

ВЛИЯНИЕ СВИНЦА НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТЕЛЛУРА

В. Б. СОКОЛОВИЧ, И. П. ОНУФРИЕНОК

(Представлено проф. докт. хим. наук А. Г. Стромбергом)

На кафедре аналитической химии Томского политехнического института разработаны быстрые и точные методы определения теллура в различных объектах, основанные на восстановлении теллурида до элементарного теллура молочным сахаром в щелочной среде и последующем окислении элементарного теллура до теллурида бихроматом калия в сернокислой среде [1]. В свинцовых сплавах определение теллура аналогичным путем осуществить не удалось. После кипячения с молочным сахаром, а иногда и в процессе кипячения, реакционная смесь загустевала, образовывался желеобразный осадок свинцовых солей органических кислот, препятствующий отфильтровыванию элементарного теллура. Это явление было устранено путем повышения рН с использованием добавок сульфата алюминия или сульфата цинка для улучшения коагуляции осадка элементарного теллура в условиях щелочной среды. Было также выяснено, что предотвращает загустевание реакционной смеси значительное разбавление или введение добавки ацетата натрия (10 г ацетата натрия на 1 г навески сплава теллур-свинец).

Опыты с чистым теллуrom, искусственными смесями теллур-сурьма, теллур-свинец, теллур-сурьма-свинец и сплавами аналогичного состава показали, что в то время как чистый теллурида и теллурида в смеси с соединениями сурьмы восстанавливается молочным сахаром в щелочной среде полностью и осаждается в виде крупных хлопьев, из смесей и сплавов состава теллур-свинец, теллур-сурьма-свинец при содержании значительных (приблизительно в 100 раз больше теллура) количеств свинца элементарный теллур выделяется в виде мелкого порошка, восстанавливаясь в тех же условиях только на 20—40% (табл. 1), причем остатков теллура в фильтрате обнаружить хлористым оловом не удается.

Определения проводились по следующей методике. Навеска сплава 2,0—5,0 г разлагалась смесью 30-проц. раствора винной кислоты и азотной кислоты уд. в. 1,38 в соотношении 2:1. К полученному раствору, прокипяченному до удаления окислов азота, прибавлялся 40-проц. раствор едкого натрия до растворения осадка гидроокиси свинца и еще 6—8 капель избытка, а также 5 мл 20-проц. раствора молочного сахара. Реакционная смесь нагревалась до кипения, при появлении помутнения от выделяющегося теллура добавлялось 4 мл 0,1-н раствора сульфата алюминия, кипячение продолжалось около 20 минут до коагуляции осадка. Окончание определения титриметрическое [1].

Изменение условий восстановления без отделения свинца: замена избыточного количества едкого натрия поташом, ацетатом натрия, тартратом натрия, увеличение времени кипячения — не увеличивало выхода теллура (табл. 1).

Таблица 1

Взято, г			найдено, г	Примечание
теллур	сурь- ма	сви- нец	теллур	
0,0308	—	—	0,0308	Среда щелочная (6 кап. 40-проц. едкого натрия)
0,0151	0,8	—	0,0150	«
0,0265	—	2,0	0,0050	«
0,0200	—	5,0	0,0084	«
0,0196	0,5	2,0	0,0059	«
0,0299	0,8	5,0	0,0072	«
0,0261	—	2,0	0,0080	Среда слабощелочная (поташ)
0,0206	—	5,0	0,0036	«
0,0290	0,6	1,3	0,0014	«
0,0082	0,8	1,2	0,0052	«
0,0180	—	2,0	0,0071	« (ацетат натрия)
0,0164	0,8	1,2	0,0058	« (тартрат натрия)

В целях повышения выхода элементарного теллура в присутствии свинца молочный сахар заменялся другими восстановителями, способными восстанавливать теллур в щелочной или слабокислой среде. Были использованы: смесь молочного сахара с хлористым оловом, глюкоза, галактоза, сахароза, солянокислый гидразин, аскорбиновая кислота, гипофосфит натрия.

Смесь молочного сахара с хлористым оловом. Определения проводились в щелочной среде по методике, описанной выше, но в реакционную смесь вводились 1—2 капли 10-проц. раствора хлорида олова (II) в одних опытах перед приливанием молочного сахара, в других — после. Теллур выделялся в виде мелкого порошка. Выход — около 45% (табл. 2).

Г л ю к о з а в виде 20-проц. раствора в щелочной среде полностью выделяла теллур из растворов, не содержащих свинца, в присутствии же значительных количеств свинца приблизительно на 30% (табл. 2).

Г а л а к т о з а в тех же условиях в присутствии свинца выделяла теллур приблизительно на 20% (табл. 2).

С а х а р о з а из чистых растворов теллуридов в сернокислой и солянокислой среде заметно восстанавливала теллур (полного выделения элементарного теллура получить не удалось). В слабокислой среде (уксусно- или виннокислой), а также в щелочной среде восстановление протекало слабее, а в присутствии свинца — почти не наблюдалось. Инвертированный сахар (фруктоза) восстанавливал теллур в присутствии свинца незначительно. Осадок очень мелкий.

С о л я н о к и с л ы й г и д р а з и н при продолжительном кипячении количественно восстанавливал теллур из растворов теллуридов как в кислой, так и в щелочной среде. В присутствии же свинца теллур выделялся очень медленно. Выход около 10—20% (табл. 2).

А с к о р б и н о в а я к и с л о т а восстанавливала теллур в различных условиях, особенно хорошо в слабощелочной среде по нижеследующей методике. Навеска разлагалась как указано выше. К полученному раствору, прокипяченному до удаления окислов азота и нейтрализованному по фенолфталеину 40-проц. раствором едкого натрия, прибавлялось около 2 г поташа. В нагретую реакционную смесь вводился свежеприготовленный раствор аскорбиновой кислоты, предварительно нейтрализованный поташом до прекращения выделения углекислого газа (1,2 г кислоты на 0,02 г теллура). Реакционная смесь кипятилась около 20 минут до коагуляции осадка. Определение заканчивалось титриметрически [1].

Из растворов чистых теллуридов, а также в присутствии сурьмы осадок теллура выделялся быстро, хорошо коагулировал в крупные хлопья. Выход составлял 100%. В присутствии же значительных количеств свинца теллур восстанавливался всего на 30% (табл. 2), осадок имел вид мелкого порошка.

Гипофосфит натрия в щелочной среде не выделял теллура из растворов теллуридов ни на холоду, ни при нагревании. В солянокислой и сернокислой среде восстановление проходило количественно, в слабокислой (виннокислой и уксуснокислой) среде — на 95—98%.

К нейтрализованному раствору, полученному при разложении навески, добавлялось 15 мл 30-проц. раствора винной кислоты и воды до объема около 80 мл. После нагревания вводился сухой гипофосфит натрия (0,5 г на 0,02 г теллура), кипячение продолжалось около 30 минут. Скоагулированный в крупные хлопья осадок отфильтровывался, определение заканчивалось титриметрически. В случае присутствия значительных количеств свинца восстановления теллура гипофосфитом не наблюдалось (табл. 2).

Таблица 2

Восстановитель	Взято, г		Найдено, г
	теллур	свинец	теллур
Молочный сахар+хлорид олова *	0,0174	2,0	0,0072
«	0,0174	2,0	0,0074
Глюкоза	0,0214	2,0	0,0066
«	0,0174	2,0	0,0052
Галактоза	0,0174	2,0	0,0044
«	0,0174	2,0	0,0042
Солянокислый гидразин	0,0173	2,0	0,0021
«	0,0174	2,0	0,0026
Аскорбиновая кислота	0,0174	—	0,0174
«	0,0174	2,0	0,0065
«	0,0174	2,0	0,0058
Гипофосфит натрия	0,0107	—	0,0105
«	0,0214	—	0,0211
«	0,0214	2,0	—
«	0,0107	2,0	—

Экспериментальные данные показывают, что при действии ряда восстановителей на растворы теллуридов в присутствии значительных количеств свинца выход элементарного теллура уменьшается, а в некоторых случаях восстановления совсем не происходит. Мы предполагаем, что причиной этого является образование в данных условиях прочных комплексов у соединений свинца с теллуридами. Способность теллура к комплексообразованию подтверждают и литературные данные [2, 3].

Выводы

1. Установлено, что присутствие значительных количеств свинца препятствует восстановлению теллура в щелочной и слабокислой среде рядом восстановителей и ухудшает структуру элементарного теллура.

2. При количественном определении теллура указанными восстановителями следует предварительно отделять свинец.

ЛИТЕРАТУРА

1. Онуфриенко И. П. и Аксененко В. М. Журнал аналит. хим. 13, вып. 1, 1958.
2. Тредвелл Ф. П. и Голл В. Т. Качественный анализ. Госхимиздат, стр. 553, 1946.
3. Jssa J. M., Hewaidy J. F. Chemist. Analyst., 44, 70, 1955.