

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕЛЛУРА В ТЕЛЛУРАТАХ

И. П. ОНУФРИЕНОК, В. Б. СОКОЛОВИЧ

(Представлено профессором доктором химических наук А. Г. Стромбергом)

Наиболее распространенные способы определения теллура основаны на выделении его в виде элементарного восстановлением теллуридов в солянокислой среде хлористым оловом, солями гидразина, сульфитом натрия и другими с гравиметрическим окончанием определения [1, 2]. Известны и некоторые титриметрические методы [2]. Из растворов теллуридов (особенно при малых концентрациях) большинство восстановителей не выделяет элементарного теллура. Требуется каким-либо способом прежде восстанавливать теллуриды до теллуридов [4]. Методом, предложенным одним из нас, с использованием в качестве восстановителя молочного сахара в щелочной среде [3] можно выделять элементарный теллур как из растворов теллуридов, так и из растворов теллуридов. Но работа в условиях щелочной среды не всегда удобна, особенно при анализе природных и технических материалов.

Для выделения теллура из теллуридов мы использовали хлористое олово в солянокислой среде, предварительно восстанавливая теллуриды до теллуридов концентрированной соляной кислотой, иодистым калием, сульфитом натрия. Однако во всех случаях осадок элементарного теллура оказывался загрязненным окклюдированным оловом, приходилось переосаждать его молочным сахаром в щелочной среде.

Проведенные исследования показали, что в умеренно кислых средах, создаваемых некоторыми буферными смесями или органическими кислотами, сульфит натрия может выделять элементарный теллур достаточной чистоты непосредственно как из растворов теллуридов, так и из растворов теллуридов. В присутствии смеси хлорида, нитрата и цитрата аммония для выделения теллура из теллурида требуется при нагревании около двух часов. В этом случае, по-видимому, сначала вследствие гидролиза уменьшается рН раствора, а затем уже становится возможным разложение сульфита, а следовательно, и восстановление теллурида.

Время выделения теллура заметно сокращает замена цитрата аммония лимонной кислотой и некоторыми другими органическими кислотами. Использование органических кислот более слабых или не превышающих значительно по силе сернистую кислоту ($K_1=1,3 \cdot 10^{-2}$) позволяет допускать кипячение реакционной смеси.

Были проверены кислоты: лимонная ($K_1=8,40 \cdot 10^{-4}$), малоновая ($K_1=1,49 \cdot 10^{-3}$), монохлоруксусная ($K=1,40 \cdot 10^{-3}$, d — винная ($K_1=1,04 \cdot 10^{-3}$), малеиновая ($K_1=1,00 \cdot 10^{-3}$), шавелевая ($K_1=5,9 \cdot 10^{-2}$).

Наиболее быстро (почти за 25—30 минут) при хорошей коагуляции осадка количественное выделение теллура проходило в присутствии щавелевой кислоты. Щавелевую кислоту оказалось возможным использовать при выделении теллура из растворов теллуридов, щелочных металлов как в отсутствие, так и в присутствии меди. В последнем случае при добавлении щавелевой кислоты образуется осадок оксалата меди, который может быть, однако, получен достаточно крупным, легко отмываемым и почти не окклюдирующим теллура. Медь отделяется в виде оксалата, теллур же восстанавливается, затем так же, как в растворах теллуридов щелочных металлов. В присутствии железа щавелевая кислота не может использоваться, так как по мере восстановления железа (III) в железо (II) постепенно выделяется осадок оксалата железа (II), с которым соосаждается теллур.

В этом случае, а также при совместном присутствии меди и железа восстановление проводится с другими органическими кислотами. Лучшие результаты (из проверенных нами кислот) дало использование монохлоруксусной кислоты. Выделение теллура в присутствии лимонной и винной кислот требовало большей затраты времени (около часа). Малоновая и малеиновая кислоты оказались неудобными в работе.

Определение теллура в теллуридах щелочных металлов

В коническую колбу с закрывателем к раствору теллурида, содержащего около 0,01 г теллура, прибавляется по 2 г предварительно растворенных хлорида и нитрата аммония и щавелевой кислоты (или другой кислоты из указанных выше). Объем раствора доводится до 60—80 мл (из малого объема возможно выпадение оксалата аммония). К холодной реакционной смеси постепенно при взбалтывании круговыми движениями прибавляется около четырех граммов кристаллического сульфита натрия, раствор выдерживается при слабом кипячении 25—30 минут (при использовании винной или лимонной кислот—около часа) до коагуляции осадка элементарного теллура. Ускоряет коагуляцию прибавление в конце нагревания нескольких кристалликов сухого сульфита.

После охлаждения реакционной смеси осадок теллура отфильтровывается через тампон из стеклянной ваты и асбеста и промывается горячим 2-проц. раствором сульфата аммония. Определение заканчивается титриметрически по методу Онуфриенок и Аксененко [3]. Результаты определений приведены в таблице 1.

Таблица 1

Взято Те (VI) в г	Найдено Те в г	Относительная ошибка в %
0,0105	0,0103	-1,90
0,0110	0,0108	-1,81
0,0120	0,0118	-1,66
0,0126	0,0125	-0,79
0,0105	0,0105	0,00
0,0126	0,0127	+0,79
0,0105	0,0106	+0,95
0,0126	0,0128	+1,58
0,0106	0,0108	+1,88

Определение теллура в теллуридах в присутствии меди и железа

К раствору теллурида в объеме 60—80 мл, содержащему около 0,01 г теллура, 0,5 г меди и 0,5 г железа, прибавляется по 2 г хлорида

и нитрата аммония и монохлоруксусной кислоты. К холодной реакционной смеси постепенно при взбалтывании прибавляется кристаллический сульфит натрия до обесцвечивания раствора. Каждая новая порция прибавляется после растворения предыдущей. Обесцвечиванию предшествует образование коричневатого-красного окрашивания. Прибавление сульфита прекращается после образования не исчезающего 1—2 минуты вишнево-красного окрашивания. Расход сульфита 6,0—6,5 г. Бесцветный или вишнево-красный раствор осторожно кипятится 30—40 минут.

При нагревании реакционная смесь сначала обесцвечивается, затем желтеет, оставаясь прозрачной, после чего мутнеет с выделением серовато-черного осадка элементарного теллура. Для лучшей коагуляции перед концом нагревания прибавляется несколько кристалликов сульфита. Осадок отфильтровывается быстро из горячего раствора (при охлаждении происходит окисление меди), фильтрат должен быть бесцветным или слабо голубоватым. Промывается осадок несколько раз горячим 2-проц. раствором сульфата аммония до прекращения реакции на медь с $K_4[Fe(CN)_6]$. Определение заканчивается титриметрически [3].

По описанной методике теллур определялся в искусственных смесях, составленных из солей меди и железа с добавками известных количеств теллуровой кислоты, а также в растворах теллуридов щелочных металлов (табл. 2).

Таблица 2

Взято в г			Найдено Те в г	Относительная ошибка в %
Те (VI)	Cu	Fe		
0,0109	0,5	0,5	0,0107	-1,83
0,0126	0,6	0,8	0,0124	-1,58
0,0106	—	0,6	0,0105	-0,94
0,0110	0,5	0,5	0,0109	-0,91
0,0106	0,5	0,5	0,0106	0,00
0,0120	0,7	0,5	0,0121	+0,82
0,0109	0,5	—	0,0110	+0,91
0,0102	0,8	0,5	0,0103	+0,98
0,0109	—	0,5	0,0111	+1,82
0,0107	0,5	0,5	0,0109	+1,86

Затрата времени на определение около двух часов. Относительная ошибка — в пределах $\pm 2,0\%$.

Выводы

1. Предложен способ определения теллура в растворах, содержащих теллуриды щелочных металлов, а также в растворах, содержащих теллуриды-ионы наряду с ионами меди и железа.
2. При низкой кислотности растворов ион NO_3^- не препятствует выделению элементарного теллура сульфитом натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ минерального сырья. Сборник. Госхимиздат, 1956.
2. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. П. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, 1957.
3. Онуфриенок И. П., Аксененко В. М. Журнал аналитической химии, 13, выпуск 1, стр. 119—122, 1958.
4. Inagida Mariko. J. Chem. Soc. Pure Chem. Sec., 79, 696, 1958.