

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

---

**ЖУРНАЛ  
АНАЛИТИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ**

Том XXI

*Выпуск 3*



1966

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

УДК 543.70

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И ПРОЧНОСТИ  
ИОДОТЕЛЛУРИТНОГО КОМПЛЕКСА

В. И. МУРАШОВА

Уральский политехнический институт имени С. М. Кирова, Свердловск

Иодометрические методы определения теллура получили широкое распространение и признание [1—4]. Однако до сих пор не установлен состав и прочность иодотеллуритного комплекса в водном растворе. Известны комплексные кислоты  $\text{H}[\text{TeCl}_5]$ ,  $\text{H}[\text{TeBr}_5]$  и  $\text{H}[\text{TeI}_5]$ , полученные препаративным путем, а также соли  $\text{Me}[\text{TeCl}_6]$ ,  $\text{Me}[\text{TeBr}_6]$  и  $\text{Me}[\text{TeI}_6]$  [5—8].

Целью настоящей работы являлось изучение взаимодействия ионов иодида и теллура (IV) в кислой среде, а также установление состава и прочности иодотеллуритного комплекса в водном растворе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оптическую плотность растворов измеряли на фотоколориметрах ФЭК-М и ФЭК-Н-57, а также на спектрофотометрах СФ-4 и СФ-2М.

Исходный титрованный раствор теллура (IV) готовили из химически чистого теллура [9]. Концентрацию теллура устанавливали иодометрически [3]. Растворы теллура с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходного раствора 1 N соляной кислотой. Растворы химически чистого иодида калия готовили растворением рассчитанной навески в 1 N HCl только перед сливанием растворов. Оптическую плотность измеряли сразу после сливания растворов.

Растворы теллура (IV) и иодида в 1 N HCl сразу после сливания имеют максимумы светопоглощения в далекой ультрафиолетовой области. Кривая светопоглощения смеси  $\text{Te(IV)} - \text{I}^- - \text{H}^+$  имеет максимум при 285 мк (рис. 1). Джонсон и Кван [10] для иодотеллуритного комплекса наблюдали максимум также при 285 мк.

Трудность изучения реакции образования иодидного комплекса теллура заключалась в том, что ионы  $\text{I}^-$  окисляются кислородом воздуха до свободного иода, образующего с избытком иодида трииодидный комплекс с максимумом светопоглощения, близким к максимумам светопоглощения иодотеллуритного комплекса (см. рис. 1). Фробен, Гаррис и Свиныхарт [11] изучали иодидный комплекс висмута. Все измерения авторы производили в присутствии восстановителей сульфита и тиосульфата натрия. Применение восстановителей в данном случае было неприемлемо, так как они восстанавливают теллур (IV) до элементарного состояния. Гейерсбергер и Дурст [12] экстрагировали хлороформом выделяющийся иод.

Мы измеряли оптическую плотность сразу после сливания растворов относительно соляной кислоты (1 N). Допустив при этом небольшую неточность, мы значительно упростили методику эксперимента и получили воспроизводимые результаты.

Изучение состава иодотеллуритного комплекса методом изомольярных серий [13] выполнялось при 285 и 413 мк (светофильтр № 2 на ФЭК-Н-57) (рис. 2). Как видно, ярко выраженного максимума нет. Раз-

мый максимум свидетельствует о непрочности образующегося в данных условиях комплекса. Прогиб кривых при избытке раствора соединения теллура указывает на образование других комплексов (с другим соотношением теллура и иодида), которые менее интенсивно поглощают свет в данной области спектра.

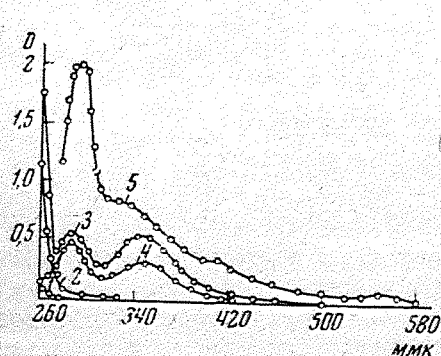


Рис. 1.

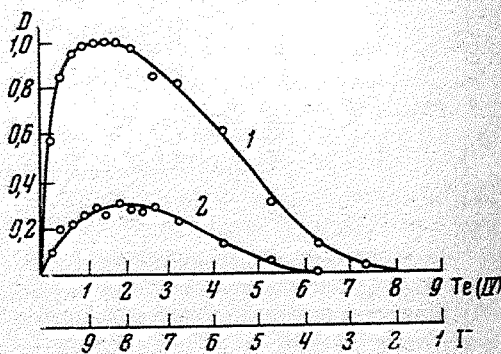


Рис. 2.

Рис. 1. Светопоглощение растворов теллура (IV), иодида калия, иода и иодидного комплекса теллура

1 —  $4,6 \cdot 10^{-4}$  M Te(IV) в 1 N HCl,  $l = 0,5$  см; 2 — 0,2 M KI в 1 N HCl, оптическая плотность раствора измерена сразу после сливания растворов,  $l = 0,5$  см; 3 — 0,2 M KI в 1 N HCl, оптическая плотность раствора измерена через 20 мин после сливания растворов,  $l = 0,5$  см; 4 — 0,001 M I<sub>2</sub> относительно воды,  $l = 0,1$  см; 5 —  $(2,3 \cdot 10^{-4})$  M Te(IV) в 0,2 M KI и 1 N HCl; оптическая плотность раствора измерена сразу после сливания растворов;  $l = 0,1$  см

Рис. 2. Изомольные серии Te (IV) — I<sup>-</sup> — H<sup>+</sup>

Отношение 0,04615 M (1) и 0,0346 M (2) растворов Te(IV) и KI;  $\lambda = 413$  мкм;  $l = 1$  см

Результаты, представленные на рис. 2, не позволяют сделать точного и однозначного вывода о стехиометрических соотношениях теллура (IV) и иодида, реагирующих в этих условиях.

Состав и прочность иодотеллуридного комплекса изучали методом сдвига равновесия [13, 14]. Были приготовлены серии растворов с постоянной концентрацией теллура (IV) и переменной концентрацией иодида калия. Серию растворов с постоянной концентрацией иодида и переменной концентрацией теллура составить не удалось, так как добавление избытка теллура (IV) приводило не к усилению, а к ослаблению окраски раствора, что свидетельствовало об образовании других неокрашенных комплексов теллура.

Методика работы была следующей. Готовили серии растворов, в которых содержание теллура (IV) было постоянным и равным  $1,57 \cdot 10^{-4}$  и  $4,6 \cdot 10^{-4}$  M. Концентрацию иодида все время увеличивали и измеряли оптическую плотность полученных окрашенных растворов серии с концентрацией  $1,57 \cdot 10^{-4}$  M Te при 285 мкм, а серии с концентрацией  $4,6 \cdot 10^{-4}$  M Te при 413 мкм (см. таблицу и рис. 3). Одновременно были найдены молярные коэффициенты погашения окрашенного соединения теллура. Они оказались равными  $9,2 \cdot 10^{-4}$  при длине волны 285 мкм и  $7,1 \cdot 10^3$  при длине волны 413 мкм.

Реакцию образования окрашенного иодотеллуридного комплекса можно представить следующим уравнением:



Константа нестойкости будет равна:

$$K_n = \frac{[\text{Te}^{4+}][\text{I}^-]^n}{[\text{TeI}_n]^{-(n+4)}} \quad (2)$$

Концентрация окрашенного иодидного комплекса теллура равна произведению общей концентрации теллура на отношение  $D_1/D_2$ , где  $D_1$  — измеренная величина оптической плотности при различном избытке иодида, а  $D_2$  — оптическая плотность раствора при концентрации иоди-

Изменение оптической плотности раствора теллура при изменении концентрации иодид а

$I_{\text{общ}} \cdot 10^{-10}$	$D$	$Te_{\text{связ}} \cdot 10^4$	$Te_{\text{своб}} \cdot 10^4$	$I_{\text{своб}} \cdot 10^2$	$-\lg [I_{\text{своб}}]$	$-\lg \frac{[Te_{\text{связ}}]}{[Te_{\text{своб}}]}$	$-\lg K_n$
$1,57 \cdot 10^{-4} M Te, \lambda = 285 \text{ мкм}$							
0,4	0,06	0,06	1,50	4,00	1,44	1,35	7,03
0,5	0,51	0,5	1,01	4,97	1,30	0,26	7,56
0,6	0,88	0,95	0,62	5,94	1,22	-0,18	7,55
0,7	1,17	1,27	0,30	6,92	1,16	-0,63	7,59
0,8	1,26	1,36	0,21	7,91	1,10	-0,81	7,42
0,9	1,34	1,46	0,11	8,92	1,05	-1,23	7,70
1,0	1,44	1,55	0,02	9,91	1,00	-1,89	7,91
1,5	1,44	1,56	0,01	14,9	0,83	-2,19	7,15
2,0	1,45	—	—	—	—	—	—
Среднее							7,49
$4,6 \cdot 10^{-4} M Te, \lambda = 413 \text{ мкм}, \text{ светофильтр } \text{№} 2, \text{ ФЭК-Н-57}$							
0,4	0,29	2,50	4,30	3,97	1,40	1,24	7,17
0,5	0,27	0,75	3,80	4,99	1,30	0,70	7,11
0,6	0,96	1,55	3,00	5,90	1,22	0,20	7,07
0,8	1,42	3,96	0,60	7,06	1,15	-0,82	7,73
1,0	1,59	4,14	0,46	9,06	1,04	-0,95	7,21
1,5	1,64	4,16	0,08	14,7	0,83	-1,50	7,14
2,0	1,65	—	—	—	—	—	—
Среднее							7,24

да, отвечающей практически полному связыванию теллура в окрашенный комплекс

$$[Te]_n^{-n+4} = [Te_{\text{общ}}^{IV}] \cdot \frac{D_1}{D_2} \quad (3)$$

Если прибавить большой избыток иодида, то при сдвиге равновесия (1) концентрация иодида практически не изменяется. Концентрация связанного в комплекс теллура равна разности между общей концентрацией теллура и концентрацией окрашенного комплекса теллура

$$[Te^{4+}] = [Te_{\text{общ}}^{IV}] - [Te]_n^{-n+4} \quad (4)$$

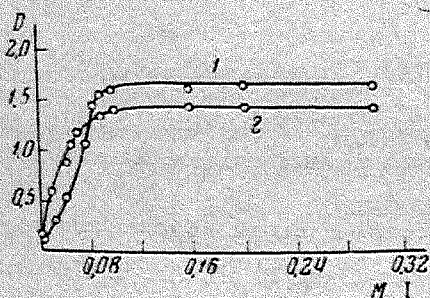


Рис. 3.

Изменение оптической плотности раствора иодотеллуридного комплекса в зависимости от избытка иодида

1 —  $1,57 \cdot 10^{-4} M Te(IV), \lambda = 285 \text{ мкм}; l = 0,1 \text{ см}; 2 — 4,6 \cdot 10^{-4} M Te(IV), \lambda = 413 \text{ мкм}; l = 1 \text{ см}$

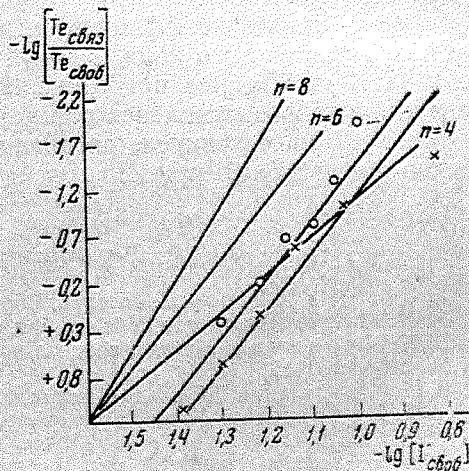


Рис. 4.

Влияние избытка иодида на образование окрашенного иодотеллуридного комплекса

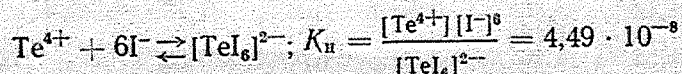
1 —  $1,57 \cdot 10^{-4} M Te(IV), \lambda = 285 \text{ мкм}, l = 0,1 \text{ см}; 2 — 4,6 \cdot 10^{-4} M Te(IV), \lambda = 413 \text{ мкм}, l = 1 \text{ см}$

Логарифмируя и подставляя эти значения в полученное уравнение, имеем:

$$\lg \frac{[\text{TeI}_n]^{-n+4}}{[\text{Te}_{\text{общ}}^{\text{IV}}] - [\text{TeI}_n]^{-n+4}} - n \lg [\text{I}^-] + \lg K_n = 0. \quad (5)$$

Если отложить в одинаковом масштабе на графике значения отрицательных логарифмов концентрации свободного иодида и соответствующего отношения концентраций окрашенного соединения и концентрации свободного теллура, то тангенс угла наклона прямой даст значение  $n$  — коэффициент в уравнении (1) (рис. 4).

Расчет величины  $n$  дает значения 6,1 (при 285 мкм) и 5,8 (при 413 мкм). Графически  $\lg K_n$  равен 7,1 (при 285 мкм) и 7,5 (при 413 мкм). В последних столбцах таблицы даны отрицательные значения логарифмов констант равновесия иодотеллуридного комплекса, рассчитанные в соответствии со значением  $n=6$ . Значения констант равновесия, рассчитанные при этом предположении, оказывались достаточно постоянными при значительном изменении концентрации иодида. На основании приведенных выше данных, образование иодотеллуридного комплекса можно представить следующим образом:



(среднее из значений, полученных при 285 и 413 мкм).

### ВЫВОДЫ

При изучении взаимодействия в системе  $\text{Te}(\text{IV})-\text{I}^--\text{H}^+$  в водном растворе спектрофотометрическим методом установлено, что теллур (IV) и иодид в кислой среде взаимодействуют с образованием нестойкого комплекса, имеющего максимум светопогашения при 285 мкм.

Методом изоляридных серий не удалось установить точного соотношения молярных концентраций теллура (IV) и иодида. Методом сдвига равновесия найден коэффициент  $n$  в уравнении диссоциации иодотеллуридного комплексного иона, равный шести. Таким образом, образуются ионы  $[\text{TeI}_6]^{2-}$ . Среднее приближенное значение константы нестойкости иодотеллуридного комплекса равно  $4,49 \cdot 10^{-8}$ .

Молярный коэффициент погашения растворов иодотеллуридного комплекса равен  $9,2 \cdot 10^4$  при 285 мкм и  $7,2 \cdot 10^3$  при 413 мкм.

### Литература

1. A. Gutbier, F. Flury. Z. anorgan. Chem., 32, 108 (1902).
2. М. И. Шубин. Заводская лаборатория, 8, 677 (1934).
3. В. И. Мурашова. Методы анализа черных и цветных металлов. Металлургиздат, М., 1953, стр. 112.
4. В. И. Мурашова. Ж. аналит. химии, 17, 80 (1962).
5. А. А. Кудрявцев. Химия и технология селена и теллура. «Высшая школа», М., 1961, стр. 95.
6. Gmelin—Kraut's Handbuch der anorganischen Chem. B. III, Abt. 2. Heidelberg, 1908, S. 906.
7. L. Wheeler. L. anorgan. Chem., 3, 428 (1893).
8. F. Montignie. Bull. Soc. chim. France, 13, 175 (1946).
9. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. Изд-во иностр. лит., М., 1963, стр. 368.
10. R. A. Johnson, F. P. Kwan. Analyt. Chem., 23, 651 (1951).
11. Ry Lois J. Froben, W. Harris, D. F. Swinehart. J. Phys. chem., 6, 1672 (1957).
12. K. Geiersberger, A. Durst. Z. analyt. Chem., 135, 11 (1952).

13. А. К. Бабко. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Изд-во АН УССР, Киев, 1955.  
14. А. Т. Филипенко, И. П. Середя. Ж. неорганической химии, 6, 413 (1961).

Поступила в редакцию  
28.VII.1964

---

**A STUDY ON THE COMPOSITION AND STABILITY  
OF THE IODOTELLURITE COMPLEX**

**V. I. MURASHOVA**

*S. M. Kirov Ural Polytechnical Institute, Sverdlovsk*

A spectrophotometric study has been made of the interaction in the system  $\text{Te(IV)} - \text{I}^- - \text{H}^+$  in an aqueous solution. Tellurium (IV) forms with iodide in an acid medium an unstable complex with maximum absorption at 285 m $\mu$ .

The exact molar ratio of  $\text{Te(IV)}$  to  $\text{I}^-$  could not be established by the isomolar series method. A coefficient  $n=6$  in the equation for dissociation of the iodotellurite complex ion has been found by the equilibrium shift method. Thus  $[\text{TeI}_6]^{2-}$  ions are formed. The mean approximate value for the unstability constant of the iodotellurite complex is  $4.49 \cdot 10^{-8}$ .

The molar extinction coefficients for solutions of the iodotellurite complex are  $9.2 \cdot 10^4$  at 285 m $\mu$  and  $7.2 \cdot 10^3$  at 413 m $\mu$ .

---