

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕЛЕНА (IV) И ТЕЛЛУРА (IV) ПИРОГАЛЛОЛОМ В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ

Е. С. НОВИКОВА, А. Н. МОСКАЛЬЧУК

(Представлена семинаром кафедр неорганической химии ХТФ)

Технические сплавы селена и теллура содержат большие количества свинца и сурьмы, поэтому для приложения к техническим сплавам метода количественного определения селена и теллура восстановлением их до металлов необходимо было выяснить влияние примесей указанных выше металлов.

Как показали исследования, при большом содержании свинца в растворе количественное восстановление теллура и селена методом, предложенным И. П. Онуфриенко [1], невозможно. Это объясняется тем, что для удержания в растворе больших количеств свинца требуется большое количество щелочи, а это приводит к неполному осаждению селена и теллура. Если щелочь взята в небольшом избытке, свинец образует студенистый осадок, препятствующий отделению восстановленных селена и теллура. Эти обстоятельства потребовали: во-первых, предварительно отделять свинец действием зерной кислоты [2]; во-вторых, для сокращения расхода реактивов и времени на производство анализа повести поиски восстановителя в кислой среде; в-третьих, уточнить оптимальные условия действия этого восстановителя.

Исследование большого количества различных восстановителей показали, что один из представителей ряда фенолов — пирогаллол при восстановлении селена (IV) и теллура (IV) в сернокислом растворе дает количественный выход селена и теллура. Механизм восстановления пирогаллолом в сернокислой среде не выяснен. Этот вопрос может служить темой самостоятельного исследования. Специально поставленные опыты показали, что присутствие в сернокислом растворе сурьмы не искажает результаты восстановления селена и теллура. Выяснение оптимальных условий восстановления селена (IV) и теллура (IV) пирогаллолом в сернокислой среде проводилось на стандартных растворах.

Приготовление стандартных растворов

Навеску металлического теллура 0,1000 г вносят в стаканчик, на 25—50 мл закрывающийся часовым стеклом, смачивают несколькими каплями воды, прибавляют 15 капель концентрированной азотной кислоты, столько же концентрированной соляной кислоты и слабо нагревают до полного растворения металла. Затем споласкивают часовое стекло водой, смывая капельки разбрызгавшейся кислоты в стаканчик, где производилось растворение, приливают туда же 2,5 мл серной кислоты (1 : 1) и нагревают на водяной бане до удаления азотной и соляной кислот. При выпаривании в осадок выделяется TeO_2 и некоторое количество теллуристой кислоты. Чтобы перевести их в раствор, добавляют 2—3 мл воды и снова нагревают до растворения осадка. Содержимое стаканчика количественно переносят в мерную колбу на 500 мл, при-

ливают еще 2,5 мл серной кислоты (1:1), разбавляют водой до метки и перемешивают. Стандартный раствор селена готовят аналогично.

Восстановление селена и теллура пирогаллолом

10 мл стандартного раствора помещают в коническую колбочку на 150 мл, туда же добавляют приблизительно один грамм пирогаллола и 4 мл концентрированной серной кислоты.

При восстановлении теллур обнаруживает большую склонность к образованию коллоидных растворов. Это может значительно исказить результаты определения. Чтобы предотвратить образование коллоидного раствора металлического теллура, необходимо восстановление его производить, умеренно нагревая. Приготовленную смесь нагревают осторожно до температуры, близкой к температуре кипения раствора, и поддерживают в таком состоянии в течение 6—10 мин, после чего дают раствору вскипеть. В процессе нагревания содержимое колбочки перемешивают вращательным движением. В этих условиях осадок элементарного селена и теллура формируется, превращаясь в более удобную для фильтрования крупнозернистую форму. Раствор с осадком, не охлаждая, фильтруют под вакуумом через воронку с асбестовым тампоном, промывают 3—4 раза декантацией и 3—4 раза на фильтре горячим 2%-ным раствором сернокислого натрия. Промытый осадок вместе с асбестовым тампоном, столбик стекловаты остается в носике воронки, извлекается из воронки стеклянной палочкой и помещается в колбочку, где производилось восстановление.

В ту же колбочку через воронку, чтобы растворить следы восстановленного селена или теллура на ее поверхности, прилить 2 мл концентрированной серной кислоты и 10 мл титрованного раствора бихромата калия. Когда из воронки стекут последние капли смеси серной кислоты и бихромата калия, споласкивают воронку несколько раз небольшими порциями воды, собирая промывную жидкость в ту же колбочку. Раствор с осадком нагревают для полного растворения осадка, охлаждают, приливают 20 мл 0,1 н. раствора соли Мора и определяют избыток восстановителя титрованием раствора 0,1 н. раствором бихромата калия. Вычисление количеств селена и теллура производится по формулам

$$\text{Te}_2 = \frac{21,27 (\text{H}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} - \text{H}_{\text{с.Мора}} \cdot V_{\text{с.Мора}})}{1000},$$
$$\text{Se}_2 = \frac{19,74 (\text{H}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} - \text{H}_{\text{с.Мора}} \cdot V_{\text{с.Мора}})}{1000}.$$

Проводя количественные определения Se и Te в свинцовом сплаве, рекомендуется после разложения сплава в винной и азотной кислотах свинец выделять из раствора осаждением серной кислоты (1:3) при кипячении и перемешивании до видимой полноты осаждения [2]. Осадок сернокислого свинца отфильтровывается через тампон из стеклянной ваты с асбестом и промывается 2%-ным раствором серной кислоты. Полученный раствор упаривается до объема 10—15 мл, после чего производится восстановление селена и теллура по методике, изложенной выше.

Выводы

Предложен метод количественного восстановления Se и Te пирогаллолом в сернокислой среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Онуфриенок, В. М. Аксененко. Журнал аналитической химии, XIII, 1, 1958.
2. И. П. Онуфриенок, В. Б. Соколович. Изв. ТПИ, т. III, изд. ТГУ, Томск, 1961.