

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

25.1990, 1-6

# ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Том XXV

Выпуск 1

75  
27



1970 4<sup>o</sup>2. Mat. 1882

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

02 -

УДК 543.70

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕЛЛУРА (IV) С ИОНАМИ ВГ<sup>-</sup> ПРИ ВЫСОКОЙ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРА

Л. И. БАКУНИНА и В. И. МУРАШОВА

*Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова, Свердловск*

Малые количества теллура определяют в виде бромидных комплексов. Известны фотометрические и экстракционно-фотометрические методы, основанные на использовании как собственной окраски бромидного комплекса [1, 2], так и окрашенных соединений, образующихся при взаимодействии бромидного комплекса теллура с различными органическими реагентами (родаминами, производными пиразолона и др.) [3, 4]. Комплексообразование в системе  $\text{Te (IV)} - \text{Br}^- - \text{H}_2\text{O}$  исследовалось [5, 6] в среде  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HBr}$  при их концентрации не выше 4 М. Установлено, что  $\text{Te (IV)}$  в растворе  $\text{HBr}$  образует анион  $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ , а в системах  $\text{LiBr} - \text{Te (IV)} - \text{H}_2\text{O}(\text{HClO}_4)$  и  $\text{NaBr} - \text{Te (IV)} - \text{H}_2\text{O}(\text{HClO}_4)$  — комплексный катион  $[\text{TeBr}_3]^+$ .

Нами замечено, что на образование комплекса влияет не только концентрация  $\text{Br}^-$ , но, в равной степени, и концентрация кислоты, причем в условиях высокой кислотности раствора (7 М по  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) получается очень устойчивый комплекс преимущественно  $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ .

В связи с этим представляло интерес изучить процесс комплексообразования в системе  $\text{Te (IV)} - \text{Br}^- - \text{H}^+$  при высокой кислотности раствора. Исследование проводилось как в видимой (440 нм), так и ультрафиолетовой (320 нм) областях спектра.

**Экспериментальная часть.** Для создания оптимальной кислотности раствора использовали х. ч.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Исходный раствор  $\text{Te (IV)}$  готовили из металлического теллура (99,98%  $\text{Te}$ ) по известному методу [7]; более разбавленные растворы — путем выпаривания исходного раствора и растворения чуть влажного остатка в соответствующей кислоте нужной концентрации. Содержание теллура в исходном растворе контролировали иодометрическим методом [8]. Бромид натрия перекристаллизовывали из абсолютного метилового спирта [9]. Оптические плотности растворов измеряли на спектрофотометрах СФ-4 и СФ-5 в кювете  $l=1$  см. Растворы сравнения во всех случаях содержали те же компоненты и в том же количестве, что и измеряемый, за исключением  $\text{Te(IV)}$ .

**Обсуждение результатов.** Спектры поглощения бромидного комплекса теллура при оптимальной кислотности относительно  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а также растворов  $\text{Te (IV)}$  и  $\text{NaBr}$  в указанных кислотах представлены на рис. 1. Кривые светопоглощения системы  $\text{Te (IV)} - \text{Br}^- - \text{H}^+$  имеют два максимума — при 320 и 440 нм. Максимумы поглощения растворов  $\text{NaBr}$  и  $\text{Te (IV)}$  находятся в более коротковолновой области.

Средние молярные коэффициенты погашения бромидного комплекса теллура, определенные из кривых насыщения (рис. 2), равны 16 000 (для 320 нм) и 3015 (для 440 нм).

Кривые зависимости оптической плотности бромидного комплекса теллура от кислотности водного раствора представлены на рис. 3. При одной и той же концентрации  $\text{Te(IV)}$  и одинаковой концентрации  $\text{NaBr}$

во всех случаях максимальная оптическая плотность растворов достигается в условиях одной и той же молярности  $H_2SO_4$  и  $HClO_4$ , причем для  $H_2SO_4$  оптическая плотность остается неизменной вплоть до 11 M,

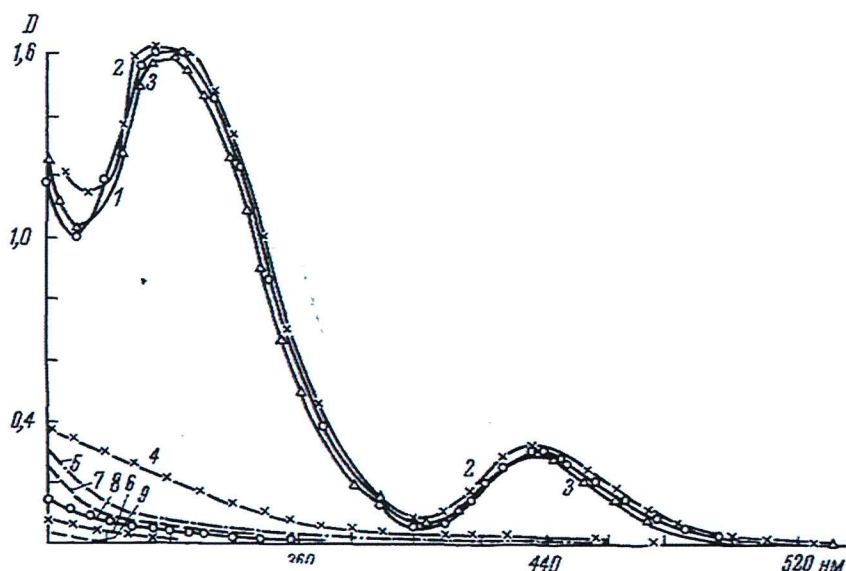


Рис. 1. Светопоглощение растворов бромидного комплекса Te (1, 2, 3), NaBr (4, 5, 6) и Te (IV) (7, 8, 9) в различных кислотах  
1, 6, 9 — в  $H_2SO_4$  (7 M); 2, 4, 8 — в  $HClO_4$  (7.5 M); 3, 5, 7 — в  $H_3PO_4$  (12.5 M).  
 $l = 10^{-4}$  M Te;  $l = 1$  см;  $5 \cdot 10^{-2}$  M Br $^-$

после чего начинается выделение брома и оптическая плотность уменьшается; в растворе  $HClO_4$  бромид окисляется значительно раньше. В среде  $H_3PO_4$  такая же оптическая плотность наблюдается при большей кислотности раствора (12—13 M). Следовательно, природа кислоты

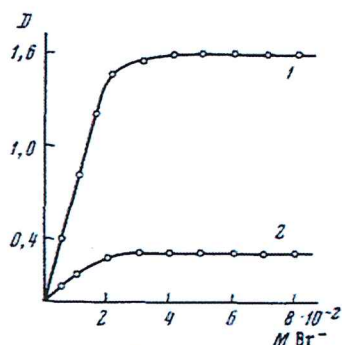


Рис. 2. Изменение светопоглощения растворов бромидного комплекса в зависимости от концентрации NaBr

1 — 320 нм; 2 — 440 нм.  $1 \cdot 10^{-4}$  M Te; 7 M  $H_2SO_4$

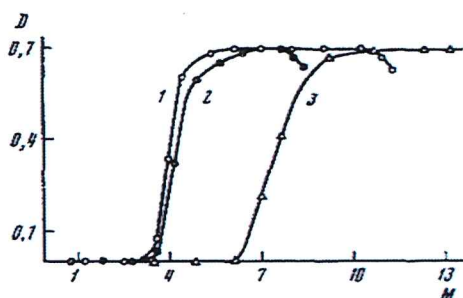


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов бромидного комплекса Te от кислотности

1 —  $H_2SO_4$ ; 2 —  $HClO_4$ ; 3 —  $H_3PO_4$ .  $3.45 \cdot 10^{-5}$  M Te;  $5 \cdot 10^{-2}$  M Br $^-$

практически не влияет на характер и концентрацию частиц, обуславливающих светопоглощение.

Влияние концентрации кислоты на комплексообразование показано на рис. 4. До 3 M концентрации  $H_2SO_4$  комплекс вообще не образуется. До 6 M происходит увеличение оптической плотности вследствие образования комплекса, после чего оптическая плотность остается неизменной.

УДК 543.70

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕЛЛУРА (IV) С ИОНАМИ Вг<sup>-</sup> ПРИ ВЫСОКОЙ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРА

Л. И. БАКУНИНА и В. И. МУРАШОВА

*Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова, Свердловск*

Малые количества теллура определяют в виде бромидных комплексов. Известны фотометрические и экстракционно-фотометрические методы, основанные на использовании как собственной окраски бромидного комплекса [1, 2], так и окрашенных соединений, образующихся при взаимодействии бромидного комплекса теллура с различными органическими реагентами (родаминами, производными пиразолона и др.) [3, 4]. Комплексообразование в системе  $\text{Te (IV)} - \text{Br}^- - \text{H}_2\text{O}$  исследовалось [5, 6] в среде  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HBr}$  при их концентрации не выше 4 М. Установлено, что  $\text{Te (IV)}$  в растворе  $\text{HBr}$  образует анион  $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ , а в системах  $\text{LiBr} - \text{Te (IV)} - \text{H}_2\text{O} (\text{HClO}_4)$  и  $\text{NaBr} - \text{Te (V)} - \text{H}_2\text{O} (\text{HClO}_4)$  — комплексный катион  $[\text{TeBr}_3]^+$ .

Нами замечено, что на образование комплекса влияет не только концентрация  $\text{Br}^-$ , но, в равной степени, и концентрация кислоты, причем в условиях высокой кислотности раствора (7 М по  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) получается очень устойчивый комплекс преимущественно  $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ .

В связи с этим представляло интерес изучить процесс комплексообразования в системе  $\text{Te (IV)} - \text{Br}^- - \text{H}^+$  при высокой кислотности раствора. Исследование проводилось как в видимой (440 нм), так и ультрафиолетовой (320 нм) областях спектра.

**Экспериментальная часть.** Для создания оптимальной кислотности раствора использовали х. ч.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Исходный раствор  $\text{Te (IV)}$  готовили из металлического теллура (99,98%  $\text{Te}$ ) по известному методу [7]; более разбавленные растворы — путем выпаривания исходного раствора и растворения чуть влажного остатка в соответствующей кислоте нужной концентрации. Содержание теллура в исходном растворе контролировали иодометрическим методом [8]. Бромид натрия перекристаллизовывали из абсолютного метилового спирта [9]. Оптические плотности растворов измеряли на спектрофотометрах СФ-4 и СФ-5 в кювете  $l=1$  см. Растворы сравнения во всех случаях содержали те же компоненты и в том же количестве, что и измеряемый, за исключением  $\text{Te (IV)}$ .

**Обсуждение результатов.** Спектры поглощения бромидного комплекса теллура при оптимальной кислотности относительно  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а также растворов  $\text{Te (IV)}$  и  $\text{NaBr}$  в указанных кислотах представлены на рис. 1. Кривые светопоглощения системы  $\text{Te (IV)} - \text{Br}^- - \text{H}^+$  имеют два максимума — при 320 и 440 нм. Максимумы поглощения растворов  $\text{NaBr}$  и  $\text{Te (IV)}$  находятся в более коротковолновой области.

Средние молярные коэффициенты поглощения бромидного комплекса теллура, определенные из кривых насыщения (рис. 2), равны 16 000 (для 320 нм) и 3015 (для 440 нм).

Кривые зависимости оптической плотности бромидного комплекса теллура от кислотности водного раствора представлены на рис. 3. При одной и той же концентрации  $\text{Te (IV)}$  и одинаковой концентрации  $\text{NaBr}$



во всех случаях максимальная оптическая плотность растворов достигается в условиях одной и той же молярности  $H_2SO_4$  и  $HClO_4$ , причем для  $H_2SO_4$  оптическая плотность остается неизменной вплоть до 11 M,

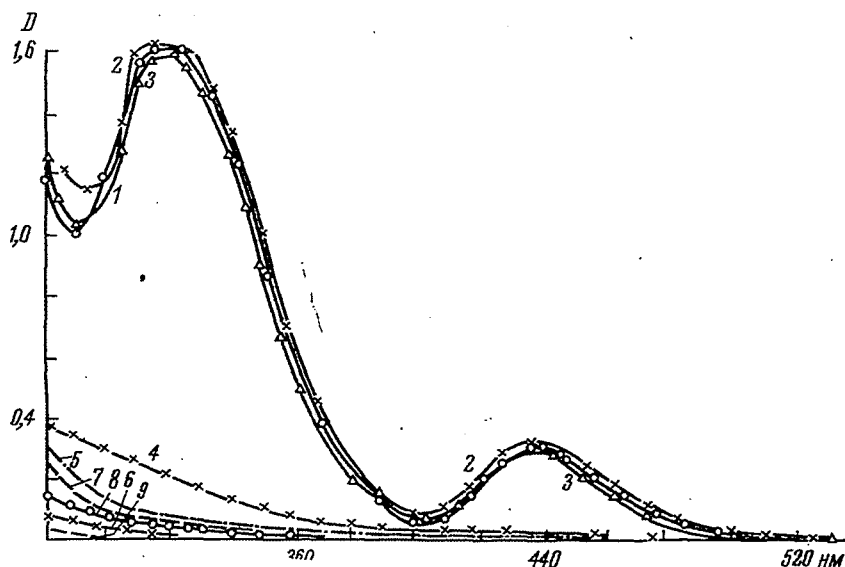


Рис. 1. Светопоглощение растворов бромидного комплекса Te (1, 2, 3), NaBr (4, 5, 6) и Te (IV) (7, 8, 9) в различных кислотах  
1, 6, 9 — в  $H_2SO_4$  (7 M); 2, 4, 8 — в  $HClO_4$  (7,5 M); 3, 5, 7 — в  $H_3PO_4$  (12,5 M).  
 $i \cdot 10^{-4}$  M Te;  $l=1$  см;  $5 \cdot 10^{-2}$  M Br<sup>-</sup>

после чего начинается выделение брома и оптическая плотность уменьшается; в растворе  $HClO_4$  бромид окисляется значительно раньше. В среде  $H_3PO_4$  такая же оптическая плотность наблюдается при большей кислотности раствора (12—13 M). Следовательно, природа кислоты

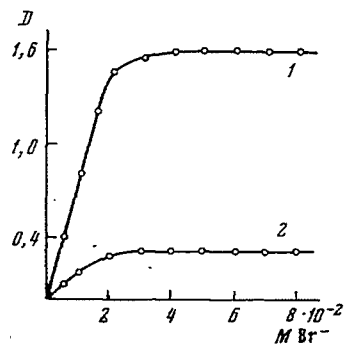


Рис. 2. Изменение светопоглощения растворов бромидного комплекса в зависимости от концентрации NaBr

1 — 320 нм; 2 — 440 нм.  $i \cdot 10^{-4}$  M Te; 7 M  $H_2SO_4$

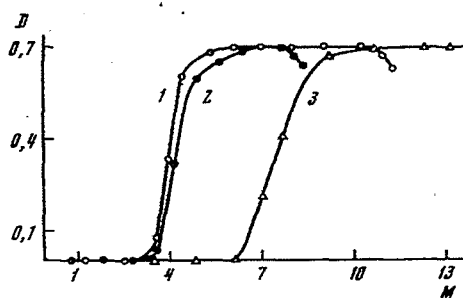


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов бромидного комплекса Te от кислотности

1 —  $H_2SO_4$ ; 2 —  $HClO_4$ ; 3 —  $H_3PO_4$ .  $3,45 \cdot 10^{-5}$  M Te;  $5 \cdot 10^{-2}$  M Br<sup>-</sup>

практически не влияет на характер и концентрацию частиц, обуславливающих светопоглощение.

Влияние концентрации кислоты на комплексообразование показано на рис. 4. До 3 M концентрации  $H_2SO_4$  комплекс вообще не образуется. До 6 M происходит увеличение оптической плотности вследствие образования комплекса, после чего оптическая плотность остается неизменной.

Для растворов бромидного комплекса Te(IV) соблюдается закон Бера в интервале концентраций 1—75 мкг/мл. Растворы устойчивы длительное время (24 ч и более).

Из рассмотрения кривых насыщения и светопоглощения, а также вследствие совпадения оптической плотности растворов системы Te(IV)—Br—H<sup>+</sup> при использовании различных кислот следует, что высокая кислотность раствора и избыток NaBr создают условия для образования комплекса преимущественно одного состава. Молярное отношение компонентов при образовании комплекса устанавливали методом изомолярных серий и методом прямой линии Асмуса [10].

В первом случае готовили две серии растворов с концентрацией  $5 \cdot 10^{-3}$  и  $6 \cdot 10^{-3}$  M Te(IV). Для это-

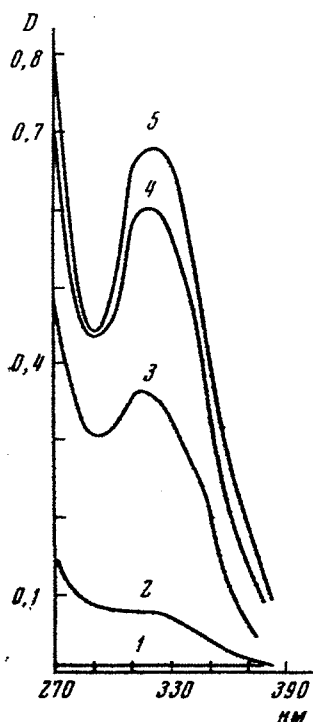


Рис. 4. Влияние концентрации  $H_2SO_4$  на комплексобразование Te(IV)—Br—H<sup>+</sup>.  $H_2SO_4$ , M: 1—от 1—3; 2—3,6; 3—4; 4—4,5—5,5; 5—от 6—10

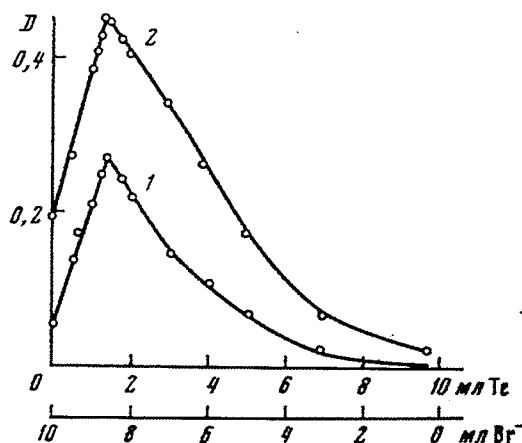


Рис. 5. Кривые изомолярных серий  
1— $C_{Te} = C_{Br} = 5 \cdot 10^{-3}$  M; 2— $C_{Te} = C_{Br} = 6 \cdot 10^{-3}$  M. 320 нм; l—1 см

го определенный объем исходного раствора теллура 1 N по HCl выпаривали почти досуха для удаления хлор-иона. К остатку после охлаждения добавляли 1 M  $H_2SO_4$ , раствор переносили в мерную колбу, разбавляя его до метки той же кислотой. Для приготовления раствора сравнения выпаривали такой же объем 1 N HCl, далее поступали аналогично. Концентрацию раствора теллура контролировали бихроматометрическим методом [11]. Бромид натрия с концентрацией  $5 \cdot 10^{-3}$  и  $6 \cdot 10^{-3}$  M готовили из 1 M раствора, разбавляя его  $H_2SO_4$  до кислотности 7 M по  $H_2SO_4$ .

При измерении оптических плотностей сразу, через 15 мин и через 60 мин после сливания растворов, наблюдались нестабильные результаты, что указывает на ступенчатое комплексобразование. Устойчивые результаты измерений оптической плотности растворов, которые наблюдались через 2 ч после их сливания, представлены на рис. 5. Отношение Te:Br при этом соответствует значению 1:6.

По методу Асмуса можно найти состав комплекса  $AB_n$  в условиях, когда исходные концентрации применяемых реагентов определены неточно. К 1 мл раствора теллура с концентрацией  $3,45 \cdot 10^{-3}$  M добавляли переменные объемы в 0,1 M раствора бромид натрия и серной кислоты до 10 мл, чтобы конечная кислотность была 7 M. Оптическую плотность

измеряли относительно раствора холостой пробы и для различных  $n$  строили зависимость в координатах  $1/v^n - 1/m_D$  [12]. Данные для рис. 6 приведены в таблице. Прямолинейная зависимость получена для  $n=6$ .

Состав бромидного комплекса Te (IV) по методу Асмуса

$v, \text{мл}$	$m_D$	$1/m_D$	$1/v^n$					
			$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$
0,90	0,085	11,70	1,11	1,20	1,37	1,52	1,69	1,88
0,95	0,104	9,60	1,05	1,11	1,16	1,23	1,29	1,36
1,00	0,120	8,30	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1,10	0,150	6,60	0,90	0,80	0,75	0,69	0,62	0,56
1,25	0,180	5,50	0,80	0,64	0,51	0,41	0,33	0,26
1,30	0,190	5,26	0,77	0,60	0,45	0,35	0,27	0,21
1,40	0,202	4,95	0,71	0,51	0,37	0,25	0,19	0,13
1,50	0,220	4,50	0,66	0,44	0,30	0,20	0,13	0,01

Условная константа нестойкости бромидного комплекса теллура, рассчитанная по методу Адамовича [13], оказалась равной  $(1,38 \pm 1,68) \cdot 10^{-11}$ . С ростом концентрации кислоты в растворе устойчивость комплекса возрастает.

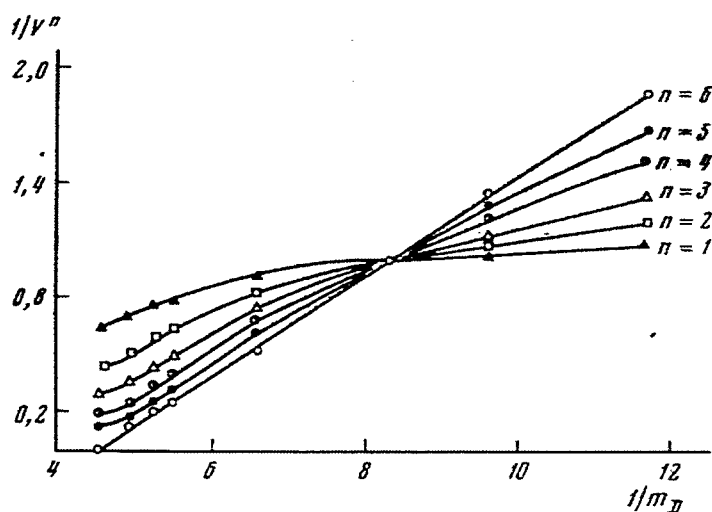


Рис. 6. Зависимость  $1/v^n$  от  $1/m_D$  для бромидного комплекса Te (IV)

Поскольку  $K_n$  комплекса определялась при совершенно иных условиях, чем это было сделано в работе [5], сравнивать полученные результаты очень трудно. Однако из формулы расчета условной

$$K_n = \frac{(C_{\text{Te}} - C_n)(C_{\text{Br}} - 6C_n)^6}{C_n}$$

для бромидного комплекса теллура следует, что эта величина в основном определяется общей концентрацией NaBr, а последняя, в свою очередь, в значительной степени зависит от кислотности раствора.

Действительно, расчет, проведенный аналогично для бромидного комплекса Te(IV), полученного в условиях 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, дал величину условной  $K_n = (2,04 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$ , что согласуется с литературными данными для 4 M HClO<sub>4</sub> [5].

## ВЫВОДЫ

Теллур (IV) при взаимодействии с  $\text{Br}^-$  в сильноокислой среде образует окрашенный комплекс. Кривые светопоглощения комплекса в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  практически полностью совпадают. Молярные коэффициенты погашения, определенные в среде 7 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,05 M NaBr, для 320 и 440 нм соответственно равны 16 000 и 3015.

Высокая кислотность раствора и избыток  $\text{Br}^-$  создают условия для образования устойчивого комплекса преимущественно одного состава  $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ . Молярное отношение компонентов 1 : 6. Условная  $K_{\text{н}}$  комплекса равна  $(1,38 \pm 1,68) \cdot 10^{-11}$ .

## Литература

1. Г. Г. Шитарева. Заводская лаборатория, 27, 1196 (1961).
2. В. И. Мурашова, С. Г. Сушкова, Л. И. Бакунина. Там же, 33, 280 (1967).
3. А. И. Иванкова, И. А. Блюм. Там же, 27, 371 (1961).
4. А. И. Бусев, Н. Л. Бабенко. Ж. аналит. химии, 18, 972 (1963).
5. Б. Д. Степин, Г. М. Серебряникова. Ж. неорганической химии, 11, 1807 (1966).
6. Г. Г. Шитарева, В. А. Назаренко. Там же, 12, 999 (1967).
7. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. М., Изд-во иностранной литературы, 1963, стр. 368.
8. В. И. Мурашова. В сб.: «Методы анализа черных и цветных металлов». М., Металлургия, 1963, стр. 112.
9. Ю. В. Карякина, И. И. Ангелов. Чистые химические реактивы. М., Госхимиздат, 1955, стр. 367.
10. E. Asmus. Z. analyt. Chem., 178, 104 (1960).
11. F. H. Kruse, R. W. Sanftner, L. F. Suttle. Analyt. Chem., 25, 500 (1953).
12. А. И. Бусев, З. П. Карякина. Ж. аналит. химии, 22, 1350 (1967).
13. Л. П. Адамович. Ж. неорганической химии, 5, 782 (1960).

Получена в редакцию  
7.X.1968

## A SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE INTERACTION OF TELLURIUM (IV) WITH $\text{Br}^-$ IONS IN STRONGLY ACID SOLUTIONS

L. I. BAKUNINA and V. I. MURASHOVA

Ural Polytechnical Institute, Sverdlovsk

A coloured complex is formed on the interaction of tellurium (IV) with sodium bromide in a strongly acid medium. The absorption curves of the complex in sulphuric, perchloric and phosphoric acid solutions practically merge. The molar extinction coefficients found in 7 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and 0.05 M NaBr at 320 and 440 nm are respectively 16.000 and 3015.

The high acidity of the solution and the sodium bromide excess promote the formation of the stable complex of the composition of  $[\text{TeBr}_6]^{2-}$  at a molar ratio of 1 : 6. The conditional instability constant of the complex is  $(1.38 \pm 1.68) \cdot 10^{-11}$ .