

Химия

УДК 543.253+546.23+546.24

С. Р. БАРХУДАРЯН

О ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ СЕЛЕНА (IV)
И ТЕЛЛУРА (IV) НА ТАРТРАТНОМ ФОНЕ

Исследованы катодные волны Se(IV) и Te(IV) на фоне тартрата в зависимости от кислотности раствора, концентрации тартрат-иона, селена (IV) и теллура (IV). При $pH=4$ наблюдается процесс комплексообразования теллура (IV) с тартрат-ионом. Процесс восстановления селена (IV) и теллура (IV) является необратимым. Показана возможность совместного определения селена и теллура при $pH 7-9$.

Описанные в литературе методы определения малых количеств селена и теллура предусматривают отделение их как от сопутствующих элементов, так и друг от друга [1—4].

Применение полярографического метода анализа имеет преимущество перед другими методами в том отношении, что при достаточной чувствительности при подборе соответствующего фона на одной полярограмме могут быть получены отдельные волны селена и теллура. Однако такие фоны немногочисленны [5—7]. Изучение полярографического поведения селена и теллура представляет собой сложную задачу, о чем свидетельствуют некоторые противоречивые данные, имеющиеся в литературе [8, 9]. Это объясняется существованием различных форм теллура (IV) в зависимости от кислотности, наличием нескольких степеней окисления селена и теллура [5, 8—11].

В работе [7] тартратный фон предложен для совместного определения селена и теллура, однако некоторые исследователи рекомендуют и применяют его только для определения теллура [3, 12—15].

Данная работа посвящена детальному изучению полярографического поведения теллура (IV) и селена (IV) на фоне двузамещенного тартрата натрия с целью выявления возможности их совместного полярографического определения.

Экспериментальная часть. Исходные растворы селена (IV) и теллура (IV) готовили растворением спектрально чистых металлов в разбавленной (1:1) азотной кислоте с последующей денитрацией. Титр растворов определяли йодометрически [16].

Полярографические измерения проводили на визуальном полярографе системы Гинцветмет. Расстояние от зеркала до шкалы полярографа 1.35 м. Индикаторный электрод—ртутный капельный с характеристикой капилляра $1,13 \text{ м}^2/3 \text{ сек}^{-1/2}$. Электрод сравнения—насыщенный каломельный. Мешающее влияние кислорода устраняли пропусканием в течение 15 мин. тока водорода. Кислотность устанавливали добавлением соляной кислоты и гидрокси натрия, pH измеряли pH -метром

марки ЛПУ-01. Для подавления послеволнового максимума полярографирование теллура (IV) проводили в присутствии 0,05% желатины.

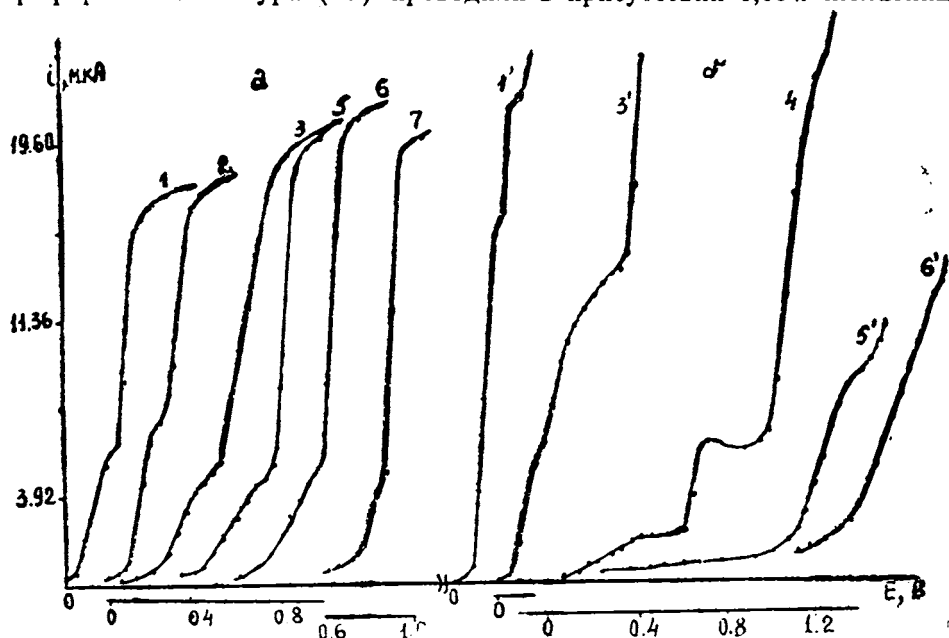


Рис. 1. Зависимость восстановления Te(IV) и Se(IV) от кислотности на фоне 0,3 М раствора двузамещенного виннокислого натрия. $S = 1/200$.

а) $[Te(IV)] = 9,6 \cdot 10^{-4} M$. б) $[Se(IV)] = 4,7 \cdot 10^{-3} M$.

1,1'—pH=2,5; 2—pH=3,2; 3,3'—pH=5,5; 4—pH=7,4; 5,5'—pH=8,3; 7—pH=10,6; 6,6'—pH=9,3.

Катодное поведение теллура (IV) и селена (IV) изучали на фоне 0,3 М раствора двузамещенного виннокислого натрия при pH от 2,5 до 10,6 (рис. 1). Из рис. 1 видно, что потенциал восстановления и характер электродных процессов Te(IV) и Se(IV) зависят от pH раствора. В интервале кислотности pH 2,5—10,6 Te(IV) дает две волны. В интервале кислотности pH 2,5—7,4 Se(IV) дает три волны (были сняты полярограммы и для меньшей концентрации селена (IV), где четко выражены три волны), а при pH 8,3 и выше одну волну. С повышением значения pH потенциал восстановления и Te(IV) и Se(IV) сдвигается в электроотрицательную область потенциалов. Линейная пропорциональная зависимость между концентрацией для Te(IV) наблюдается при второй, а для Se(IV) при первой и второй волнах. В дальнейших исследованиях изучались вторая волна теллура и первая волна селена.

Изучена зависимость между величинами диффузионного тока, значением потенциала полуволны Se(IV) и Te(IV), концентрацией виннокислого натрия при pH 4 и pH 8. Данные приведены в таблице.

Значительное уменьшение высоты волны теллура (IV) и явный сдвиг потенциала полуволны в отрицательную область свидетельствуют о существовании тарtratного комплексного соединения Te(IV) при pH 4. Образование тарtratного комплекса теллура показано также хроматографически [17].

Вольт-амперные характеристики, полученные для различных концентраций теллура (IV) и селена (IV) при pH 4 и pH 8, приведены на рис. 2 и 3. Из рис. 2а видно, что в интервале концентрации Te(IV) $2,4 \cdot 10^{-4}$ до $7,6 \cdot 10^{-4} M$ наблюдается одна волна, являющаяся суммарной, которая раздваивается с дальнейшим повышением концентрации теллура. Следовательно, процесс восстановления Te(IV) в кислой сре-

Зависимость потенциала полуволны и высоты волны селена (IV)-и теллура (IV) от концентрации виннокислого натрия при рН4 и рН8:

$$\begin{aligned} \text{рН 4 } [Se(IV)] &= 5.6 \cdot 10^{-4} \text{M}; & [Te(IV)] &= 3.8 \cdot 10^{-4} \text{M}; & S &= 1/200; \\ \text{рН 8 } [Se(IV)] &= 4.63 \cdot 10^{-5} \text{M}; & [Te(IV)] &= 1.57 \cdot 10^{-3} \text{M}; & S &= 1/400. \end{aligned}$$

Концентр. тарграт ионов	Селен (IV)						Теллур (IV)					
	выс. волны, м.м		дифф. ток, мкА		потенц. полу-волны, В		выс. волны, м.м		дифф. ток, мкА		потенц. полу-волны, В	
	рН4	рН8	рН4	рН8	рН4	рН8	рН4	рН8	рН4	рН8	рН4	рН8
0,1	44	35	8,624	6,86	-0,2	-1,4	37	48	7,252	9,408	-0,19	-0,88
0,3	—	—	—	—	—	—	27	45	5,292	8,820	-0,28	-0,86
0,4	35	—	6,86	—	-0,2	—	—	—	—	—	—	—
0,5	28	29	5,488	5,684	-0,21	-1,34	28	43	5,488	8,428	-0,3	-0,84
0,8	28	24	4,704	4,704	-0,22	-1,32	24	37	4,604	7,252	-0,31	-0,86
1,0	24	—	4,7	—	-0,22	—	24	—	4,604	—	-0,32	—

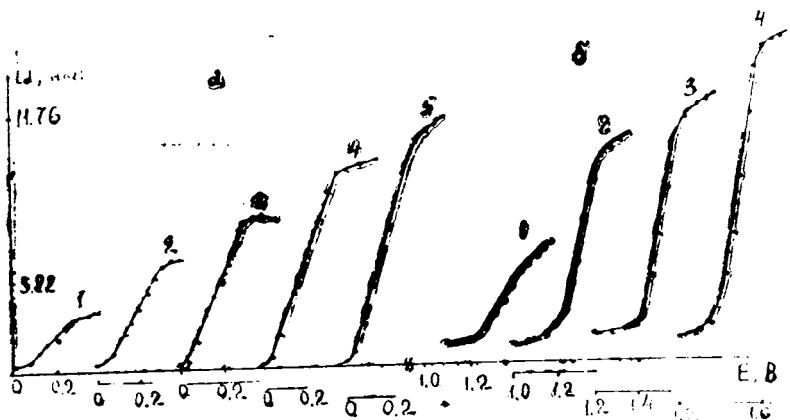


Рис. 2. Полярограммы Te(IV) различной концентрации на фоне тартрата натрия.

а) 0,3M раствора $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$; pH=4; S=1/200:

1— $2,4 \cdot 10^{-4}\text{M}$; 2— $4,8 \cdot 10^{-4}\text{M}$; 3— $6,2 \cdot 10^{-4}\text{M}$; 4— $7,6 \cdot 10^{-4}\text{M}$; 5— $9,6 \cdot 10^{-4}\text{M}$; 6— $1,24 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

б) 0,1M раствор $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$; pH=8; S=1/200:

1— $1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 2— $1,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 3— $2,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 4— $2,6 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 5— $3,1 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

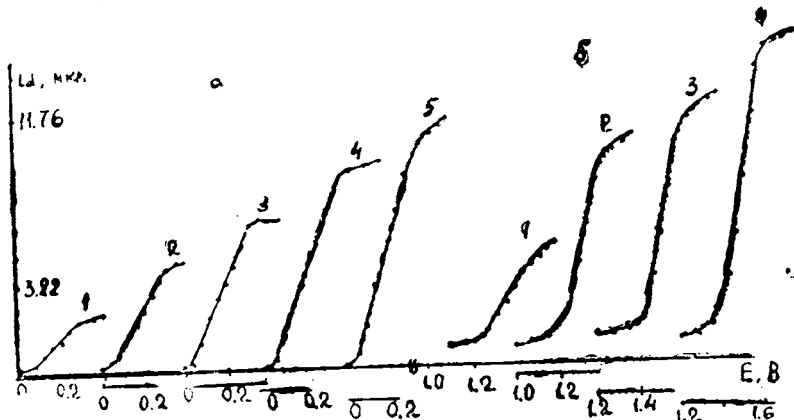


Рис. 3. Полярограммы Se(IV) различной концентрации на фоне тартрата натрия.

а) 0,3M раствор $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$; pH=4; S=1/200:

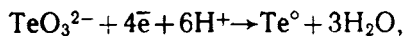
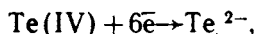
1— $2,8 \cdot 10^{-4}\text{M}$; 2— $4,2 \cdot 10^{-4}\text{M}$; 3— $5,6 \cdot 10^{-4}\text{M}$; 4— $7,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$; 5— $8,4 \cdot 10^{-4}\text{M}$.

б) 0,1M раствор $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$; pH=8; S=1/400:

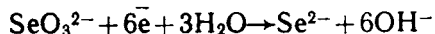
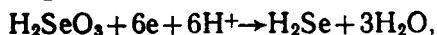
1— $2,3 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 2— $4,7 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 3— $7,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 4— $9,4 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

де является ступенчатым, а при pH 8 (рис. 3в) четко отмечается одна катодная волна.

Исходя из литературных данных [9, 11, 12], электрохимические реакции восстановления теллура (IV) в кислой и щелочной среде можно представить соответственно в виде уравнений



а для селена (IV) [8, 9]—



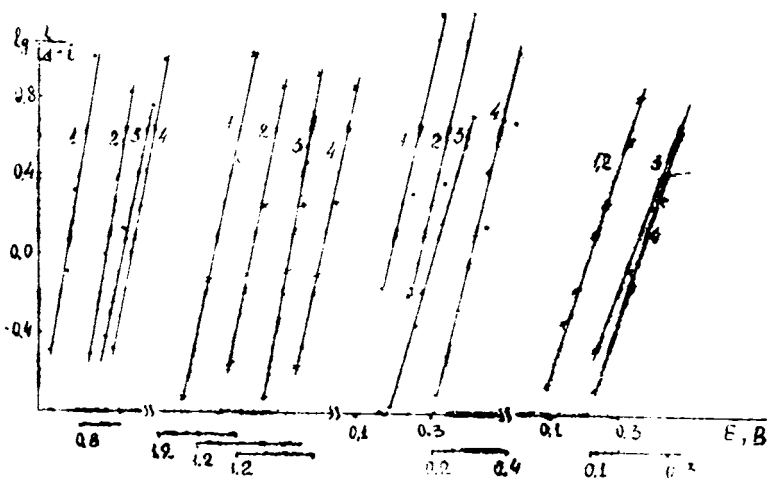


Рис. 4. Проверка обратимости процесса восстановления Te(IV) и Se(IV) на тартратном фоне.

- а) 0,1M раствор $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$; pH=8:
 [Te(IV)]—1— $1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 2— $1,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 3— $2,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 4— $2,6 \cdot 10^{-3}\text{M}$.
- б) [Te(IV)]= $3,8 \cdot 10^{-4}\text{M}$; pH=4;
 [$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$]
 1—0,1M; 2—0,3M; 3—0,5M; 4—0,8M.
- с) 0,1M раствор $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$; pH=8:
 [Se(IV)]—1— $2,3 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 2— $4,7 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 3— $7,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 4— $9,4 \cdot 10^{-3}\text{M}$.
- [Se(IV)]= $5,6 \cdot 10^{-4}\text{M}$; pH=4:
 [$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$]
 1—0,1M; 2—0,4M; 3—0,7M; 4—1,0M.

Для проверки обратимости процесса восстановления теллура (IV) и селена (IV) на ртутном капающем электроде данные полярограмм (табл. и рис. 2, 3) были подвергнуты математической обработке, на основании чего построены графики зависимости $\lg \frac{i}{i_d - i}$ от потенциала

(рис. 4). Как видно из рис. 4, тангенсы угла наклона прямых не зависят от концентрации фона и восстанавливающего иона. Угловые коэффициенты, рассчитанные по основному термодинамическому уравнению полярографической волны

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{1/2} - \frac{0,058}{n} \lg \frac{i}{i_d - i},$$

и на основании графика показывают, что восстановление теллура (IV) и селена (IV) как в кислой, так и в щелочной средах протекает необратимо и сопровождается химической поляризацией.

Полученные экспериментальные данные полярографического поведения селена (IV) и теллура (IV) показывают, что при pH от 3 до 7,0 потенциалы полуволн очень близки и для совместного их определения оптимальным является pH 7—9. На рис. 5 показана возможность совместного полярографического определения селена (IV) и теллура (IV). Четкие отдельные волны получаются до десятикратного избытка селена (IV). При повышении концентрации теллура (IV) волна селена снижается.

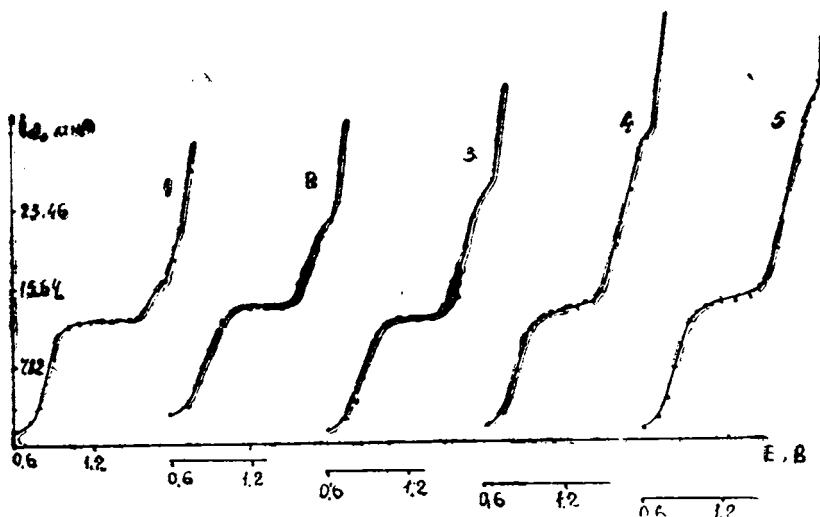


Рис. 5. Полярограммы Te(IV) и Se(IV) на фоне 0,1М раствора.

$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$; pH=8:

[Te(IV)] = $7,8 \cdot 10^{-4}\text{M}$;

[Se(IV)]—1— $4,05 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 2— $5,37 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 3— $6,74 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 4— $8,10 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 5— $9,42 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

Кафедра неорганической химии

Поступила 16.04.1987

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. М.: 1961, с. 204.
2. Тараян В. М., Арустамян Е. М. и Шапошникова Г. Н. Современное состояние аналитической химии селена и теллура (обзор).—Совр. методы хим. и спектрального анализа материалов. Изд-во Металлургия, 1967.
3. Зелинская А. А., Быков И. Е., Горшкова Л. С. Влияние тяжелых металлов на полярографические волны селена и теллура.—Тр. ин-та металлургии. Уральский филиал АН СССР, 1957, вып. 1, с. 161.
4. Пац Р. Г., Цфасман С. Б., Семочкина Т. В. Определение микрограммовых количеств на полярографе переменного тока.—Заводская лаборатория, 1964, № 2.
5. Золотарева Л. В. Полярографическое определение селена и теллура.—Матер. 4-ой научной конференции аспирантов Ростовского университета. Ростов/Дон: 1962, с. 113.
6. Машуков А. Я., Маслакова Т. Г. Одновременное полярографическое определение селена и теллура.—Сб. трудов Всесоюз. НИ горно-металл. ин-та цветных металлов, 1959, № 5 (РЖХимии, 1960, 8Д60).
7. Schwaer Z. and Suchy K. Polarographic studies with the dropping mercury cathode-part XIV—the electro reduction of selenites and tellurites.—Collection of Czechoslovak chemical communication. 1935, v. 7, № 1, p. 25.
8. Сперанская Е. Ф. О природе полярографических волн селена и теллура.—Ж. анал. хим., 1962, т. 17, № 3, с. 347.
9. Кузнецов В. В., Садаков Г. А. Полярография селенистой кислоты.—Ж. анал. химии, 1963, т. 18, № 12, с. 1486.
10. Жданов С. И., Пац Р. Г. Полярография теллура. I. Четырехвалентный теллур. Электрохимия, 1965, тт. 1, 8.
11. Резник Л. Б., Коваленко П. Н. Изучение механизма электродной реакции восстановления теллуриит-иона на ртутном каплющем электроде.—Ж. физ. химии, 1966, т. 11, № 2, с. 489.

12. Шокол А. А. и Качерова С. А. К вопросу о полярографическом определении селена и теллура.—Укр. хим. журнал, 1955, т. 21, № 1, с. 89.
13. Алексеев В. М., Онуфриенко И. П., Новикова Е. С. Теория и практика полярографического анализа. Кишинев: 1962, с. 209.
14. Elinor Norton, Stoenner R. W. and Medalle A. Y. Полярография теллура.—I. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 8, с. 1827; РЖХимии, 1954, т. 7, с. 21431.
15. Гейнрихс К. Я., Осипова Г. В., Черкасова Н. М. Тр. Ин-та хим. наук АН Каз. ССР, 1976, с. 42; РЖХимии, 1976, 15Г204.
16. Суворовский А. Н. и др. Технический анализ в цветной металлургии. Металлургия: 1957, с. 200.
17. Дарбинян М. В., Гайбабян Д. С. Ионнообменное отделение селена и теллура на катионите КУ-2.—Изв. АН Арм. ССР, Химические науки, 1963, т. 14, № 5, с. 443.

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Հետազոտված են սելենի (IV) և տելուրի (IV) կատոդային ալիքները գինեթթվային ֆոնի վրա կախված թթվությունից, գինեթթվի անիոնի, սելենի (IV) և տելուրի (IV) կոնցենտրացիաները: Ցույց է տրված, որ pH=4 պայմաններում տելուր (IV)-ը առաջացնում է գինեթթվային կոմպլեքս, վերականգնման պրոցեսը դարձելի չէ:

Պարզված է, որ pH 7—9 պայմաններում հնարավոր է սելենի (IV) և տելուրի (IV) համատեղ որոշումը գինեթթվային ֆոնի վրա:

SUMMARY

The cathode waves of Se (IV) and Te (IV) have been investigated against the background of tartaric acid. It has been shown that when pH=4, Te generates a complex of tartaric acid, the recovery of Se (IV) and Te (IV) not being reversable. When pH=7—9 the combined determination of Se (IV) and Te (IV) is possible on the background of tartaric acid.