KOLORIMETRICKÉ STANOVENÍ TELLURU ČTYŘMOCNÉHO VEDLE ŠESTIMOCNÉHO JAKOŽ I CELKOVÉHO TELLURU

A. JÍLEK, J. VŘEŠŤÁL
Vojenská technická akademie v Brně

Tellurany nereagují v kyselém prostředí za chladu okamžitě s thiomočovinou. Proto také v literatuře bývá uváděno, že tellur nedává znatelné reakce s thiomočovinou (Evans [1], Yoe, Overholser [2]). Ponechá-li se však za laboratorní teploty okyselený roztok telluranu a thiomočoviny, žloutne za vzniku žlutého komplexu čtyřmocného telluru. Reakce probíhá rychle a kvantitativně za zvýšené teploty, za vhodné koncentrace thiomočoviny a pH. Rozdílného chování tellurové kyseliny k thiomočovině za různých podmínek jsme v této práci použili ke stanovení čtyřmocného telluru v přítomnosti telluranů a k celkovému kolorimetrickému stanovení čtyřmocného a šestimocného telluru.

Pokusná část

Používaný roztok telluranu sodného byl připraven takto: koncentrovaný roztok telluričitanu sodného byl v alkalickém prostředí oxydován peroxydem vodíku na telluran. Okyselením kyselinou dusičnou se vyloučila kyselina tellurová. Tato byla přečištěna krystalisací z prostředí kyseliny dusičné. Čistá kyselina tellurová byla rozpuštěna v potřebném množství louhu sodného. Obsah telluru v roztoku telluranu byl stanoven po vyredukování telluru a opětné oxydaci na kyselinu telluričitou manganometricky podle B. Braunera [3]. Pohodlněji byly přesné roztoky připravovány z roztoku telluričitanu sodného, o známém titračně stanoveném obsahu telluru, mírným alkalisováním a oxydací peroxydem vodíku. Peroxyd vodíku byl rozrušen povařením a odpařením roztoku na vodní lázni na menší objem; takto vzniklý alkalický roztok telluranu byl neutralisován kyselinou chloristou a doplněn na potřebný objem v odměrné baňce. Podobně jako v předchozí práci [4] byla používána kyselina chloristá jako 4 n roztok a thiomočovina byla přidávána jako 10%-ní filtrovaný roztok. Pro konečná kolorimetrická stanovení telluranů byl připraven na vodní lázni 20%-ní roztok thiomočoviny ve 2 n kyselině chloristé. Roztok byl zbaven jemně vyloučené síry filtrací. Roztok je za laboratorní teploty přesycený a delším stáním za chladu se vyloučí z něho krystaly, které zahřátím na teplotu

25° C se opět rozpustí. Světelná absorpce žlutého telluričitého komplexu s thiomočovinou a kyselinou chloristou byla měřena Langovým kolorimetrem s temně modrým filtrem Bg 7. Množství přítomné sloučeniny telluričité bylo stanovováno z měřené absorpce pomocí grafu, získaného za stejných podmínek s čistou sloučeninou telluričitou.

Vliv kyselosti na redukci telluranu thiomočovinou

Odměřené množství roztoku telluranu bylo za laboratorní teploty okyseleno odměřeným množstvím 4 n kyseliny chloristé a byl přidán roztok thiomočoviny. Koncentrace thiomočoviny a kyseliny chloristé byla volena v mezích, vyplývajících z naší předchozí práce [4] pro stanovení telluru čtyřmocného. Absorpce byla zaznamenávána v časových intervalech a výsledky měření jsou v tab. 1.

Tabulka 1

č.	Te^{IV} mg	Te^{VI} mg	normalita $HClO_4$	thiomočovina %	teplota		po časovém odstupu minut				
							2	5	10	15	20
1	—	2650	1	2,5	18	E mg Te	0,004 4	0,013 13	0,025 25	0,042 45	0,052 56
2	—	2650	0,2	2,5	18	mg Te	6	13	27	44	57
3	—	530	1	2,5	18	mg Te	3	8	17	26	
4	—	307	0,8	8	17	mg Te	1	2	4,5	7	13
5	—	61	0,8	8	17	mg Te	0	0,3	1,5	3	
6	—	2650	1	0,5	18	mg Te	1	2	4	7	10
7	—	220	1	1	15	mg Te	0	0	0	0,5	1
8	—	2650	1	1	32	mg Te	4	11	27	40	
9	—	2650	1	1	42	mg Te	8	44	78		
10	50	2650	1	1	18	E mg Te R mg	0,049 54 4	0,053 59 9	0,060 70 20	0,061 71 21	0,066 78 28
11	50	2650	1	1	20	R mg	2	6	14		
12	10	5550	1	1	20	R mg	4	9	18	28	
13	250	2650	1	1	20	R mg	10	20	34		
14	20	220	1	1	14	R mg	0	0	1		55(2)
15	61	307	0,8	8	20	R mg	0	4	13	16	
16	307	61	0,8	8	20	R mg	5	5	7	13	17
17	154	154	0,8	8	20	R mg	4	21	28	60	
18	154	154	0,16	1,6	20	R mg	4	11	21	23	27

Poznámka:

1. R mg jest rozdíl mezi nalezeným čtyřmocným tellurem podle grafu a množstvím vzatým do práce v mg.
2. Po 20 hodinách při 12—15°C.
3. Te mg jest obsah Te^{IV} v mg, přepočtený na objem 1 litru.
4. Pracováno v objemu 20, 25 nebo 50 ml a jak koncentrace výchozího telluru, tak výsledky přepočteny na objem 1 litru.

Intensita zbarvení odpovídá množství redukcí thiomočovinou vzniklého čtyřmocného telluru a při koncentraci 2,5% thiomočoviny nezávisí v mezích 0,2 n až 1 n kyseliny chloristé na nadbytečné koncentraci kyseliny. V dalších pokusech byla proto používána kyselina chloristá v takovém množství, aby se její koncentrace pohybovala v uvedených mezích.

Vliv koncentrace thiomočoviny

Jak vyplývá z pokusů uvedených v tab. 1, zvyšuje se rychlost redukce šestimocného telluru na čtyřmocný, použije-li se větší koncentrace thiomočoviny. Množství telluru, který přejde v časové jednotce ze šestého na čtvrté mocenství, závisí přirozeně také na množství přítomného šestimocného telluru a pohybuje se při teplotě kolem 20° C od 0,2 mg Te za minutu (pokus 5) do 3 mg Te za minutu (pokus 1, 2) pro litr reagujícího roztoku. Extinkce stoupá u jednotlivých pokusů v mezích pozorovacích chyb pravidelně. Při větších koncentracích thiomočoviny počne asi po půl hodině extinkce prudčeji stoupat a současně se začne vylučovat jemný bledý zákal síry.

Vliv teploty

Daleko citlivěji nežli na koncentraci thiomočoviny a kyseliny chloristé závisí rychlost redukce v čtyřmocný tellur na teplotě. Vycházíme-li z roztoků, ochlazených na 0° C, probíhá redukční reakce při chlazení ledem velmi pomalu. Tak z 30 mg Te^{VI} vzniklo během dvou hodin v prostředí 1 n kyseliny chloristé jen 5 mg čtyřmocného telluru. Při tom však koncentrace přítomné thiomočoviny je značně omezena, neboť použitý nadbytek thiomočoviny za chladu vykrystaluje. Podobně při teplotě 6°C se vytvořilo za 30 minut z 2220 mg Te^{VI} 10 mg Te^{IV}. Dá se tedy rychlost tvorby žlutě zbarveného komplexu zmírniti snížením teploty. Praktický význam však tento postup nemá, protože v kolorimetru se kyveta snadno orosí a je ji nutno osušovati. Tím se správné odečtení zpomalí, zatím se roztok v kyvetě kolorimetru zahřeje a extinkce rychle stoupá. Zvyšování teploty reagujícího roztoku na teplotu laboratorní má za následek zrychlení redukčního pochodu. Při teplotě 32° C (v tab. 1 pokus 8) stoupá obsah čtyřmocného telluru o 1,3 mg za minutu, při teplotě 42° C (pokus 9) o 8 mg čtyřmocného telluru za minutu proti pokusu při 20° C, kdy ze stejného množství telluranu v prostředí 1 n kyseliny chloristé a 1% thiomočoviny stoupne obsah jen o 0,4 mg čtyřmocného telluru za minutu. Redukce tellurových sloučenin na telluričité proběhne v několika minutách, ponoří-li se reagující roztok do vroucí vody. Za vyšší teploty se telluran redukuje snadno až na elementární tellur, nebyla-li přítomna thiomočovina v dostatečné koncentraci a obsahuje-li současně roztok mnoho šestimocného telluru; roztok se

zakalí zeleně, šedozeleně až černě. Je-li v roztoku jen 1,6% thiomočoviny, sežloutne po 5-minutovém zahřívání ve vroucí vodě a vznikne žlutá ssedlina síry; po 10-minutovém zahřívání se již počne vylučovati elementární tellur. Proto byla v dalším používána thiomočovina v takovém množství, aby její koncentrace v konečném roztoku byla asi 8%. V takovém prostředí se rozpouští i rozetřený elementární tellur. Za studena se rozpustí za týden ve 100 ml roztoku asi 4 mg, zatím co samotná, rovněž 1 n kyselina chloristá, rozpustí jen 1 mg. Za horka se rozpouštění urychlí; pětiminutovým varem přejde do 100 ml roztoku asi 7 mg telluru. Je-li přítomno dostatek thiomočoviny, zakalí se roztok bleděžlutě vyloučenou sírou po jedné minutě ve vroucí vodě, 10-minutovým zahříváním se sraženina sbalí. Po ochlazení na laboratorní teplotu se roztok doplní v odměrce na určitý objem. Pracovali jsme s objemem asi 23 ml v odměrné baňce na 25 ml a doplňovali na 25 ml. Po ochlazení se doplněný roztok filtruje papírovým Schleicher-Schüllovým filtrem modré pásky. První podíl se odlije a hlavní podíl se kolorimetruje. Zákal možno odstraniti též centrifugováním. Odstředěný roztok je žlutý a musí býti úplně čirý. Výsledky jsou uvedeny v tab. 2. Na základě těchto předběžných pokusů jsme vypracovali jednak metodu pro stanovení čtyřmocného telluru vedle šestimocného, jednak metodu pro celkové stanovení čtyřmocného a šestimocného telluru a tím také kolorimetrický způsob ke stanovení sloučenin tellurových.

Postup stanovení telluričitanu vedle telluranu

Roztok, obsahující tellur v obou mocenstvích, se odpipetuje do odměrné baňky na objem 20 ml. Přidá se 5 ml 4 n kyseliny chloristé, 2 ml filtrovaného roztoku thiomočoviny, doplní ihned destilovanou vodou, promíchá a změří se světelná absorpce Langovým kolorimetrem za použití temně modrého filtru. Výsledky takto získané jsou v tab. 1 (pokusy 11—14). Získané extinkce byly porovnávány s výsledky — získanými za stejných koncentračních podmínek — u roztoků samotných sloučenin telluričitých. Po časovém odstupu dvou minut od smíšení lze počítat pro objem 20 ml s kladnou chybou 0,05 až 0,1 mg podle množství přítomného telluranu. Po 5 minutách vzroste při současném obsahu 50 mg Te^{VI} chyba na + 0,2 mg, po 10 minutách na + 0,4 mg. Při menším obsahu telluranu je absolutní chyba ve všech případech menší. Tento postup třeba voliti tehdy, očekáváme-li vedle telluričitanu asi 100-násobné množství telluranu. Pro hodnocení obsahu čtyřmocného telluru se sestaví graf z hodnot, získaných za stejných podmínek v nepřítomnosti telluranu. Očekáváme-li řádově stejný nebo menší obsah telluranu než telluričitanu, volíme koncentraci thiomočoviny a kyseliny chloristé stejnou jako při stanovení celkového telluru, t. j. koncentraci 8% thiomočoviny a 0,8 n kyseliny

chloristé. Nalezené hodnoty extinkce porovnáváme potom s grafem získaným se samotným telluričitanem za stejných podmínek. Graf pro závislost extinkce na koncentraci telluričitanu v prostředí 1% thiomočoviny a 1 n kyseliny chloristé má obdobný průběh jako graf předchozí, avšak větší koncentrace thiomočoviny poskytuje větší hodnoty pro extinkci. Místo odděleného přidávání roztoku thiomočoviny a kyseliny chloristé jsme používali filtrovaného roztoku 20% thiomočoviny v 2 n kyselině chloristé, kterého jsme pro konečný objem 25 ml přidávali 10 ml. Výhodou tohoto postupu je, že se použije pro vyhodnocení změřené absorpce jen jednoho grafu, a to pro tellur čtyřmocný i pro součet obsahu čtyřmocného a šestimocného telluru. Stanovení bylo prováděno za laboratorní teploty. Výsledky získané jsou v tab. 1 (pokusy 15—17). Průměrný přírůstek obsahu Te^{IV} za minutu je při současném obsahu 1 až 8 mg Te^{VI} pro objem 25 ml 0,02—0,1 mg. Je proto třeba provésti čtení na kolorimetru v co nejkratší době po smíšení vzorku s činidlem.

Postup stanovení telluranů nebo celkového telluru

K roztoku, obsahujícímu tellur jako telluran nebo směs telluričitanu a telluranu v odměrné baňce na objem 25 ml, se přidá 10 ml 20% roztoku thiomočoviny ve 2 n kyselině chloristé, doplní se asi 2 ml pod značku dest. vodou a zahřívá 10 minut ve vroucí vodě. Roztok mění zbarvení v intensivně žluté podle obsahu telluranu a asi po 1 minutě se jemně zakalí. Dalším zahříváním se ssedlina sbalí a kapalina nad ssedlinou se vyčeří. Po 10-minutovém zahřívání ve vroucí vodě se odměrná baňka ochladí vodou na laboratorní teplotu. Shodné výsledky byly získány i při 5- nebo 10-minutovém zahřívání. Roztok v odměrce byl doplněn po značku, promíchán a filtrován suchým filtrem. Prvního podílu bylo použito k promytí kyvety, další část byla kolorimetrována. Výsledky jsou sestaveny v tab. 2. Je patrno, že tento způsob poskytuje výsledky shodné s theoretickými v mezích přesnosti kolorimetru.

Tabulka 2

vzato do práce					nalezeno		
č.	Te^{IV} mg	Te^{VI} mg	Celkem Te mg	E	mg Te	rozdíl mg Te	rozdíl %
1	3,8	3,8	7,6	0,239	7,55	—0,05	—0,7
2	1,5	7,6	9,1	0,263	9,0	—0,10	—1,1
3	7,6	1,5	9,1	0,260	8,83	—0,27	—3,0
4	1,5	1,5	3,0	0,134	3,0	—0,0	—0,0
5	—	3,8	3,8	0,158	3,8	—0,0	—0,0

Lze tedy použíti popsaného způsobu ke stanovení jak sloučenin telluru čtyřmocného, tak i šestimocného. Získaný zbarvený roztok má proti redukčním

způsobům výhodu, že jde v našem případě o pravý čirý roztok, nikoliv o koloidní roztok rozptýleného telluru o měnlivé velikosti částic podle reakčních podmínek a okolností. Proti jodidovému způsobu má přednost pro přesnou reprodukovatelnost výsledků a také proto, že u jodidového způsobu reagují sice ihned telluričitany, ale později a hlavně po zahřátí i tellurany, avšak zbarvení není shodné a přesně reprodukovatelné.

Souhrn

Bylo zjištěno, že také tellurany — jako telluričitany — reagují s thiomočovinou v přítomnosti kyseliny chloristé za vzniku intensivně žlutě zbarvené komplexní sloučeniny telluričité, avšak s menší rychlostí. Bylo pokusně vyšetřeno, že rychlost reakce je závislá na pH, koncentraci thiomočoviny a především na teplotě. Na tom podkladě bylo vypracováno kolorimetrické stanovení Te^{IV} v přítomnosti Te^{VI} a dále kolorimetrické stanovení telluru celkového, přítomného původně v roztoku jako telluričitan a telluran.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ТЕЛЛУРА ВОЗЛЕ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО, ТАКЖЕ КАК И ВСЕГО ТЕЛЛУРА

А. ИЛЕК, И. ВРЖЕШТЯЛ
Военная техническая академия, Брно

Выводы

Установлено, что теллураты — как и теллуриты — реагируют с тиомочевиной в присутствии хлорной кислоты и получается интенсивно желтое комплексное соединение теллура (4), но скорость значительно меньше. Опытным путем установлено, что скорость реакции зависит от pH, концентрации тиомочевины и от температуры. Основываясь на этом, разработано колориметрическое определение Te^{IV} в присутствии Te^{VI} и колориметрическое определение всего теллура, присутствующего первоначально в растворе в виде солей теллуристой и теллуровой кислот.

Получено в редакции 31-го октября 1952 г.

KOLORIMETRISCHE BESTIMMUNG VON VIERWERTIGEM TELLUR IN GEGENWART VON SECHSWERTIGEM SOWIE DES GESAMTEN TELLURS

A. Jílek, J. Vřeštál
Technische Militärakademie in Brno

Zusammenfassung

Es wurde festgestellt, dass auch Tellurate — sowie Tellurite — mit Thioharnstoff in der Gegenwart von Perchlorsäure unter Entstehung einer intensiv gelbgefärbten Komplexverbindung reagieren. Durch die Versuche wurde festgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration, der Thioharnstoffkonzentration und hauptsächlich von der Temperatur abhängig ist.

Auf dieser Grundlage wurde die kolorimetrische Bestimmung von Te^{IV} in Gegenwart von Te^{VI} und weiter die kolorimetrische Bestimmung des gesamten als Tellurit oder Tellurat anwesenden Tellurs ausgearbeitet.

In die Redaktion eingelangt den 31. X. 1952

LITERATURA

1. Evans M. H., Z. anal. Chem. *117*, 127 (1939).
2. Yoe J., Overholser L., Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. *14*, 435 (1942).
3. Brauner B., Z. anal. Chem. *30*, 711 (1891).
4. Jílek A., Vřešťál J., Chem. zvesti *6*, 497 (1952).

Došlo do redakcie 31. X. 1952