

REAKCE TELLURU S THIOMOČOVINOU (III)

O VLIVU CIZÍCH IONTŮ NA KOLORIMETRICKÉ STANOVENÍ TELLURU THIOMOČOVINOU

A. JÍLEK, J. VŘEŠTÁL

Vojenská technická akademie v Brně

V předešlém sdělení [1] jsme se zmínili o základních nevýhodách kolorimetrického stanovení telluru, při němž se elementární tellur redukuje chloridem cínatým anebo se využije reakce s jodidem draselným. Použití těchto metod je velmi omezené, poněvadž uvedená činidla poskytují s mnohými ionty sraženinu anebo zbarvení, jež překrývá zbarvení elementárního telluru. V kyselém prostředí se jodidy okysličují mnohými sloučeninami na jod a kromě toho některé ionty vytvářejí zbarvení anebo sraženinu. Naproti tomu v silně redukčním prostředí se hnědé zbarvení v roztocích tellurických vůbec neobjeví. K prvkům, které ruší v obou případech, patří na př. selen, jenž nejčastěji doprovází tellur v surovinách i ve výrobcích.

Aby se dal námi popsán způsob stanovení telluru thiomočovinou použít [1, 2] k analýze nejrozmanitějších nerostů a výrobků, přezkoušeli jsme vliv různých iontů na přesnost a použitelnost metody a propracovali jsme postup pro stanovení telluru v obecném případě.

Ionty, které se mohou vyskytovat v analysované látce, lze zařadit do těchto skupin:

1. Bezbarvé ionty, které nedávají barevnou reakci ani sraženinu za podmínek použitých pro stanovení telluru thiomočovinou.
2. Barevné ionty, které se thiomočovinou v kyselém prostředí odbarví a dále neruší.
3. Barevné ionty, které své zbarvení za použitých podmínek buď nemění, anebo je mění jen málo a svým zbarvením znesnadňují stanovení telluru.
4. Bezbarvé ionty, které dávají sraženinu při používaném postupu.
5. Bezbarvé ionty, které poskytují zbarvené reakční produkty.
6. Prostor silně redukční.
7. Prostor silně oxydační.

V řadě pokusů jsme vycházeli z roztoku, jenž obsahoval 15 mg Te^{IV} ve 100 ml. Nejčastěji jsme přidali dusičnan příslušného kationtu — a pak $\frac{2}{5}$

objemu 20% roztoku thiomocoviny ve 2 *n* kyselině chloristé, takže kolorimetrovaný roztok obsahoval 8% thiomocoviny a 0,8 *n* kyseliny chloristé. Extinkci jsme měřili Langovým fotokolorimetrem s temně modrým filtrem.

1. Bezbarvé ionty, nerušící při stanovení

Zjistili jsme, že kromě iontů sodných a amonných nemají na výsledek analýsy vlivu bezbarvé kationty těchto prvků:

430 mg Ag	80 mg Be
50 mg Mg	80 mg Ca
80 mg Zn	220 mg Cd
2700 mg Ba (tab. 1, č. 1)	100 mg Hg
90 mg Al	120 mg Ce ^{III}
40 mg Sn ^{IV}	120 mg Pb (tab. 1, č. 2)
120 mg Mn ^{II}	

Ba, Al, Sn přidány jako roztoky chloridů, ostatní kationty jako roztoky dusičnanů. Zpravidla vznikla přechodně přidáním roztoku thiomocoviny v kyselině chloristé bílá sraženina, která se však lehce rozpustila v nadbytku činidla. Čirý roztok byl potom proměřen Langovým kolorimetrem s temně modrým filtrem; do 30 minut se extinkce nemění. Odchytky při stanovení telluru v přítomnosti uvedených kationtů se pohybovaly v mezích chyb odečtení galvanoměru.

Při zjišťování vlivu aniontů na kolorimetrické stanovení telluru v kyselém prostředí thiomocovinou jsme se napřed pokusili nahradit kyselinu chloristou jinými kyselinami. Každá kyselina, již lze dosáhnout silně kyselého prostředí, vyvolává s tellurem v přítomnosti thiomocoviny žluté zbarvení. Intensita zbarvení (jak bylo shledáno i u kyseliny chloristé) závisí však na pH tehdy, pokud pH nedosáhne hodnoty asi 1. Při menší kyselosti se zbarvení vyvolává pomalu a nedosáhne maximální hodnoty, jež by odpovídala zbarvení v prostředí kyseliny chloristé o dostatečné kyselosti za jinak stejných podmínek. Nelze proto použít slabších kyselin, kterými by se v přítomnosti menšího množství jejich solí nedosáhlo potřebné hodnoty pH.

Při této řadě pokusů byla zvolena koncentrace telluru 15 mg a thiomocoviny 1 g ve 100 ml kolorimetrovaného roztoku. Roztok telluričitanu byl okyselen zvolenou kyselinou, pak přidána thiomocovina v 10% roztoku a vzniklý žlutě zbarvený roztok byl doplněn destilovanou vodou na zvolený objem.

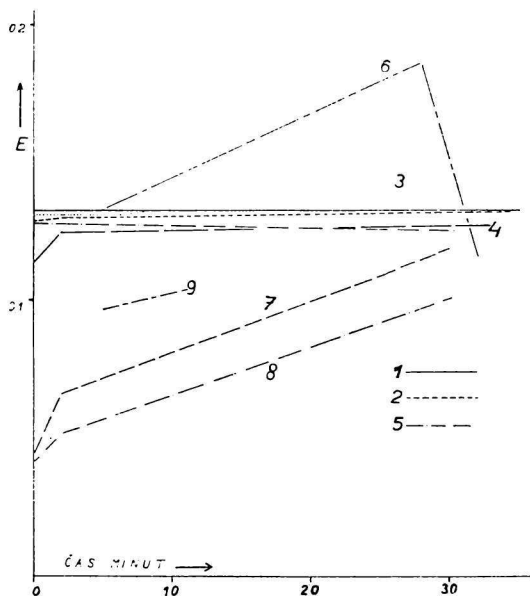
Kyselina octová rozpouští kyselinu telluričitou vyloučenou okyselením jen zvolna a zbarvení se tvoří pomalu. Ani koncentrace 4,5 *n* počítaná na nadbytečnou kyselinu octovou, nevyvolá zdaleka maximální zbarvení.

Kyselina vinná, citronová anebo *fosforečná* v koncentracích mol/2, počítaných na konečný objem kolorimetrované kapaliny. vyvolává zbarvení jen zvolna. Toto zbarvení se v půl hodině stále zvětšuje, nedosáhne však obvyklé hodnoty. Dlouhým stáním se vylučuje síra, nevylučuje se však telluričitý komplex.

Kyselina sírová vyvolává maximální zbarvení velmi rychle, *kyselina šťavelová, dusičná* a *solná* téměř okamžitě, je-li prostředí 0,4 *n* (počítáno na nadbytečnou kyselinu). Z roztoku se začnou vylučovat po ¼—½ hodině žluté krystalky, což se projeví stoupáním extinkce roztoku. Jakmile se narostlé již krystalky usazují, hodnota extinkce klesá. Po usazení zůstaly v roztoku o ob-

jemu 100 ml 4 mg telluru u pokusů s kyselinou sírovou, 5 mg s dusičnou, 3 mg s chlorovodíkovou a 1 mg se šťavelovou.

V prostředí 0,4 *n* kyseliny solné se vyvolá zbarvení sice okamžitě, avšak absorpce je vždy o několik procent nižší než u pokusů s kyselinou chloristou. V absorpčním spektru se nenašel patrný rozdíl mezi spektrem chloridového a chloristanového roztoku telluričitého komplexu s thiomocovinou. Zmenšení intenzity zbarvení může souviset s komplexní povahou chlorovodíkových roztoků telluričitých, v nichž P. Weidenthaler [3] osmotricky dokázal komplexní kyselinu chlorotelluričitou. Časový průběh absorpce roztoků telluričitanu a thiomocoviny, okyselených různými kyselinami je nakreslen na grafu 1.



Graf 1.

- | | |
|--|--------------------------------------|
| 1. 0,4 <i>n</i> — HClO ₄ | 5. 0,4 <i>n</i> — HCl |
| 2. 0,4 <i>n</i> — H ₂ SO ₄ | 6. 0,4 <i>n</i> — kyselina šťavelová |
| 3. 0,4 <i>n</i> — HNO ₃ | 7. 0,5 <i>n</i> — kyselina vinná |
| 4. 0,5 mol — H ₃ PO ₄ | 8. 0,5 <i>n</i> — kyselina citronová |
| | 9. 4,5 <i>n</i> — kyselina octová |

Přidáním kyseliny chloristé lze vylučování žlutých komplexů zabránit anebo je alespoň zpomalit. Bylo-li 38 mg Te^{IV} a 2 g thiomocoviny ve 100 ml roztoku a byl-li roztok okyselen kyselinou sírovou, dusičnou anebo solnou (tab. 1, č. 3), takže byl asi 0,8 *n* vzhledem k volné kyselině (anebo 0,4 *n* vzhledem ke kyselině šťavelové), začal se roztok v několika minutách kalit vylouče-

ným komplexem. U srovnávacích pokusů byla volena stejná koncentrace všech složek, kromě toho však ještě byla přidána kyselina chloristá, aby roztok byl 0,8 *n* vzhledem ke kyselině chloristé, kromě obsahu původní kyseliny. V přítomnosti kyseliny chloristé se vylučování několikanásobně oddálí, na př. u pokusů s kyselinou sírovou z 5 minut na 1 hodinu. Doporučuje se proto přidávat kyselinu chloristou i tehdy, kdy již přítomná kyselina by sama stačila vyvolat žádané zbarvení.

V prostředí 0,8 *n* HClO₄ se vyvolá normální extinkce okamžitě i tehdy, když roztok obsahuje 0,4 mol kyselinu *vinnou*, *citronovou* anebo *fosforečnou*. Přesnosti stanovení nevadí ani přítomnost 0,4 g *kyanidu sodného*, 2 g *dušičnanu sodného*, 4 g *síranu sodného* (tab. 1, č. 4), 0,4 g *fluoridu sodného* (tab. 1, č. 5), 1 g *chloridu amonného*, 0,35 g *chloridu sodného*, nebo 1 g *bromidu sodného* (tab. 1, č. 6), v konečném objemu 100 ml. Malé zvýšení extinkce o 1,4% při přidání 1 g *thiokyanatanu amonného* odpovídalo vlastní extinkci této látky.

Tabulka 1

číslo	vzato do práce mg		<i>E</i> telluru bez cizích iontů	nalezeno		
	Te ^{IV}	cizích iontů		<i>E</i>	Δ <i>E</i>	Δ <i>E</i> %
1	15	Ba 2720	0,155	0,156	0,001	+0,6
2	15	Pb 120	0,155	0,155	0,000	0,0
3	38	HCl 2900	0,254	0,240	−0,004	−5,8
4	38	Na ₂ SO ₄ 4000	0,254	0,253	−0,001	−0,4
5	38	NaF 400	0,254	0,254	0,100	0,0
6	38	NaBr 1000	0,254	0,252	−0,002	−0,8
7	15	Cu 130	0,155	0,155	0,000	0,0
8	19	Pt 11	0,180	0,184	0,004	+2,2
9	38	W 80*	0,254	0,248	−0,006	−2,4
10	38	W 80**	0,254	0,254	0,000	0,0

* Bez přidání kyseliny fosforečné, sraženina kyseliny wolframové odfiltrována.

** Přidáno 10 ml mol kyseliny fosforečné; potom kyselina wolframová se nesráží.

2. Zbarvené ionty, které neruší stanovení telluru

Intenzivně žlutě zbarvené roztoky kyseliny *chlorozlatité* nebo intenzivně modře zbarvené roztoky solí *měďnatých* se odbarví přidáním roztoku thiomčoviny v kyselině chloristé; vznikají totiž bezbarvé komplexní ionty zlata a mědi. 80 mg zlata anebo 120 mg mědi ve 100 ml kolorimetrovaného roztoku nemá vlivu na zbarvení telluričitého komplexu, je-li roztok 0,8 *n* kyselý kyselinou chloristou a obsahuje-li 2% thiomčoviny. Červené roztoky *manganistanu* se odbarví v kyselém prostředí lehce thiomčovinou a redukcí vzniklý kation manganatý nemá vlivu na kolorimetrické stanovení Te^{IV}.

3. Ionty, které svým zbarvením ovlivňují stanovení telluru

Většina anorganických barevných roztoků se přidáním thiomocoviny neodbarvuje, mění však intenzitu svého zbarvení nebo i barvu. Barevné ionty zvyšují absorpci roztoku, takže výsledná extinkce je součtem extinkcí složek.

Pokud jsou přísně dodržovány stejné pracovní podmínky a síla vrstvy d a pokud extinkce E roste lineárně s koncentrací c vyjádřenou v mg na 100 ml kolorimetrovaného roztoku, platí Lambert-Beerův zákon ve formě:

$$E = K \cdot c. \quad (1)$$

Vliv cizího zbarveného iontu za stejných podmínek můžeme vyjádřit hodnotou konstanty K_1 a koncentrace c_1 , platí pak:

$$E = K \cdot c + K_1 \cdot c_1. \quad (2)$$

Když zvolíme konstantu úměrnosti K při stanovení telluru thiomocovinou za rovnu 1, můžeme vliv cizího zbarveného iontu za stejných podmínek vyjádřit hodnotou K_1 — zlomkem, který udává poměr extinkcí telluričitého komplexu a barevného iontu pro stejnou koncentraci c mg pro 100 ml. V grafickém znázornění závislosti koncentrace na extinkci je směrnice přímkou konstanta K . Zbarvení iontů se projevuje různým sklonem přímkou.

Roztoky *uranylových* solí v kyselém prostředí nemění své zbarvení přidáním thiomocoviny. Konstanta úměrnosti K_1 (rovnice 2) je rovna přibližně $1/_{100} K$. Pokud připustíme maximální relativní odchylku 3% způsobenou zbarvením uranylového iontu, může na 100 váhových dílů telluru připadat nejvýše 300 váhových dílů uranu.

Žluté roztoky kyseliny *chloroplaticité* se přidáním thiomocoviny znatelně odbarví. Zbývající zbarvení má však na grafu směrnici $12\times$ menší než tellur; relativní chyba 3% se projeví při poměru 100 váhových dílů Te na 36 váhových dílů Pt. Při poměru 1 : 1 lze z grafu závislosti extinkce na koncentraci telluru nalézt předběžnou hodnotu pro obsah telluru, kterou pak opravíme odečtením $1/_{12}$ obsahu platiny stanovené jiným způsobem (tab. 1, č. 8).

Zelené roztoky solí *železnatých* mají jen malou absorpci v modré části spektra. Proto při použití temně modrého filtru v Langově kolorimetru pozměňují výsledek analýsy jen málo, takže asi 450 váhových dílů Fe^{II} nahradí 1 váhový díl telluru. Roztoky solí *železitých* s thiomocovinou v prostředí kyseliny chloristé poskytují přechodně růžový roztok, jehož zbarvení odpovídá velmi malé koncentraci sulfokyanatanu železitého. Toto zbarvení se rychle mění v nazelenalé, neboť se redukuje sůl železitá na železnatou. Pokus o maskování železité soli kyselinou fosforečnou nevedl k úspěchu; roztok 54 mg Fe^{III} ve 100 ml při současném množství 20 mg telluru čtyřmocného měl extinkci dokonce o 10% vyšší, zatím co při kontrolním pokuse se stejnou koncentrací

Fe^{III} a Tl^{IV} bez kyseliny fosforečné nebyla extinkce roztoku železem vůbec ovlivněna. Teprve při váhovém poměru 100 dílů Te na 1400 dílů Fe by se projevil vliv železnatých iontů relativní chybou 3%.

Zelené roztoky *nikelnaté* a růžové roztoky *kobaltnaté* prohlubují po přidání roztoku thiomocoviny v kyselině chloristé své zbarvení. Jako v předešlých případech byla nalezena pro nikl hodnota K_1 rovna přibližně $1/45$ a pro kobalt přibližně $1/9$. Maximální koncentrace těchto kationtů, pokud jimi způsobená chyba nemá přesahovat relativně 3%, jsou dány poměrem 130 váhových dílů niklu nebo 27 váhových dílů kobaltu na 100 váhových dílů telluru.

U zelených roztoků solí *chromitých*, ať již byly v původním roztoku anebo vznikly redukcí chromanů v kyselém prostředí thiomocovinou, je K_1 rovno přibližně 2 a maximální poměr, pokud připustíme relativní chybu 3%, je 100 váhových dílů telluru na 1,5 váhových dílů chromu. Chrom vadí tedy při stanovení již ve velmi malé koncentraci, a proto je třeba tellur oddělit od chromu již před kolorimetrickým stanovením.

Korekční hodnoty pro K_1 a z nich vypočtené a pokusně potvrzené nejvyšší přípustné koncentrace rušících iontů, pokud požadujeme, aby chyba způsobená cizími zbarvenými ionty nepřesahovala 3%, jsou jen přibližné, poněvadž se na Langově kolorimetru neměří v monochromatickém světle a také závislost extinkce na koncentraci je lineární jen v úzkém rozmezí.

4. Ionty, které dávají rušící sraženiny

Kyselinou chloristou se srážejí soli *draselné* jako málo rozpustný chloristan draselný.

Je-li v roztoku dusičnan *rtuťný*, vyloučí se přidáním thiomocoviny v kyselině chloristé černá sraženina. Oxydujeme-li však roztok před přidáním činidla bromovou vodou do bledě žlutého zbarvení roztoku, vzniknou kationty *rtuťnaté*, které při stanovení nevadí.

V prostředí kyseliny chloristé se thiomocovinou sráží jednomocné *thallium*, jehož krystalická sraženina je při koncentraci 30 mg thallia ve 100 ml za tepla dobře rozpustná. Ochlazením se však opět vylučuje. Pokud se tellur napřed odděluje od větších množství rušících prvků tím, že se redukuje chloridem cínatým a jeho sraženina se rozpouští v kyselině chloristé, nasycené bromem, pak chlorid thallný zadržuje poměrně mnoho telluru (tab. 3, č. 5). Je proto lépe vysrážet z původního roztoku ionty draselné přidáním malého množství kyseliny chloristé a současně vysrážet jednomocné thallium a jednomocnou rtuť přidáním kyseliny solné. Společně s chloridem thallným a rtuťným se vyloučí také chlorid stříbrný, jsou-li přítomny Ag ionty. Ionty stříbrné nepůsobí potíží při přímém stanovení telluru. Když se však tellur izoluje chloridem cínatým, pak i chlorid stříbrný zadržuje tellur tak jako chlorid thallný.

Z wolframanu se vylučuje okyselením hutná bílá sraženina kyseliny wolframové, která se thiomocovinou redukuje na modré nerozpustné zplodiny. Ve filtrátu lze přímo stanovit tellur kolorimetricky, avšak výsledky jsou nižší, poněvadž se objemnou ssedinou strhuje tellur. Přidá-li se před okyselením kyselina fosforečná anebo alkalický fosforečnan, zůstává kyselina wolframová v roztoku jako komplexní anion fosfowolframový, a kolorimetrické stanovení telluru thiomocovinou za studena nepůsobí potíží (tab. 1, č. 9, 10).

Seleničitany se redukují v kyselém prostředí thiomocovinou na červený selen a po odfiltrování selenu lze žlutý telluričitý roztok přímo kolorimetrovat. Za studena se vylučuje selen v koloidní formě a snadno prochází filtrem; ve filtrátu se často projevuje Tyndallův zjev a také vyšší hodnoty extinkce. Proto se dojde k přesnějším výsledkům, když se zvýší koncentrace thiomocoviny na 8% a roztok se po přidání thiomocoviny zahřívá 5—10 minut ve vroucí vodě. Selen se sbalí, přejde v černou modifikaci a ve snadno filtrovatelnou formu. Výsledky jsou spolehlivé i tehdy, když jde o stanovení stop telluru v selenu [4], jak ukazuje tab. 2.

Tabulka 2

číslo	vzato do práce mg		<i>E</i> telluru bez selenu	teplota	nalezeno		
	Te	Se			<i>E</i>	ΔE	ΔE %
1	38	40	0,274	20° C	0,271	—0,003	—1,1
2	38	40	0,274	100° C	0,269	—0,005	—1,9
3	38	8	0,274	20° C	0,272	—0,002	—0,7
4	15,2	400	0,159	100° C	0,161	+0,002	+1,2
5	15,2	2000	0,159	20° C	0,104	—0,059	—34,4
6	0,6	2000	0,029	100° C	0,022	—0,007	—24,1
7	0,6	2000	0,029	100° C	0,029	0,000	0,0

Arsenitan anebo arseničnan při popsaném kolorimetrickém stanovení nevadí. Dlouhým stáním kyselého roztoku v přítomnosti thiomocoviny se vylučuje sirič arsenitý, avšak reakce probíhá tak zvolna, že na př. za 15 minut extinkce prakticky nestoupne, když v roztoku bylo vedle 40 mg Te přítomno 120 mg As ve formě arsenitanu anebo arseničnanu sodného. Při příliš velkých koncentracích arsenu je vhodné po přidání 8% thiomocoviny počítané na konečný objem zahřát roztok ve vroucí vodní lázni a odfiltrovat vyloučený sirič arsenitý. Filtrát lze přímo proměřit.

5. Bezbarvé ionty, poskytující zbarvené produkty

Vanadičnany a molybdenany poskytují s thiomocovinou v kyselém prostředí zbarvené redukční zplodiny, sloučeniny vizmutité a antimonité žluté

komplexy, obdobné telluričitému komplexu s thiomochovinou. Rovněž jodidy poskytují žlutohnědě zbarvený roztok.

Vanadičnany se redukují v kyselém prostředí thiomochovinou na modré soli vanadylu. Absorpce těchto modrých roztoků se uplatňuje i v modré oblasti spektra a při použití temně modrého filtru u Langeho kolorimetru mají stejně koncentrované roztoky asi $12 \times$ menší extinkci než příslušné ionty telluričité. Je výhodné, že v červené oblasti spektra neprojevuje tellur žádnou absorpci, kdežto vanad má zde absorpci $6-8 \times$ větší než při použití modrého filtru. Možno tedy kolorimetrovat s použitím červeného filtru samotný vanad a odečítat $\frac{1}{7}$ této extinkce od extinkce nalezené při použití modrého filtru. Rozdíl odpovídá extinkci přítomného telluru. Tohoto způsobu lze bezpečně použít jen tehdy, když je obsah vanadu menší než obsah telluru; je-li větší, vznikají nepravidelnosti.

Molybdenany se redukují v přítomnosti telluričitanů a kyseliny chloristé thiomochovinou na zelený roztok, z něhož se brzy vylučuje modrozelená sraženina. Filtrát absorbuje světlo v červené i modré části spektra. Hodnoty extinkce jsou vyšší než pro stejný obsah telluru a nepravidelně a silně kolísají.

Žluté zbarvení v kyselém prostředí s thiomochovinou poskytuje i vizmut a antimon. Intenzita zbarvení antimonitého komplexu je řádově stejná jako u telluru. U vizmutu je extinkce při stejném obsahu asi $80 \times$ větší než u telluru.

Také větší množství jodidu vadí. 1 g jodidu amonného poskytuje v kyselém prostředí s Te^{IV} hnědě zbarvený roztok [5, 6, 7], který se přidáním thiomochoviny odbarví do žluta. Přece však extinkce zůstává asi o 20% vyšší. Proto v přítomnosti molybdenanu, jodidu a sloučenin vizmutitých nebo antimonitých je nutno nejprve tellur izolovati srážecím způsobem; společně s tellurem mohou se vyloučiti i jiné prvky, jejichž přítomnost nevadí při kolorimetrii telluru.

6. Silná redukovaďla

Silná redukovaďla, jako jsou *siřičitany* a *thiosířany*, vylučují při okyselení elementární tellur. Přidává-li se najednou roztok thiomochoviny v kyselině chloristé, k redukci třeba ani nedojde. Pro jistotu nutno vždy před přidáním thiomochoviny oxydovat takový roztok peroxydem vodíku nebo bromovou vodou do žlutého zbarvení roztoku a nadbytek oxydovaďla vyvařit.

7. Prostředí silně oxydační

Velký nadbytek oxydačního činidla překáží tím, že rozruší thiomochovinu potřebnou k reakci. Zbytky *peroxydu vodíku* nebo *bromové vody*, které zůstanou v roztoku po neúplném vyvaření však podstatně neruší. Redukují se prvním

podílem thiomocoviny. To však nevadí, poněvadž thiomocovina se přidává ve velkém nadbytku.

Celkem se zjistilo, že tellur lze stanovit kolorimetricky vedle většiny iontů, avšak přítomnost některých prvků a sloučenin kolorimetrické stanovení znesnadňuje. Silná redukovaadla se odstraní oxydací bromovou vodou, silná oxydovaadla (peroxyd vodíku, volný halogen), pokud je jich jen málo, nevadí. Z roztoků obsahujících jodidy, sloučeniny vizmutu, antimonu, chromu, molybdenu, vanadu, kobaltu a niklu, nutno tellur nejprve izolovati. Zvolili jsme *redukci chloridem cínatým* v prostředí kyseliny solné. Spolu s tellurem se vylučuje selen, zlato a rtuť. Potíže působí platina, jež se sice neredukuje, avšak s tellurem se strhuje do ssedliny. Po rozpuštění ssedliny v kyselině chloristé za přítomnosti bromu dává pak intensivně žluté až oranžové roztoky a extinkce závisí na dokonalém odstranění bromu a bromidu z roztoku.

Roztok obsahoval vedle 10 mg telluru v objemu 50 ml stejné množství zlata, několikanásobné množství Bi, Sb, V, W, Mo, Cr, Ni, UO₂, Se, Tl a Ag, a to buď odděleně nebo několik prvků současně. V přítomnosti Ag, Tl, velkého množství K, je lépe přidati před redukcí telluru několik kapek kyseliny solné a chloristé a odfiltrovati vzniklou sraženinu. Když se k roztoku přidá stejný objem 5% roztoku chloridu cínatého v 6 *n* kyselině solné, vylučuje se již za chladu černá sraženina, která se povážením sbalí. Ssedlina se promyje zředěným srážedlem a na konec vodou, obsahující několik kapek vody, obsahující kysličník siřičitý. Promývat je nutno velmi pečlivě, hlavně v přítomnosti vizmutu. Filtrát se zkouší na vizmut thiomocovinou a kyselinou dusičnou. Při poměru 40 mg Bi na 10 mg Te je nutno promývat asi 20×, než zmizí reakce

Tabulka 3

číslo	vzato do práce mg v původním roztoku		<i>E</i> telluru bez cizích iontů	nalezeno		
	TeIV	cizích iontů		<i>E</i>	<i>A E</i>	<i>A E</i> %
1	19	Mo 40	0,177	0,176	—0,001	— 0,6
2	19	Co 20, Ni 40	0,177	0,176	—0,001	— 0,6
3	19	Au 20	0,177	0,175	—0,002	— 1,1
4	19	Se 40	0,177	0,174	—0,003	— 1,7
5	19	Tl 80	0,177	0,146	—0,031	—17,5
6	19	Bi 80	0,177	0,195	+0,018	+10,2
7	19	Bi 30, Hg 40, Mo 20, Sb 30, V 30, W 20, N·H ₃ PO ₄ 10 ml	0,177	0,183	+0,006	+ 3,4
8	19	Au 10, Cr 20 Se 40, U 30	0,177	0,172	—0,005	— 2,8

Původní roztok srážen chloridem cínatým. Tellur, vysrážený spolu se zlatem, selenem, rtutí, byl rozpuštěn v kyselině chloristé a bromu.

filtrátu na vizmut. Odfiltrovaná sraženina se rozpustí na filtru ve 20 ml nasyceného roztoku bromu v 2 *n* kyselině chloristé, jež přidáváme po částech. Hladce se rozpouští Te, Se, Hg a Au. Když po přidání prvních 10 ml roztoku bromu zůstane na filtru tmavý zbytek, je lépe filtr propíchnout a dalšími 10 ml spláchnout sraženinu do odměrky. Rozpouštění se urychlí na vodní lázni. K ochlazenému roztoku se přidá 20 ml 20% roztoku thiomochoviny v 2 *n* kyselině chloristé, jímž se také opláchne filtr a nálevka. *Je-li současně přítomen selen, je nutno roztok v odměrce ponořit do vroucí vody na 5 minut. Vyloučený selen se odfiltruje filtrem s modrou páskou a roztok se kolorimetruje. Není-li přítomen selen, doplní se roztok v odměrce po přidání thiomochoviny ke značce a kolorimetruje se.*

Některé typické případy jsou uvedeny v tab 3. Pokud se v kyselině chloristé, nasycené bromem, nerozpouští sraženina bez zbytku, takže část, totiž chloridy, zůstává nerozpuštěna, zadržuje se část telluru v nerozpuštěném zbytku. Nalezená extinkce se porovná s grafem, jež jsme získali se standardním tellurickým roztokem v prostředí *n* kyseliny chloristé a 8% thiomochoviny.

Souhrn

Sledovali jsme kolorimetrické stanovení telluru v přítomnosti cizích iontů. Zjistili jsme, že metoda je použitelná v přítomnosti většiny iontů beze změny anebo po malých obměnách, jež jsme uvedli. Vadí přítomnost většího množství barevných iontů, u nichž jsme uvedli meze koncentrací, při kterých je možno zanedbat chybu způsobenou barevnými ionty. Dále vadí Mo, V, Sb³⁺ především Bi. V těchto případech se nejprve izoluje telur srážením chloridem cínatým v prostředí kyseliny solné. Je popsán i způsob stanovení stop telluru v selenu.

РЕАКЦИИ ТЕЛЛУРА С ТИОМОЧЕВИНОЙ (III) О ВЛИЯНИИ ЧУЖИХ ИОНОВ НА КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕЛЛУРА С ТИОМОЧЕВИНОЙ

А. ИИЛЕК, И. ВРЖЕШТЯЛ

Военная техническая академия, Брно

Выводы

Исследовано колориметрическое определение теллура в присутствии посторонних ионов. Определено что метод является применимым в присутствии большинства ионов без изменения или только после незначительных видоизменений.

Препятствием является присутствие большего количества цветных ионов. Здесь даны пределы концентраций, в которых можно пренебрегать ошибкой, вызванной цветными ионами. Мешают также Mo, V, Sb а прежде всего Bi. В этих

случаях сперва выделяют теллур осаждением с хлористым оловом (2) в среде соляной кислоты. Описывается также способ определения следов теллура в селене.

Получено в редакции 21-го июня 1953 г.

**REAKTION VON TELLUR MIT THIOHARNSTOFF (III)
ÜBER DEN EINFLUSS FREMDER IONEN AUF DIE KOLORIMETRISCHE
BESTIMMUNG VON TELLUR MIT THIOHARNSTOFF**

A. JÍLEK, J. VŘEŠŤÁL

Technische Militärakademie in Brno

Zusammenfassung

Es wurde die kolorimetrische Bestimmung von Tellur in Gegenwart von fremden Ionen verfolgt. Es wurde festgestellt, dass die Methode in Gegenwart der Mehrheit von Ionen ohne Änderung anwendbar ist, oder auch nach geringen Abänderungen, die angeführt wurden. Die Gegenwart einer grösseren Menge farbiger Ionen wirkt störend, es wurde aber die Grenze der Konzentration angegeben, bei welcher die durch farbige Ionen verursachten Fehler vernachlässigt werden können. Ferner wirken Mo, V, Sb und vor allem Bi störend. In diesen Fällen wird das Tellur erst durch Ausscheiden mittels Zinnchlorid in Salzsäuremedium isoliert. Es wurde auch die Art der Bestimmung von Tellurspuren in Selen beschrieben.

In die Redaktion eingelangt den 21. VI. 1953

LITERATURA

1. Jílek A., Vřešťál J., Chem. zvesti 6, 497 (1952).
2. Jílek A., Vřešťál J., Chem. zvesti (v tisku).
3. Weidenthaler P., Chem. zvesti (v tisku).
4. Vřešťál J., referát na Sjezdu analytických chemiků ČSR, Praha, X. 1952.
5. Johnson R., Kwan F., Chem. Ztrbl. 122, II, 3214 (1951).
6. Geiersberger K., Chem. Ztrbl. 124, 264 (1953).
7. Geiersberger K., Durst A., Chem. Ztrbl. 124, 263 (1953).

Došlo do redakcie 21. VI. 1953