

УДК 546.23+547.496.3

Մ.Տ. ЗАКАРЯՆ, Դ.Դ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ.Ն. ՄԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ, Ա.Գ. ԽԱՇԱՏՐՅԱՆ

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕЛЛУРА (IV) ТИОМОЧЕВИНОЙ

Исследовано электродное поведение теллура (IV) и тиомочевины на различных фонах. Показано, что амперометрическое титрование предпочтительнее проводить при +1 В по току окисления реагента. Доказано, что химическое взаимодействие соответствует мольному отношению реагирующих компонентов 1:4 и протекает с восстановлением теллура (IV) до теллура (II) с последующим комплексобразованием. Выявлены оптимальные условия определения: кислотность, концентрационный интервал теллура (IV), влияние сопутствующих ионов. Проведена математическая обработка полученных результатов.

Амперометрические методы определения теллура (IV) основаны на реакциях окисления-восстановления. Так, напр., теллур (IV) восстанавливают цинковой пылью до элементарного, окисляют йодом, избыток которого титруют гидразином. При восстановлении теллура (IV) йодидом выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом.

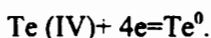
Описано окисление теллура (IV) до шестивалентного состояния перманганатом или бихроматом с последующим титрованием избытка окислителя солью Мора. Описанные методы являются косвенными и трудоемкими. Что касается методов определения теллура (IV), основанных на реакциях комплексобразования, то работа с ртутным капельным электродом и малая доступность предложенных реагентов делают их применение проблематичным [1].

Известно, что в присутствии минеральных кислот теллур (IV) восстанавливается тиомочевинной (тиокарбамидом) до двухвалентного с последующим комплексобразованием [2].

Спектрофотометрическим методом подтверждено образование тиомочевинного комплекса теллура (IV) [3]. С учетом целого ряда преимуществ тиомочевины (устойчивость водных растворов во времени, окисление тиомочевины на платиновом электроде и др.) была поставлена задача разработать метод амперометрического определения теллура (IV) с использованием в качестве реагента тиомочевины.

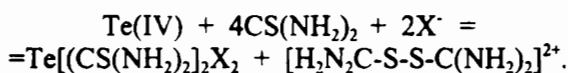
Экспериментальная часть. Запасной стандартный раствор теллура (IV) готовили растворением х.ч. элементарного теллура в смеси соляной и азотной кислот с последующей денитрацией, а рабочий раствор тиомочевины – растворением точно взятой навески перекристаллизованного препарата в дистиллированной воде.

Амперометрическое титрование проводили на собранной амперометрической установке с применением в качестве индикаторного платинового микроэлектрода длиной 4 мм (электродом сравнения служил ртуть-йодидный электрод) при постоянном значении потенциала. С этой целью были сняты вольт-амперные характеристики реагирующих компонентов. Теллур (IV) на платиновом электроде дает четко выраженный ток в катодной области. На фоне 5 M HCl величина регистрируемого тока больше, чем на фоне 5M H₂SO₄. Это означает, что процесс восстановления теллура (IV) протекает легче, когда он находится в виде хлоридного комплекса, а не теллурита. Платиновый электрод покрывается черным налетом согласно электродной реакции:



Вследствие этого титрование теллура (IV) тиомочевинной предпочтительнее проводить по току окисления реагента при E = +1 В.

При добавлении тиомочевины к солянокислому или сернокислому раствору теллура (IV) наблюдается увеличение величины диффузионного тока. Кривые амперометрического титрования такого рода наблюдаются в тех случаях, когда электроактивен продукт химической реакции, в данном случае теллур (II) [4]. Перегиб на кривой титрования наблюдается при мольном отношении реагирующих компонентов 1:4. Дальнейшее повышение диффузионного тока объясняется избытком тиомочевины. Выделение элементарного теллура не отмечается, раствор окрашивается в желтый цвет. Все вышеприведенные данные свидетельствуют о том, что взаимодействие теллура (IV) с тиомочевинной протекает с восстановлением его до двухвалентного с последующей реакцией комплексообразования согласно уравнению



Аналогичные данные получаются в широком интервале кислотности по серной (1 M–7M) и соляной (1 M–13 M) кислотам. В дальнейшем титрование проводили при 5 M HCl или H₂SO₄.

Для выявления тех концентраций теллура (IV), которые подчиняются основному закону амперометрии, были оттитрованы различные концентрации теллура (IV).

Выяснилось, что как вид кривой, так и вышеупомянутое мольное отношение не меняются при титровании 4·10⁻³ – 8·10⁻⁵M растворов.

Амперометрическое титрование теллура (IV) тиомочевинной было проведено на искусственных смесях, содержащих те ионы, которые обычно сопутствуют теллуру [5].

Титрованию 8·10⁻⁵M раствора теллура не мешают тысячекратные по сравнению с теллуrom количества Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Sr²⁺, Fe³⁺, в десять раз меньшие – селена (IV). Мешает золото (III), реагирующее с тиомочевинной.

Полученные экспериментальные данные были подвергнуты математической обработке. Данные представлены в таблице.

Правильность результатов анализа ($n=5$, $p=0.95$, $v=25$ мл, $t_{\alpha}=2.78$)

Введено Te (IV), мг/мл	Найдено Te (IV), мг/мл	S	$C \pm (t_{\alpha} \cdot S) / n$	$Sr = (S/C) \cdot 100\%$	$\Delta = (t_{\alpha} \cdot S/C) \cdot 100\%$
0.010136	0.010085	0.000211675	0.010085 ± 0.002633	2.098	2.61
0.10136	0.10187	0.00211675	0.10187 ± 0.026316	2.08	2.58
0.5068	0.5081	0.00694244	0.5081 ± 0.0086309	1.37	1.70

Таким образом, предложен новый метод амперометрического определения теллура (IV) тиомочевинной.

ЕГУ, ИГ НАН РА.

Поступила 06.09.2000

ЛИТЕРАТУРА

1. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. М.: Химия, 1979, с.269.
2. Овсепян Е.Н., Тараян В.М., Шапошникова Г.Н. – Арм.хим.ж., 1967, т.20, № 3, с.184.
3. Овсепян Е.Н., Шапошникова Г.Н., Галфаян Н.Г. – Журнал неорганической химии, 1967, т.10, в. 9, с. 2411.
4. Сонгина О.А. – Журнал аналитической химии, 1972, т.27, № 6, с.1121.
5. Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. М.: Высшая школа, 1961, с.169.

Շ.Ս. ԶԱԶԱՐՅԱՆ, Հ.Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ.Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ, Հ.Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

ՏԵԼՈՒՐ (IV)-Ի ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԹԻՈՄԻՉԱՆՅՈՒԹՈՎ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված է տելուր (IV)-ի էլեկտրոդային վարքը ծծմբական և ադաթթվային միջավայրերում: Ամպերաչափական տիտրումը կատարվել է +1 Վ պոտենցիալի դեպքում ըստ թիոմիզանյութի օքսիդացման հոսանքի:

Քիմիական ռեակցիան ընթանում է տելուր (IV)-ի մինչև տելուր (II) վերականգնումով, որն էլ մտնում է կոմպլեքսազոյացման ռեակցիայի մեջ: Փոխազդող բաղադրամասերի 1:4 մոլային հարաբերությունը պահպանվում է 1-7 մոլ թթվայնության սահմաններում:

Ամպերաչափական տիտրման հիմնական օրենքը պահպանվում է $4 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-5}$ մոլ/լ սահմաններում: Ուսումնասիրված է ուղեկցող իոնների ազդեցությունը տելուրի (IV) տիտրման վրա:

Sh.S. ZAKARIAN, G.G. DARBINIAN, G.N. SHAPOSHNIKOVA, H.G. KHACHATRIAN

AMPEROMETRIC DETERMINATION OF TELLURIUM (IV)
BY THIOUREA

Summary

Electrode behaviour of tellurium (IV) in the presence of different backgrounds has been studied. It has been shown that it is more preferable to carry the amperometric titration at $+1\text{ V}$ by means of reagent oxidation current. It has been shown also that chemical interaction corresponds to the 1:4 *molar* ratio of the reacting components and takes place with reduction of tellurium (IV) to tellurium (II).

Optimal conditions for determination: acidity, concentration ranges for tellurium, influence of accompanying ions have been revealed. Mathematic statistic treatment of obtained experimental data has been carried out.