

**REAKCE SLOUČENIN TELLURU S THIOMOČOVINOU (I)  
KOLORIMETRICKÉ STANOVENÍ SLOUČENIN  
TELLURIČITÝCH**

A. JÍLEK, J. VŘEŠTÁL

*Vojenská technická akademie v Brně*

PŘIŠLO DO REDAKCIE 26. VIII. 1952

Dosud popsaná kolorimetrická stanovení sloučenin telluru jsou založena většinou na stanovení jemně rozptýleného elementárního telluru, jak se vyloučí ve velmi zředěných roztocích z kyselého prostředí kyseliny chlorovodíkové chloridem cínatým [1—5] nebo fosforanem [6, 7]. Redukce chloridem cínatým umožňuje stanovit přímo tellur ve sloučeninách telluričitých, po zavaření i ve sloučeninách tellurových, které se nejprve redukuje na telluričité. Redukční stanovení jsou velmi citlivá i při malém obsahu telluru v roztoku; jsou však současně velmi citlivá na podmínky při srážení, do jaké míry a jak rychle totiž koaguluje za daných podmínek koloidní roztok elementárního telluru, čímž se stěžuje je jeho kolorimetrické stanovení. Tuto nevýhodu nemá způsob, založený na kolorimetrii hnědého zbarvení, které vzniká v prostředí kyseliny solné působením velkého nadbytku jodidu draselného na sloučeniny telluričité [8]. I tento způsob je velmi citlivý, avšak je nutno zbarvení porovnat se slepým pokusem. Zbarvení slepého pokusu, jež je nutno odečíst, je odvislé od čistoty chemikálií a množství kyslíku ve vodě; je jednak dosti značné i proměnlivé a jeho intensita časem roste. Podobně roste s časem i světelná absorpce působením vzdušného kyslíku při vlastním stanovení, neboť se jím uvolňuje z KI v kyselém prostředí jod. Použili jsme proto ke stanovení sloučenin telluričitých žlutého zbarvení, které vzniká v kyselém prostředí působením thiomočoviny. Tato reakce jako kvalitativní důkaz telluru byla popsána Falcioiou [9] a hodláme se k jejímu propracování pro kvalitativní účely ještě vrátit v další části práce. Působením thiomočoviny vzniká totiž při malých koncentracích telluru žluté zbarvení, při větší koncentraci v prostředí běžných kyselin také žlutá krystalická ssedlina, která by znemožňovala použití reakce pro kolorimetrické účely. Dále bylo již v předběžných zkouškách shledáno, že průběh reakce závisí na povaze přítomné kyseliny, na pH roztoku, teplotě a množství přidané thiomočoviny, a že z telluričitých roztoků, obsahujících běžné kyseliny, vylučuje se snadno krystalický žlutý komplex. Proto bylo použito kyseliny chloristé, z její-

hož prostředí komplex jen velmi obtížně vykryštaluje. Další výhodou kyseliny chloristé je, že tvoří s většinou kationtů snadno rozpustné soli a je při tom celkem stálá v redukčním i oxydačním prostředí.

### Pokusná část

Používaný roztok telluričitanu sodného byl připraven takto: tellur byl oxydován kyselinou dusičnou na kyselinu telluričitou. Nadbytek kyseliny dusičné byl odpařen na vodní lázni, odparek rozmísen vodou, nerozpustný zbytek odfiltrován, promyt destilovanou vodou a vysušen při 110 °C; potom byl rozpuštěn v minimálním množství roztoku NaOH a roztok doplněn destilovanou vodou v odměrce tak, aby 1 cm<sup>3</sup> odpovídal 1 mg, případně 10 mg telluru. Obsah Te-<sup>IV</sup> byl kontrolován manganistanem v kyselém prostředí podle B. Brau n e r a [10]. Prodejní konc. kyselina chloristá byla zředěna na 4n roztok; thiomočoviny bylo použito jako filtrovaného 10% roztoku. Světelná absorpce byla měřena L a n g o v ý m fotokolorimetrem většinou s temněmodrým filtrem.

### Vliv kyselosti

V přítomnosti nadbytku thiomočoviny zůstává roztok telluričitanu za chladu bezbarvý. Okyselováním kyselinou chloristou srazí se kyselina telluričitá, která se při pH = 3,5 opět rozpouští. Roztok při tom pomalu žlutne a intensita žlutého zbarvení se pozvolna prohlubuje. Při pH = 1,5 se vyvíjí žluté zbarvení podstatně rychleji a v případě, že je roztok 0,1n až 2n — počítáno na nadbytečnou kyselinu chloristou — získá se téměř okamžitě maximální intensita zbarvení.

### Vliv koncentrace přidané thiomočoviny

Při dostatečné kyselosti prostředí je pro vývin žlutého zbarvení směrodatné množství přidané thiomočoviny. Minimální množství, potřebné k tomu, aby vzniklo stálé maximální zbarvení, záleží jednak na množství přítomné sloučeniny telluričité, jednak na objemu roztoku, tedy na koncentraci nadbytečné thiomočoviny v roztoku. Při pokusech s asi 1 g telluru jako telluričitan sodný v objemu 100 cm<sup>3</sup> a v prostředí asi 0,5 n kyseliny chloristé redukuje se pomalu část roztoku telluričitanu na tellur, připadá-li na mól Te 3,5 mólu thiomočoviny. Molární poměr 1 : 8 však úplně postačí, aby žluté zbarvení zůstalo stálé a aby se tellur za chladu vůbec nevylučoval. V roztocích, obsahujících 0,05 g Te ve 100 cm<sup>3</sup>, nestačí však ani molární poměr 1 : 34 k udržení telluru v komplexním roztoku a při obsahu 0,005 g Te ani poměr 1 : 90. Koncentrace thiomočoviny nesmí totiž klesnout pod určité minimum, které pro roztok do obsahu 50 mg Te v objemu 100 cm<sup>3</sup> je 1,0 g thiomočoviny a pro 10 mg Te v objemu 100 cm<sup>3</sup> 0,5 g thiomočoviny. V dalším byl ještě sledován vliv velkého nadbytku thiomočoviny. Absorpce světla se nemění zvýšenou koncentrací thiomočoviny v kolorimetřovaném roztoku prakticky ani tehdy, obsahuje-li roztok 7,5 % thiomo-

čoviny. Výhoda větší koncentrace přidané thiomochoviny spočívá v tom, že zbarvení při postačující kyselosti se vyvíjí rychle a úplně. U pokusů s 10 mg Te/100 cm<sup>3</sup> v prostředí 0,2 n kyseliny chloristé a s přidavkem 0,5 g thiomochoviny je počáteční naměřená absorpce 11,5 %, po jedné minutě 15 %, po 3 minutách 18 %, po 5 minutách 18,6 % a po 8 minutách 19 %. Dále se v mezích pozorovacích chyb absorpce již nemění. Po jedné hodině počne se zpravidla z roztoku vylučovati jemný zákal elementární síry; tím také stoupá absorpce světla. Odstraní-li se tento zákal odstředěním nebo nechá-li se usadit, je potom absorpce shodná s původní a to i po několik dní. Pokus s 10 mg Te v prostředí 1,5 n kyseliny chloristé a 2,5 g thiomochoviny v objemu 100 cm<sup>3</sup> dával stejnou absorpci po čtyřech, deseti i po čtrnácti dnech, když byl ovšem roztok vždy zbaven dekantací na stěně lpící síry. Pokusy zameziti vylučování síry použitím vyvařených roztoků činidel a zabránit tak přístupu vzduchu nevedly k podstatnému zlepšení. Stejně stálé bylo i zbarvení obdobně získaných roztoků v prostředí 0,04 n, 0,25 n a 1 n kyseliny chloristé. Proto jako bezpečně postačující množství thiomochoviny doporučujeme pro obsah do 50 mg Te v objemu 100 cm<sup>3</sup> 1 až 2,5 g thiomochoviny, případně 10 až 25 cm<sup>3</sup> 10 % roztoku pro konečný objem 100 cm<sup>3</sup>. Zbarvení za přídavku 5 až 25 cm<sup>3</sup> 4 n roztoku kyseliny chloristé vyvine se prakticky okamžitě a je dostatečně dlouho stálé.

### *Vliv teploty na průběh reakce*

Reakce probíhá hladce za laboratorní teploty 15 až 25 °C. Pokusy s 20 mg Te a 1 až 5 g thiomochoviny ve 100 cm<sup>3</sup> prokázaly, že v prostředí 0,08 až 0,4 n roztoku kyseliny chloristé nenastává při teplotě 34 °C žádná změna. Při teplotě 45 °C, menší kyselosti a pěti procentech thiomochoviny v roztoku počne se vylučovati zákal koloidní síry. U ostatních kombinací počíná se zákal objevovati až při teplotě 55 °C. Při 65 °C a koncentraci 1 % thiomochoviny se začíná vylučovati tellur ve slabě kyselém roztoku. Dalším zvyšováním teploty vzniká zelený a později šedý zákal s výjimkou případu, kde bylo použito 0,4 n roztoku kyseliny chloristé a 5 % thiomochoviny; tento roztok lze zahřívát na vroucí vodní lázni a dokonce i povařiti bez patrné redukce na tellur. Po pěti minutách varu však vzniká i v tomto případě zelená šednoucí sraženina. Lze tedy pokládati reakci telluričitých sloučenin s thiomochovinou v prostředí, oksyleném kyselinou chloristou, za dostatečně necitlivou vůči teplotě v dosti širokém rozmezí.

### *Volba filtru pro kolorimetrii*

Žluté zbarvení komplexního telluričitého roztoku, které při větší koncentraci dostává oranžový odstín, působí absorpci v modré a zelené části spektra. Zřetelná absorpce nastává u koncentrovanějších roztoků (50 mg Te/100 ml) od 500 milimikronů, u zředěných (10 mg Te/100 ml) od 470 milimikronů směrem ke kratším délkám vlny. Proto je dobře kolorimetrovati s použitím modrého filtru, který má propustnost v uve-

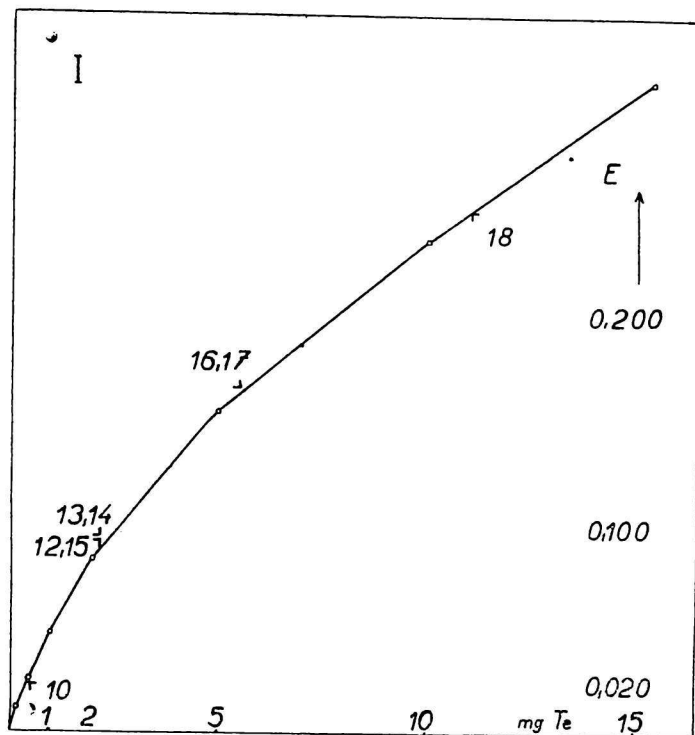
deném rozsahu. Ke kolorimetru Langovu byl použit filtr tmavě modrý, propouštějící převážně v modré oblasti spektra až přibližně po vlnovou délku 600 milimikronů. Ostatní filtry, které byly k dispozici, měly propustnost lišící se ještě více od absorpčního spektra telluričitého komplexu. Tomu odpovídají též absorpce stanovené za použití různých filtrů u roztoku telluričitého komplexu. V *tab. 1* jsou uvedeny hodnoty

absorpce a extinkce  $E \doteq \log \frac{I_0}{I}$  pro týž roztok a stejnou kyvetu.

*Tab. 1*

| filtr        | absorpce % | E     | filtr     | absorpce % | E     |
|--------------|------------|-------|-----------|------------|-------|
| tmavě modrý  | 64         | 0,444 | žlutý     | 6,0        | 0,027 |
| světle modrý | 32         | 0,168 | červený   | 0,0        | 0,000 |
| zelený       | 11,5       | 0,053 | šedozeleň | 14,5       | 0,068 |
| bez filtru   | 10,3       | 0,047 |           |            |       |

Extinkce E, směrodatná pro výpočet koncentrace, zvětší se použitím temně modrého filtru-přibližně 10-krát. S tím, že propustnost použitého filtru se nekryje s absorpčním spektrem žlutého komplexního roztoku, souvisí také omezený souhlas a shoda extinkční křivky se zákonem Lambert-Beerovým. Jak je patrné z *grafu 1*, dá se vztah o pří-



mé úměrnosti extinkce a koncentrace použit jen při malých rozdílech koncentrace telluru v roztoku.

Vzhledem k popsaným skutečnostem doporučujeme ku kolorimetrickému stanovení sloučenin telluričitých za použití fotokolorimetru Langova tento postup:

Roztok telluričitanu se neutralisuje 4 n kyselinou chloristou, až se vyloučí kyselina telluričitá (stačí často 1 kapka) a potom se přidá pro původní objem 10 cm<sup>3</sup> ještě 3 až 5 cm<sup>3</sup> další 4 n roztoku kyseliny chlòristé. K tomuto roztoku se dále přidají 2 až 5 cm<sup>3</sup> 10% roztoku thiomochoviny. Roztok se doplní na objem 20 cm<sup>3</sup>; pro jiný objem kolorimetrické kyvety je třeba voliti obdobné poměry. Kolorimetruje se za použití temně modrého filtru buď ihned nebo během jedné hodiny, aby nevznikl zákal elementární síry. Vyloučil-li se však před měřením během delšího stání zákal, je třeba jej odstranit odstředěním (prochází snadno filtrem) nebo vyčkat s kolorimetrováním, až se zákal sbalí a roztok je možno dekantovati. Výsledek se porovná s grafem, získaným za stejných podmínek se standartním roztokem. Výsledky, nalezené popsaným způsobem, jsou uvedeny v *tab. 2* a hodnoty z této tabulky jsou užity v *grafu 1*.

*Tab. 2*

| číslo | Te mg | normalita<br>HClO <sub>4</sub> | koncentrace<br>thiomochoviny | absorpce | extinkce objem<br>20 cm <sup>3</sup> |
|-------|-------|--------------------------------|------------------------------|----------|--------------------------------------|
| 1.    | 0,2   | 1 n                            | 1%                           | 2,4      | 0,011                                |
| 2.    | 0,5   | 1 n                            | 1%                           | 5,6      | 0,025                                |
| 3.    | 1,0   | 1 n                            | 1%                           | 10,2     | 0,047                                |
| 4.    | 2,0   | 1 n                            | 1%                           | 17,0     | 0,081                                |
| 5.    | 5,0   | 1 n                            | 1%                           | 29,5     | 0,152                                |
| 6.    | 10,1  | 1 n                            | 1%                           | 41,5     | 0,233                                |
| 7.    | 15,4  | 1 n                            | 1%                           | 51,0     | 0,310                                |
| 8.    | 0,5   | 1,5 n                          | 1,25%                        | 5,7      | 0,025                                |
| 9.    | 0,5   | 1 n                            | 2,5 %                        | 5,6      | 0,025                                |
| 10.   | 0,5   | 0,2 n                          | 0,5 %                        | 5,0      | 0,022                                |
| 11.   | 1,1   | 1,5 n                          | 1,25%                        | 11,1     | 0,051                                |
| 12.   | 2,2   | 1 n                            | 2,5 %                        | 18,8     | 0,090                                |
| 13.   | 2,2   | 0,2 n                          | 0,5 %                        | 19,0     | 0,092                                |
| 14.   | 2,2   | 0,5 n                          | 2,5 %                        | 19,0     | 0,092                                |
| 15.   | 2,2   | 0,5 n                          | 7,5 %                        | 18,5     | 0,089                                |
| 16.   | 5,5   | 1 n                            | 2,5 %                        | 31,4     | 0,164                                |
| 17.   | 5,5   | 1,5 n                          | 1,25%                        | 31,5     | 0,164                                |
| 18.   | 11,0  | 1,5 n                          | 1,25%                        | 43,5     | 0,248                                |

V *grafu 1* jsou hodnoty z *tab. 2* pro čísla 1—7 spojeny křivkou, s níž splývají prakticky i hodnoty pro poř. čísla 8, 9, 11. Hodnoty pro ostatní poř. čísla jsou naneseny v *grafu* jako samostatné body.

Při použití vizuálního kolorimetru s ponornými válečky připraví se roztok ke kolorimetrii obdobně a porovnává se se standardem zvoleným tak, aby jeho koncentrace byla dosti blízká koncentraci vzorku. Použije-li se zkumavkového nebo válečkového kolorimetru, je vhodné použití při ředění místo destilované vody roztok, obsahující na objem 100 cm<sup>3</sup>

5 cm<sup>3</sup> 10% roztoku thiomochoviny a 5 cm<sup>3</sup> 4 n roztoku kyseliny chloristé. Ve zkumavkovém kolorimetru je možno rozeznati zbarvení ještě v přítomnosti 0,05 mg telluru nebo je-li koncentrace telluru 2,5 mg Te v litru zkoumaného roztoku. Citlivost reakce je v běžných koncentracích asi 1/30 redukčních metod nebo metody jodidové; dává však velmi dobře reprodukovatelné výsledky, nepoměrně méně závislé na podrobnostech pracovního postupu a na pracovních podmínkách.

### Souhrn

V této práci je využito intensivně žlutého zbarvení komplexní sloučeniny, vznikajícího působením thiomochoviny na telluričitan v prostředí kyseliny chloristé, ku kolorimetrickému stanovení čtyřmocného telluru. K vyšetření nejvhodnějších podmínek pro kolorimetrické stanovení telluru byl sledován u naznačené barevné reakce vliv kyselosti, koncentrace thiomochoviny a teploty; ze zjištěného absorpčního spektra žlutě zbarveného komplexu byl vyšetřen vhodný barevný filtr, užitý při kolorimetrickém stanovení. Vyšetřené nejpriznivější podmínky pro kolorimetrické stanovení telluru na podkladě zmíněného žlutého zbarvení komplexu jsou: pracovat v prostředí 0,2 až 2 n roztoku kyseliny chloristé za přítomnosti půl až pěti procent thiomochoviny a použít temně modře zbarveného filtru. Při práci s vizuálními kolorimetry je mezní zředění 2,5 mg telluru v litru. Užije-li se L a n g o v a kolorimetru, doporučuje se porovnat výsledek se standardním grafem.

Реакции соединений теллура с тиомочевинной (I).  
Колориметрическое определение соединений теллура

А. Илек, И. Вржештя

*Военная техническая академия в Брно*

### В ы в о д ы

В работе для колориметрического определения использована интенсивная желтая окраска комплексного соединения, образующегося действием тиомочевинны на соль теллуристой кислоты в среде хлорной кислоты. Для изучения подходящих условий колориметрического определения теллура исследовалось влияние кислотности, концентрации тиомочевинны и температуры у данной цветной реакции. По спектрам поглощения желтого комплекса мы выбрали подходящий цветный фильтр, которым мы пользовались при колориметрическом определении. Оптимальные условия для колориметрического определения теллура на основании желтой окраски комплекса, следующие; надо работать в среде 0,2-2 н. Раствора хлорной кислоты в присутствии 1/2-5 % тиомочевинны с применением темно синего фильтра. Предель-

ное разведение при применении визуального колориметра - 2,5 и теллура в 1 л. Если применять колориметр Ланге, то, рекомендуется сравнение результата с стандартным графиком.

Получено в редакцию 26 августа 1952 г.

## REAKTION VON TELLURVERBINDUNGEN MIT THIOHARNSTOFF (I) KOLORIMETRISCHE BESTIMMUNG VON TELLURVERBINDUNGEN

A. JILEK, J. VŘESTAL

*Technische Militärakademie in Brno*

### Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde zur kolorimetrischen Bestimmung des vierwertigen Tellurs die intensiv gelbgefärbte Komplexverbindung benutzt, die durch Thioharnstoffwirkung in Perchlorsäurelösung entsteht. Zur Ermittlung der zweckmässigsten Bedingungen für die kolorimetrische Bestimmung von Tellur wurden in der obengenannten färbigen Reaktion der Einfluss des Säuregrades, der Thioharnstoffkonzentration und der Temperatur verfolgt. Aus dem festgestellten Absorptionsspektrum des gelbgefärbten Komplexes wurde der zweckmässige Farbfilter ausgewählt. Als die günstigsten Bedingungen für die kolorimetrische Tellurbestimmung auf Grund des erwähnten gelbgefärbten Komplexes wurden ermittelt: man arbeitet in 0,2 bis 2 n Lösung von Perchlorsäure in Gegenwart von 0,5 bis 5% Thioharnstoff und mit Hilfe des dunkelblauen Filters. Die Grenzverdünnung für das visuelle Kolorimeter ist 2,5 mg Tellur/Liter. Bei der Arbeit mit dem Langschen Fotokolorimeter ist es ratsam die Ergebnisse mit einer graphischen Standarddarstellung zu vergleichen.

*In die Redaktion eingelangt den 26. VIII. 1952*

### LITERATURA

1. Semel V. K., *Zavodskaja laboratorija* 5, 1433 (1936).
2. Crossley P. B., *Analyst* 69, 206 (1944).
3. Šakov A. S., *Zavodskaja laboratorija* II, 893 (1945).
4. De Meio, *Chem. Ztbl.* 120, 627 (1949).
5. Goluhcova E. A., *Zavodskaja laboratorija* 16, 623 (1950).
6. Vignoli L., Ben Khaled A., *Chem. Ztbl.* 110, II, 484 (1939).
7. McKenna F. E., Templeton D. H., *Chem. Abstr.* 1909 (1951).
8. Johnson R., Kwan F., *Chem. Ztbl.* 122, II, 3214 (1951).
9. Falciola P., *Z. anal. Chem.* 75, 410 (1928).
10. Brauner B., *Z. anal. Chem.* 30, 711 (1891).