой кислоты гидразином, в присутствии катализатора монохлорида иода, представляется нам следующим образом:



В дальнейшем предполагается исследование поведения вышеупомянутого катализатора при восстановлении теллуристой кислоты до элементарного теллура.

Институт геологических наук
Академии наук Армянской ССР

Վ. Մ. ՅԱՌԱՅԱՆ և Թ. Թ. ԱՎԱԳՅԱՆ

ՍԵԼԵՆԱՅԻՆ ԹԹՎԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՈՆԴՈՒԿՑՈՒՄԸ

Սելենային թթվի նոսր լուծույթների ուղղակիցումը հիդրազինով

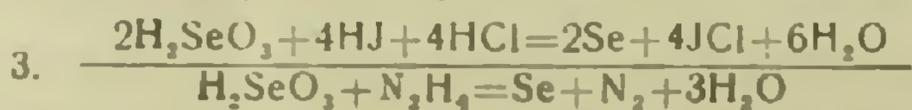
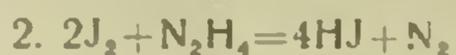


և հետագա էլեմենտար սելենի անջատումն ու կոագուլյացիան ընթանում է դանդաղ, այդ պատճառով հետազոտված է կատալիզատորի՝ յոդի մոնոքլորիդի ազդեցությունը վերահիշյալ ուսկցիայի արագության վրա: Յոդի մոնոքլորիդի կատալիտիկ հատկությունները նախօրոք ստուգվել է ֆոտոմետրիկ եղանակով, ըստ որում սելենային թթուն ուղղակիցում էր հիդրազինով առանց կատալիզատորի և կատալիզատորի ներկայությամբ: Կոլոիդալ լուծույթի լույսակլանումը չափվել է ֆոտոմետրի միջոցով և ստացված տվյալների հիման վրա կառուցվել են դրաֆիկներ օպտիկ խտություն—ժամանակ (նկ. 1):

Այսպիսով հաստատվեց, որ յոդի մոնոքլորիդը կատալիզում է սելենային թթվի ուսկցիումը հիդրազինով: Այնուհետև նույն պրոցեսները հետազոտվել են քանակական, ըստ որում պարզվեց, որ սելենային թթվի ուսկցման ընթացքը կատալիզատորի առկայությամբ լրիվ ավարտվում է 30 րոպեի ընթացքում: Ի տարբերություն դրանից, կա-

ալիզատորի բացակայութեամբ անգամ երկու ժամից ռեակցիոնը ընթանում է միմիայն 30—40 րոպեում:

Սկսնային թթվի ռեդուկցման ռեակցիայի մեխանիզմը կատալիզատորի առկայութեամբ կարելի է պատկերացնել հետևյալ սխեմայով:



ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ С. Г. Волков, „Заводская лаборатория“, V, 1429 (1936). ² В. К. Земмель, „Заводская лаборатория“, V, 1433 (1936). ³ Шахов, „Заводская лаборатория“ XI, 893 (1945). ⁴ R. Lang, *Zanorg. allg. Chem.* 42, 280 (1925). ⁵ W. C. Collemann, C. R. Me. Crosky, *J. Amer. Chem. Soc.* 59, 1458 (1937). ⁶ В. С. Сырокомский и Р. Н. Князева, „Заводская лаборатория“, XV, 1149 (1949). ⁷ И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, стр. 633, ГНТИ М.—Л., 1948.