

DĚLENÍ A FOTOMETRICKÉ STANOVENÍ MALÝCH MNOŽSTVÍ SELENU A TELLURU THIOMOČOVINOU

A. JÍLEK, J. VŘEŠŤÁL, J. HAVÍŘ

Vojenská technická akademie Antonína Zápotockého v Brně

Selen a tellur se chovají s analytického hlediska velmi podobně, jak plyne z jejich postavení v periodickém systému Mendělejevově. Pro vážkové vzájemné dělení se využívá malých rozdílů v afinitě k redukčním činidlům [1] a v schopnosti reagovat s některými organickými činidly [2, 3, 4]. Titrační stanovení obou elementů jsou založena na oxydačních, eventuálně redukčních vlastnostech jejich sloučenin. Základem kolorimetrických stanovení jsou podobné redukční reakce jako u vážkových stanovení. Vyredukovaný selen i tellur jsou intenzivně zbarveny, a proto při přímém kolorimetrickém stanovení se vzájemně ruší.

Pro stanovení malých množství selenu a telluru (0,2—2 mg obou prvků v objemu 5 ml) jsme použili rozdílného chování sloučenin seleničitých a telluričitých k thiomochovině, které jsme popsali v dřívějších pracích [5, 6, 7]. V prostředí zředěné kyseliny chloristé se redukuje thiomochovinou jen kyselina seleničitá, kdežto telluričitá kyselina zůstává v roztoku jako žlutě zbarvený komplex. Pokusili jsme se o diferenční fotometrii obou složek, ale bez uspokojivých výsledků. Použitelné výsledky jsme získali tak, že jsme nejprve oba elementy oddělili thiomochovinou a stanovili kolorimetricky selen i tellur po vhodné úpravě reakčních podmínek každý zvlášť.

Experimentální část

Použitá činidla

Roztok seleničité kyseliny byl připraven rozpuštěním kysličníku seleničitého (p. a. Merck) ve vodě a jeho hodnota byla kontrolována titračně [8].

Roztok telluričitanu sodného byl připraven z kovového telluru oxydaci na kyselinu telluričitou kyselinou dusičnou a rozpuštěním vysušeného kysličníku telluričitého v potřebném množství louhu sodného. Hodnota roztoku byla stanovena titračně podle Braunera [9].

Nasyčený roztok thiomochoviny v 0,8 N-kyselině chloristé byl připraven nasycením 0,8 N-HClO₄ pevnou thiomochovinou na vodní lázni, ochlazením na laboratorní teplotu a odfiltrováním nerozpuštěného podílu filtrem modré pásky.

Promývací roztok thiomochoviny v kyselině chloristé byl získán z uvedeného nasyceného roztoku zředěním vodou v poměru 1 : 1.

Kyselina bromsolná byla připravena třepáním koncentrované kyseliny solné s nadbytkem kapalného bromu.

Roztok chloridu cínatého pro redukci telluričité sloučeniny byl připravován vždy čerstvý ze zásobních roztoků:

a) 10 % chlorid cínatý (preparát Spolku pro chemickou a hutní výrobu) v kyselině solné (1 + 1).

b) 2 % filtrovaný roztok arabské gumy, v poměru objemů 1 SnCl_2 (roztok *a*) + 2 arabské gumy (roztok *b*) + 20 konc. HCl + 20 vody.

Za laboratorní teploty nasycený roztok NaHSO_3 (z preparátu Scherir g, I. č.).

Pevný hydroxylaminhydrochlorid (p. a. Merck).

Přístroje: laboratorní elektrická odstředivka, počet obrátek 2400 za minutu, zkumavky 12 ml;

kapilární násoska na odsátí odstředěné kapaliny;

Pulfrichův fotometr, fotometrováno s fialovým filtrem S 42, kvjeta zpravidla tloušťky 2 cm.

Přímé diferenční spektrofotometrické stanovení selenu a telluru

Porovnání absorpčních křivek reakčních produktů thiomochoviny se samotnými sloučeninami seleničitými a samotnými sloučeninami telluričitými poskytuje teoretickou možnost diferenčního kolorimetrického stanovení při dvou vlnových délkách. Koloidně vyloučený elementární selen [10] má silnou absorpci jak ve fialové, tak v zelené části spektra, žlutý komplex telluru s thiomochovinou [5] jen ve fialové části spektra. Koloidní roztok elementárního selenu však není stálý, snadno koaguluje a jeho extinkce se rychle mění. Proto je nutno jej stabilisovat roztokem arabské gumy. Výsledné růžové zbarvení je stálé, ale méně intenzivní. Ochranný koloid neovlivňuje zbarvení telluru. Proměšováním směsi jsme však získali hodnoty značně kolísající a špatně reprodukovatelné. Proto jsme v dalším přešli k oddělení selenu od telluru thiomochovinou a ke stanovení každého z nich zvlášť.

Dělení srážením thiomochovinou za studena

Srážení selenu thiomochovinou za studena neprobíhá kvantitativně. Ani centrifugát, ani filtrát, získaný filtrační modrou páskou, není prost stop selenu. Proto jsou výsledky kolorimetrického stanovení telluru ve filtrátu za použití fialového filtru S 42 vždy vyšší, než odpovídá přítomnému množství telluru. Promytý izolovaný selen po rozpuštění v kyselině bromsolné a následující redukcí poskytuje výsledky vždy nižší, na příklad o 25 %, bylo-li k rozboru vzato 1 mg Se vedle 0,5 mg Te.

Srážení selenu thiomochovinou za tepla

Zvýšení teploty při srážení solí seleničitých thiomochovinou v přítomnosti telluričitých má příznivý vliv na úplnost dělení. Nutnou podmínkou je dostatečná kyselost roztoku (okolo 0,4 N-HClO_4) a značný nadbytek thiomochoviny (4—8 % thiomochoviny v konečném objemu). Je-li v objemu 8 ml 0,4 N kyseliny chloristé přítomno 0,5 mg Se a 1,0 mg Te a 0,4 g thiomochoviny, je při 5 minutovém zahřátí ve vroucí vodě selen kvantitativně vyloučen a centrifugát poskytuje při fotometrování s fialovým filtrem pro tellur hodnoty dobře použitelné. Rovněž kolorimetrické stanovení selenu po rozpuštění v bromsolné kyselině poskytuje správné výsledky. Zahřívání při nižších teplotách (50—70 °C) po dobu 5 minut poskytuje výsledky lepší než při redukcí za studena, ne však plně vyhovující. Delší zahřívání ve vroucí vodě než 5 minut skýtá nebezpečí částečného spoluvyloučení telluru.

Rozpuštění izolovaného selenu a jeho fotometrické stanovení

Odstředěný selen se promyje v odstředovací zkumavce jednou 3—5 ml zředěného srážecího roztoku thiomochoviny v kyselině chloristé a potom jednou 5 ml destilované vody. Selen se rozpouští velmi špatně v kyselině dusičné, zahřívání s lučavkou může vést k značným ztrátám těkavosti oxychloridu seleničitého. Dobře však se rozpouští

v kyselině brombromovodíkové [11]. Vzhledem k tomu, že kyselina bromovodíková je málo běžná chemikálie, vyzkoušeli jsme rozpouštění v kyselině bromsolné. Rozpouštění 1 mg Se v 3 ml kyseliny bromsolné probíhá za studena dosti rychle. Zůstává-li něco selenu nerozpuštěného, je možno přidat kapku bromu, který velmi rychle oxyduje i hrubě vyloučený selen. Žlutohnědý roztok se spláchne do odměrky objemu 50 ml a po přidání dvou ml 2 % roztoku arabské gumy se po kapkách odbarví nasyceným roztokem kyselého siřičitanu sodného. Po odbarvení se přidá ještě 0,5 ml roztoku navíc a pro zaručení hladké redukce za studena ještě 1 g pevného chloridu hydroxylaminu. Potom se roztok okyslí 20 ml konc. kyseliny solné a doplní destilovanou vodou po značku. Vzniklý koloidní oranžový až červený roztok selenu se fotometruje po čtvrt hodině za použití fialového filtru. Jeho extinkce je několik hodin stálá. Nalezená extinkce se porovnává s grafem, který byl získán z hodnot při stanovení standardu za podobných podmínek. Roztok, který obsahuje stoupající množství selenu, se okyslí 3 ml kyseliny bromsolné, přidají se 2 ml 2 % arabské gumy a dále se postupuje, jako by šlo o rozpuštěný selen.

Stanovení telluru jako žlutě zbarvený komplex s thiomochovinou nebo jako elementární tellur, vyredukovaný chloridem cínatým

Čirý centrifugát se proměří přímo za použití fialového filtru a výsledek se porovná se standardním grafem. Závislost extinkce na koncentraci za použitých podmínek (Pulfrichův fotometr, filtr S 42, kvjeta 2 cm) je lineární v širokém rozmezí koncentrací (0,1—2,2 mg Te v 10 ml měřeného roztoku). Fialový filtr S 42 je mnohem výhodnější než tmavě modrý filtr B 7, používaný námi dříve [5—7] při měření na Langeho fotometru.

Množství telluru pod 0,2 mg poskytuje tímto způsobem příliš slabě zbarvené roztoky. Poněvadž selen byl již dříve odstraněn, je možno redukovat tellur z komplexu s thiomochovinou energií redukcí chloridem cínatým na elementární tellur. Redukce probíhá hladce v kyselém prostředí. Chlorid cínatý však poskytuje s nadbytkem thiomochoviny podvojnou sůl, která se rychle vylučuje ve formě bílých krystalků. Vylučování této sráženiny, která by znemožnila fotometrické stanovení telluru, lze zabránit zvýšením koncentrace kyseliny solné a současným omezením koncentrace chloridu cínatého. Proto jsme zvolili k redukci 0,25 % roztok chloridu cínatého v 17 % kyselině solné, který se již nesráží stejným objemem 4 % roztoku thiomochoviny v 0,4 N kyselině chloristé. V redukčním roztoku je přítomna též arabská guma jako ochranný koloid. Redukcí chloridem cínatým v přítomnosti arabské gumy dává tellur bledě žlutohnědé až temně šedé koloidní roztoky, které proti žlutému komplexu telluru s thiomochovinou mají asi desetkrát větší extinkce (za použití fialového filtru S 42). Nalezené hodnoty se porovnávají s grafem, který je v širokém rozmezí v soulase se zákonem Lambert—Beerovým a který byl získán z hodnot pro čisté roztoky telluričité za stejných podmínek jako při vlastním stanovení.

Jak u fotometrie vyredukovaného telluru, tak také u fotometrie vyredukovaného selenu jde o proměření koloidních roztoků, chráněných ochranným koloidem před koagulací. Extinkce závisí jak na počtu, tak na velikosti částic, a proto srovnatelné výsledky se získají pouze za stejných experimentálních podmínek.

Postup při stanovení malých množství selenu a telluru

Na základě uvedených předběžných pokusů byl vypracován tento pracovní postup: K roztoku obsahujícímu 0,1—1 mg Se jako seleničitan a 0,1—1 mg Te jako telluričitan v objemu *přesně* 5 ml se přidá v odstředivací zkumavce za míchání *přesně* 5 ml nasyceného roztoku thiomochoviny v 0,8 N-HClO₄. Roztok se zahřívá 5 minut ve vroucí vodě, dá se zchladnout a odstřeďuje se asi 20 minut při 2400 obrátkách za minutu. Čirý roztok obsahující všechny tellur se stáhne kapilární násoskou. Je-li zřetelně žlutý, fotometruje

Tab. 1. Tellur stanoven jako žlutý komplex s thiomocovinou

číslo pokusu	užito		nalezeno telluru					nalezeno selenu				
	mg Se	mg Te	E	ΔE	mg Te	$\Delta \text{mg Te}$	$\Delta E \%$	E	ΔE	mg Se	$\Delta \text{mg Se}$	$\Delta \text{Se} \%$
1	1,00	1,03	0,570	+0,030	1,090	+0,060	+5,9	0,413	-0,002	0,990	-0,010	-1,0
2	1,00	0,515	0,293	+0,005	0,525	+0,010	+2,0	0,414	-0,001	0,996	-0,004	-0,4
3	1,00	0,252	0,146	-0,012	0,228	-0,024	-9,0	0,416	+0,001	1,004	+0,004	+0,4
4	1,00	0,126	0,073	-0,007	0,114	-0,012	-9,0	0,421	+0,006	1,030	+0,030	+3,0
5	0,50	0,126	0,075	-0,005	0,118	-0,008	-6,3	0,225	+0,008	0,518	+0,018	+3,6
6	0,20	1,03	0,550	+0,010	1,050	+0,020	+2,0	0,097	+0,012	0,228	+0,028	+14,0
7	0,20	0,252	0,152	-0,006	0,240	-0,012	-4,5	0,078	-0,007	0,184	-0,016	-8,0

Poznámka: Tellur fotometrován v centrifugátě přímo, objem při fotometrování selenu byl 50 ml.

Tab. 2. Tellur stanoven po redukci na elementární tellur chloridem cínatým

číslo pokusu	užito		nalezeno telluru					nalezeno selenu				
	mg Te	mg Se	E	ΔE	mg Te	$\Delta \text{mg Te}$	$\Delta \text{Te} \%$	E	ΔE	mg Se	$\Delta \text{mg Se}$	$\Delta \text{Se} \%$
1	0,126	0,50	0,165	+0,013	0,141	+0,015	+11,9	0,225	-0,008	0,518	+0,018	+3,6
2	0,252	0,20	0,285	+0,025	0,272	+0,020	+7,9	0,078	-0,007	0,184	-0,016	-3,2
3	0,082	0,50	0,22	+0,037	0,096	+0,014	+17,1	0,415	$\pm 0,0$	0,50	+0,0	+0,0
4	0,082	0,10	0,19	+0,007	0,085	+0,003	+2,8	0,105	+0,020	0,124	+0,024	+24,0

Poznámka: Tellur fotometrován po redukci chloridem cínatým, objem 5 ml centrifugátu doplněn při redukci u pokusů 1 a 2 do 25 ml, u pokusů 3 a 4 do 10 ml.
Selen fotometrován u pokusů 1 a 2 z objemu 50 ml, u pokusů 3 a 4 z objemu 25 ml.

se přímo s použitím filtru S 42 a nalezená extinkce se vyhodnotí podle standardního grafu. Je-li roztok jen slabě nažloutlý, odpipetuje se 5 ml tohoto roztoku do suché zkumavky a redukuje se 5 ml 0,25 % roztoku chloridu cínatého v 17 % kyselině solné s přísádkem arabské gummy. Koloidní roztok vyredukovaného telluru se proměří při fialovém filtru S 42 a nalezená extinkce se vyhodnotí podle příslušného standardního grafu.

Sraženina selenu se rozvíří s 3—5 ml promývacího roztoku thiomochoviny v 0,4 N-HClO₄. Po desetiminutovém odstředování se roztok stáhne. Sraženina se rozvíří s 5 ml vody a znovu se odstředí. Promývací voda se odtáhne.

Selen se rozpouští za chladu v 3 ml kyseliny bromsolné (pokud se selen špatně rozpouští, přidá se kapka kapalného bromu). Roztok se spláchne do odměrné baňky objemu 50 ml, přidají se 2 ml 2 % roztoku arabské gummy, odbarví se nasyceným roztokem siřičitanu sodného, kterého se přidá o 0,5 ml více. Po přísádku 1 g chloridu hydroxylaminu a 20 ml konc. kyseliny solné se roztok důkladně promíchá, až se hydroxylamin rozpustí, a doplní se po značku. Pro velmi malá množství selenu, která se již při sražení s thiomochovinou kalí pomalu, je nejuvhodnější pracovat v konečném objemu 25 ml a množství přidávaných činidel úměrně zmenšit. Po 15 minutách se změří extinkce při použití filtru S 42 a srovná se se standardním grafem. Výsledky takto získané jsou uvedeny v tab. 1 a 2.

Výsledky se pohybují v mezích pozorovacích chyb, jsou dobře reprodukovatelné a pro praxi dostatečně přesné.

Souhrn

Autoři vypracovali fotometrické stanovení malých množství (0,2—2 mg) selenu a telluru ve směsích za použití thiomochoviny. Selen se sráží za tepla thiomochovinou, centrifugát kolorimetruje přímo jako žlutý komplex telluričitý nebo citlivěji se stanoví po redukcii telluru z tohoto roztoku chloridem cínatým. Selen se rozpouští v kyselině bromsolné a fotometruje po redukcii.

ДЕЛЕНИЕ И ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА ПРИ ПОМОЩИ ТИОМОЧЕВИНЫ

А. ИИЛЕК, Я. ВРЖЕШТЯЛ, И. ГАВИРЖ

Военная техническая академия имени Антонина Запотоцкого

Выводы

Авторы разработали метод фотометрического определения малых количеств (0,2—2 мг) селена и теллура в смесях при помощи тиомочевинy. Селен осаждается тиомочевинной при нагревании, отцентрифужованный раствор подвергается колориметрическому измерению как желтый комплекс теллура или же точнее определяется по восстановлению теллура в этом растворе при помощи хлористого олова. Селен растворяется в бромсоляной кислоте и после восстановления определяется фотометрическим способом.

Поступило в редакцию 22. VI. 1955 г.

TRENNUNG UND PHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG KLEINER MENGEN SELENS UND TELLURS MITTELS THIOHARNSTOFFS

A. JÍLEK, J. VŘEŠŤÁL, J. HAVÍŘ

Technische Militäarakademie Antonín Zápotocký in Brno

Zusammenfassung

Die Autoren haben eine photometrische Bestimmung kleiner Mengen (0,2—2 mg) Selen und Tellurs in Mischungen unter Verwendung von Thioharnstoff ausgearbeitet. Selen wird in der Wärme durch Thioharnstoff ausgefällt und zentrifugiert. Im Zentrifugat wird Tellur direkt als gelber Tellurkomplex kolorimetriert, oder es wird das Tellur in noch empfindlicherer Weise in dieser Lösung nach der Reduktion mit Zinnchlorid bestimmt. Das Selen wird in Bromsalzsäure gelöst und nach der Reduktion photometrisch bestimmt.

In die Redaktion eingelangt den 22. VI. 1955

LITERATURA

1. Jílek A., Koča J., *Vázková analyza a elektroanalyza II*, Praha 1951, 272—287.
2. Máchal J., Zýka J., *Chem. Listy* 48, 1338 (1954).
3. Falcicola P., *Z. anal. Chem.* 75, 410 (1928).
4. Bode H., *Z. anal. Chem.* 138, 100 (1951).
5. Jílek A., Vřešťál J., *Chem. Zvesti* 6, 497 (1952).
6. Jílek A., Vřešťál J., *Chem. Zvesti* 7, 623 (1953).
7. Vřešťál J., *Sborník I. celostátní pracovní konference analytických chemiků*, Praha 1953, 171.
8. van der Meulen J. H., *Z. anal. Chem.* 101, 57 (1935).
9. Brauner B., *Z. anal. Chem.* 30, 711 (1891).
10. Denigès G., *Z. Anal. Chem.* 117, 221 (1939).
11. Snell F., Snell C., *Colorimetric methods of analysis II*, New York 1949, 776.

Došlo do redakcie 22. VI. 1955