

Z Zakładu Chemii Nieorganicznej Wydziału Matematyczno-Fizyczno-Chemicznego U.M.C.S w Lublinie
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI, Halina SIKORSKA, Zofia ZYCHIEWICZ

**Oznaczenie potencjometryczne kwasu selenawego
azotanem rtęciowym**

**Потенциометрическое определение селенистой
кислоты азотнокислой закисью ртути**

**The potentiometric determination of selenious acid by
means of mercurous nitrate**

Obecnie kwas selenawy i seleniny sodu czy potasu są ważnymi odczynnikami w analizie chemicznej. Dość jest wspomnieć metody ilościowego oznaczania bizmutu, tytanu, cykonu opracowane przez Berga i Teitelbauma (1), Smitha i Janasa (2), oraz prace Otozo Funakoshi (3) i Yosinaga Oka (4). Kwas selenawy znalazł jako odczynnik również duże zastosowanie w chemii organicznej np. do oznaczania pyroli, dwufenylohydrazyn (5), kwasu barbiturowego (6) itp.

Selen w kwasach selenu względnie ich solach oznaczyć można ilościowo kilkoma metodami (7), które możemy podzielić na metody redukcyjne i strąceniowe.

Do metod redukcyjnych będą należeć te, w których selen oznacza się przez wytrącanie go przy pomocy związków redukujących takich jak: SO_2 , N_2H_4 , aldehydy itp.

Do metod strąceniowych zaliczyć można metodę Estreichera i Hubickiego (8), w której selen oznacza się jako Hg_2SeO_3 , względnie Rosego (9): strącanie selenu w postaci SeS_2 .

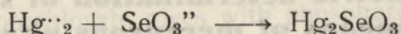
Poza tym znamy cały szereg innych metod bardziej kłopotliwych, takich jak: metoda gazometryczna Sartowa i Streckera (10), polega-

jąca na mierzeniu objętości azotu, powstałego przez utlenienie kwasem selenawym hydrazyny, metoda elektrolityczna E. Müllera (11) oraz metody kolorymetryczne (12) i (13).

Znane są też elektrometryczne metody oznaczania kwasu selenawego np. konduktometryczna opracowana przez J. Kameckiego (14) oraz potencjometryczne opracowane przez Someya (15) polegające na miareczkowaniu kwasu selenawego za pomocą $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ względnie KJ ; metody te jednak nie dają możliwości oznaczania kwasu selenawego wobec selenowego.

Azotan rtęciawy daje z jonami SeO_3^{2-} osad biały, nierozpuszczalny w wodzie i rozcieńczonym kwasie azotowym, a jako odczynnik na te jony został zastosowany po raz pierwszy przez G. Deniges'a (16).

Ilościową metodę oznaczania jonów SeO_3^{2-} przy pomocy tego odczynnika opracowali Estreicher i Hubicki (8). Reakcja zachodząca pomiędzy jonami SeO_3^{2-} i Hg_2^{2+} jest, jak to wykazał na drodze konduktometrycznej J. Kamecki (14), prosta i przebiega w myśl równania



Azotan rtęciawy jako odczynnik w potencjometrii znalazł zastosowanie do oznaczania chlorków itp., nie robiono natomiast prób zastosowania go do potencjometrycznego oznaczania jonów SeO_3^{2-} , co ma na celu niniejsza praca.

Aparatura i odczynniki

Do pomiarów potencjometrycznych użyto przyrządu PHM. 22e duńskiej firmy Radiometer, stosując jako elektrody porównawcze: kalomelową nasyconą z kluczem elektrolitycznym zawierającym KNO_3 względnie seleninową.

Elektrodę seleninową sporządzono w sposób analogiczny jak sporządza się kalomelową. Mianowicie świeżo strącony i dokładnie przemyty Hg_2SeO_3 roztarto na papkę z rtęcią, papką tą napełniono odpowiednio naczynko zalewając nasyconym roztworem KNO_3 i umieszczając w nim rtęciowany drut platynowy. Potencjał tej elektrody w 20°C był o 163 mV wyższy od potencjału elektrody kalomelowej nasyconej.

Jako elektrod pomiarowych używano elektrody platynowej rtęciowanej oraz elektrody srebrnej.

Przy sprawdzaniu miana kwasu selenawego i selenowego użyto elektrod: kalomelowa nasycona i szklana (Ag/AgCl roztwór Veibela).

1) 0,1 n $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ sporządzono z preparatu chemicznie czystego Fabryki Odczynników Chemicznych w Gliwicach, rozpuszczając go na zimno i zakwaszając paroma kroplami stężonego HNO_3 w celu zapobiegnięcia hydrolizie. Miano tego roztworu wyliczono oznaczając jony rtęciawe jako Hg_2Cl_2 . Miana wynosiły 0,9048 i 0,7879.

2) Kwas selenawy sporządzono z selenu technicznego nieznanego pochodzenia, oczyszczonego metodą Hugota (17), posługując się przepisem podanym w podręczniku Vanino (18). Selen techniczny ogrzewano z kwasem azotowym a po odparowaniu tego ostatniego, powstały SeO_2 kilkakrotnie przesublimowano. Tak sporządzony dwutlenek selenu rozpuszczono w wodzie, zadano roztworem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ w celu usunięcia śladów kwasu siarkowego, by następnie wytrącić selen z zakwaszonego kwasem solnym środowiska za pomocą SO_2 . Wytrącony selen po dokładnym przemyciu wodą ponownie utleniono kwasem azotowym. Z otrzymanego i przesublimowanego SeO_2 sporządzono roztwory 0,1 n H_2SeO_3 , których miana oznaczone za pomocą $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ wynosiły 1,052 i 0,978.

3) Kwas selenowy otrzymano według przepisu podanego również w podręczniku Vanino (18) przez utlenienie uprzednio uzyskanego H_2SeO_3 bromianem potasu i stężonym kwasem azotowym. Po odpedzeniu na łaźni wodnej bromu rozcieńczony roztwór kwasu selenowego zadano BaCl_2 , a wytrącony selenian baru po dokładnym przemyciu roztworzono nieco mniejszą od wyliczonej ilości kwasu siarkowego. Miano kwasu selenowego oznaczono stosując metodę podaną w podręczniku Struszyńskiego (19). Miano tego kwasu wynosiło 0,9644.

Pomiary

Do poszczególnych oznaczeń potencjometrycznych brano po 2 ml. 0,1 n H_2SeO_3 i rozcieńczano je do 20 ml wodą destylowaną. Roztwór $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ wkraplano z mikrobiurety. Temperaturę pomiarów utrzymywano stałą za pomocą ultratermostatu Höpplera. Miareczkowane roztwory mieszano przy pomocy mieszadła elektrycznego o ilości obrotów około 200 na minutę.

Użyte objętości roztworów przeliczono na objętości ściśle 0,1 n roztworów.

Potencjometryczne miareczkowanie kwasu selenawego przy użyciu pary elektrod: kalomelowa nasycona — platynowa rtęciowana dało wyniki powtarzalne niezależne od rozcieńczenia, od zakwaszenia, od obecności jonów siarczanowych i od temperatury (Tabl. I).

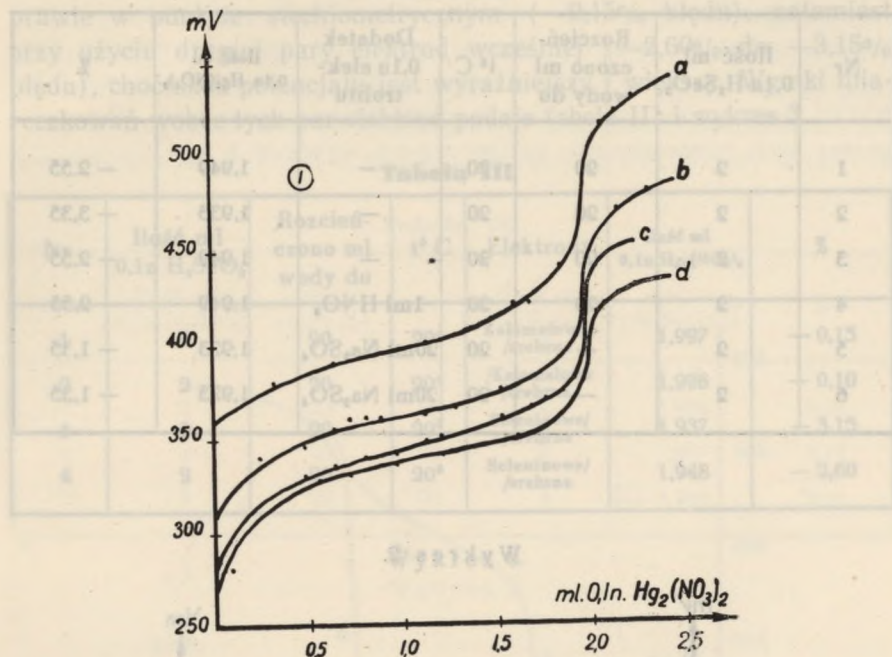
Tabela I.

Nr	Ilość ml 0,1 n H_2SeO_3	Rozcień- czono ml wody do	t° C	Dodatek 0,1 n elek- trolitu	Ilość ml 0,1n $Hg_2(NO_2)_2$	%
1	2	20	20°	—	1,985	— 0,75
2	2	20	20°	—	1,989	— 0,55
3	2	20	20°	—	1,997	— 0,15
4	2	20	20°	—	1,997	— 0,15
5	2	20	20°	—	1,989	— 0,55
6	2	20	20°	1 ml HNO_3	1,993	— 0,35
7	2	20	20°	1 ml HNO_3	1,997	— 0,15
8	2	20	50°	—	1,997	— 0,35
9	2	20	50°	—	2,014	+ 0,70
10	2	20	50°	—	1,985	— 0,75
11	2	20	50°	—	1,993	— 0,35
12	2	20	20°	1 ml Na_2SO_4	1,997	— 0,15
13	2	20	20°	1 ml Na_2SO_4	1,997	— 0,15
14	2	—	20°	20ml Na_2SO_4	1,997	— 0,15
15	2	40	20°	—	1,989	— 0,55
16	2	200	20°	—	1,981	— 0,95

Pomiary podane w powyższej tabeli obrazuje wykres 1. Skok potencjału w punkcie równoważnym wynosi od 40—60 mV zależnie od warunków pomiaru. Miareczkowanie w temperaturze 50°C daje wyniki rozbieżne, dodatek Na_2SO_4 wpływa natomiast dodatnio na wyniki.

Miareczkowanie kwasu selenawego azotanem rtęciowym wobec elektrody seleninowej nasyconej oraz elektrody platynowej rtęciowanej dało wyniki powtarzalne ale o wiele niższe niż w miareczkowaniach poprzednich. Skok potencjału następował tu dużo wcześniej przed wy-

Wykres 1.



2 ml H_2SeO_3 0,1 n miareczkowane $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 0,1 n.

Elektrody: I kalomelowa nasycona, II Pt rtęciowana.

a) rozcieńczone wodą do 20 ml. Temperatura 50°C .

b) rozcieńczone wodą 100-krotnie. Temperatura 20°C (pokrywa się z e).

c) rozcieńczone wodą od 20 ml. Temperatura 20°C .

d) rozcieńczone wodą do 20 ml. Dodane 1 ml 0,1 n HNO_3 . Temperatura 20°C .

e) rozcieńczone wodą do 20 ml. Dodane 20 ml 0,1 n Na_2SO_4 . Temperatura 20°C .

liczonym punktem stechiometrycznym. O ile w miareczkowaniach poprzednich błąd pomiaru wahał się pomiędzy $-0,95\%$ a $+0,70\%$, o tyle w pomiarach przy użyciu wymienionej pary elektrod wynosił on od $-2,55\%$ do $-3,35\%$. W miareczkowaniach wobec Na_2SO_4 błąd wynosił $-1,35\%$.

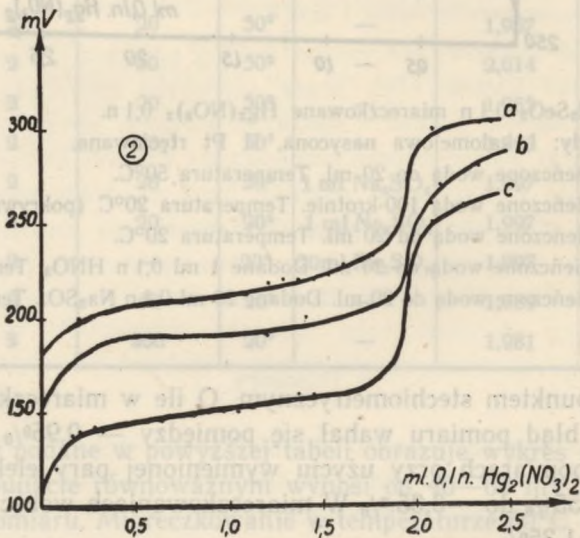
Wyniki miareczkowań H_2SeO_3 wobec elektrody seleninowej nasyconej i platynowej rtęciowanej podaje tabela II i wykres 2.

Również dużą rozbieżność pomiędzy sobą wykazują pomiary wykonane wobec par elektrod: elektroda kalomelowa nasycona — elektroda srebrna, elektroda seleninowa nasycona — elektroda srebrna.

Tabela II.

Nr	Ilość ml 0,1n H_2SeO_3	Rozcień- czono ml wody do	t° C	Dodatek 0,1n elek- trolitu	Ilość ml 0,1n $Hg_2(NO_3)_2$	%
1	2	20	20	—	1,949	— 2,55
2	2	20	20	—	1,933	— 3,35
3	2	20	20	—	1,949	— 2,55
4	2	20	20	1ml HNO_3	1,949	— 2,55
5	2	—	20	20ml Na_2SO_4	1,973	— 1,35
6	2	—	20	20ml Na_2SO_4	1,973	— 1,35

Wykres 2.



2 ml H_2SeO_3 0,1 n miareczkowane $Hg_2(NO_3)_2$.

Elektrody: I seleninowa nasycona, II Pt rtęciowana.

a) rozcieńczone wodą do 20 ml. Temperatura 20°C. Dodane 1 ml 0,1 n HNO_3 .

b) temperatura 20°C. Dodane 20 ml 0,1 n Na_2SO_4 .

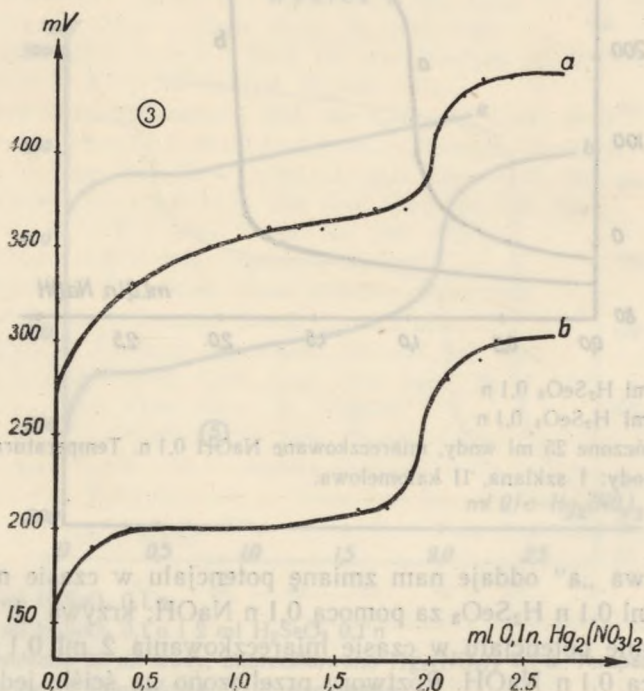
c) rozcieńczone wodą do 20 ml. Temperatura 20°C.

Przy użyciu pierwszej pary elektrod skok potencjału następuje prawie w punkcie stechiometrycznym ($-0,15\%$ błędu), natomiast przy użyciu drugiej pary elektrod wcześniej ($-2,60\%$ do $-3,15\%$ błędu), choć skok potencjału jest wyraźniejszy i większy. Wyniki miareczkowań wobec tych par elektrod podaje tabela III i wykres 3.

Tabela III.

Nr	Ilość ml $0,1n \text{ H}_2\text{SeO}_3$	Rozcień- czono ml wody do	$t^\circ \text{C}$	Elektrody	Ilość ml $0,1n \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	%
1	2	20	20°	Kalomelowa/ srebrna	1,997	$-0,15$
2	2	20	20°	/Kalomelowa /srebrna	1,998	$-0,10$
3	2	20	20°	Seleninowa/ srebrna	1,937	$-3,15$
4	2	20	20°	Seleninowa/ srebrna	1,948	$-2,60$

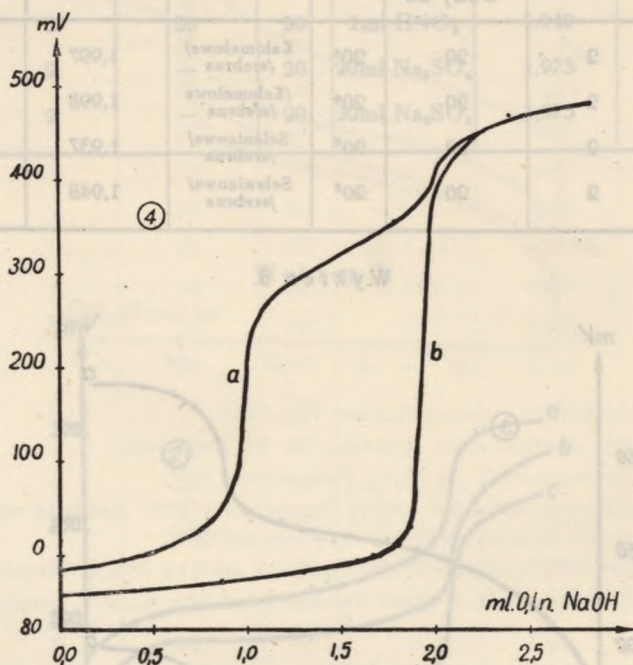
Wykres 3.



2 ml $0,1n \text{ H}_2\text{SeO}_3$ rozcieńczone do 20 ml wodą miareczkowano $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ $0,1n$.
Elektrody: a) I kalomelowa nasycona, II srebrna (druć);
b) I seleninowa nasycona, II srebrna (druć).

Z kolei przystąpiono do oznaczeń kwasu selenawego wobec kwasu selenowego. Roztwory obu kwasów zmianowano posługując się metodami podanymi powyżej. Wyniki tych mianowań sprawdzono miareczkując potencjometrycznie roztwory tych kwasów za pomocą 0,1 n NaOH wobec elektrody szklanej i kalomelowej nasyconej. Potencjogramy tych miareczkowań podane są na wykresie 4.

Wykres 4.



a) 2 ml H_2SeO_3 0,1 n

b) 2 ml H_2SeO_4 0,1 n

rozcieńczone 25 ml wody, miareczkowane NaOH 0,1 n. Temperatura 20°C.

Elektrody: I szklana, II kalomelowa.

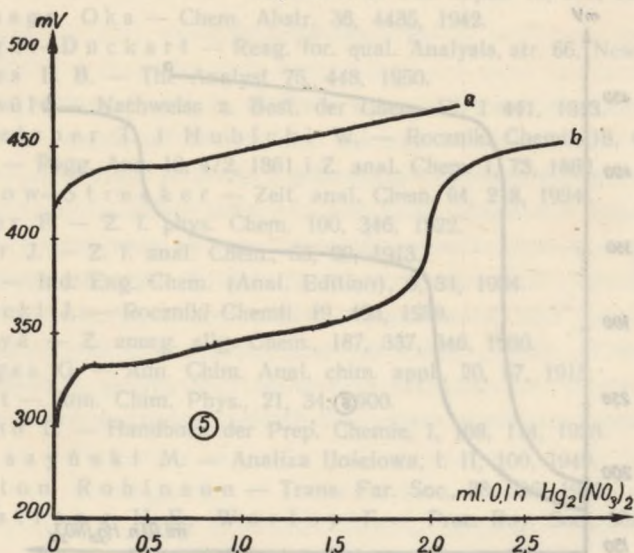
Krzywa „a” oddaje nam zmianę potencjału w czasie miareczkowania 2 ml 0,1 n H_2SeO_3 za pomocą 0,1 n NaOH; krzywa „b” obrazuje nam zmianę potencjału w czasie miareczkowania 2 ml 0,1 n H_2SeO_4 za pomocą 0,1 n NaOH. Roztwory przeliczono na ściśle jednociesionormalne. Na krzywej „a” mamy charakterystyczne dwa skoki

właściwe dla kwasów dwuzasadowych, w których obie stałe dysocjacji co do wielkości wybitnie się różnią. Dla H_2SeO_3 wynoszą one według Brittona i Robinsona (20) $k_1 = 2,88 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 9,55 \cdot 10^{-9}$. Natomiast na krzywej „b” znajdujemy jeden tylko ostry skok charakterystyczny dla silnych kwasów jednozasadowych. Wynika z tego, że kwas selenowy analogicznie do kwasu siarkowego jest pseudojednozasadowym kwasem, tak jak to podkreślali H. E. Armstrong i F. Worley (21).

Tabela IV.

Nr	Ilość ml 0,1n H_2SeO_3	Dodano wody ml	t° C	Ilość ml 0,1n H_2SeO_4	Ilość ml 0,1n $Hg_2(NO_3)_2$	%
1	2	25	20	2	1,998	0,10
2	2	25	20	2	1,997	0,15
3	2	25	20	2	1,998	0,10

Wykres 5.



a) 2 ml H_2SeO_4 0,1 n

b) 2 ml H_2SeO_4 0,1 n i 2 ml H_2SeO_3 0,1 n

rozcieńczono 25 ml wody, miareczkowano $Hg_2(NO_3)_2$ 0,1 n. Temperatura 20°C.
Elektrody: I kalomelowa, II Pt rtęciowana.

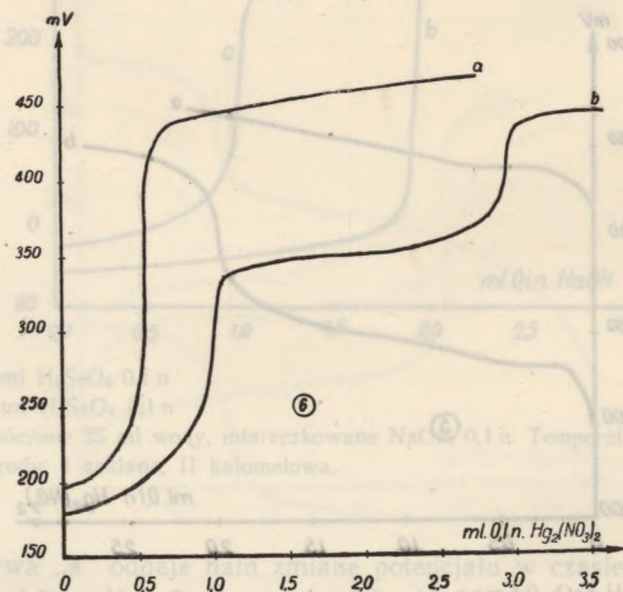
Miareczkowania potencjometryczne kwasu selenowego za pomocą $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ stosując parę elektrod: elektroda kalomelowa nasycona i elektroda platynowa rtęciowana nie dały rezultatu. Na potencjogramie nie uzyskuje się żadnych załamań, czy skoków, jak to widać z wykresu 5a.

Jednak należy podkreślić, że kwas ten nie przeszkadza w oznaczeniu H_2SeO_3 za pomocą $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ wobec wspomnianej pary elektrod, co obrazuje wykres 5b i tabela IV.

Można również z dobrą dokładnością oznaczyć kwas selenawy wobec chlorków, jak to pokazuje wykres 6, gdzie krzywa „b” pokazuje zmianę różnicy potencjału elektrod w czasie miareczkowania roztworu zawierającego 1 ml 0,1 n NaCl + 2 ml 0,1 n H_2SeO_3 + 20 ml H_2O za pomocą 0,1 n $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Pierwszy skok tej krzywej odpowiada całkowitemu wytrąceniu się chlorków, skok drugi całkowitemu wytrąceniu jonów seleninowych.

Krzywa „a” natomiast jest potencjogramem uzyskanym przez miareczkowanie kwasu selenowego zawierającego chlorki.

Wykres 6.



a) 2 ml H_2SeO_4 0,1 n z domieszką NaCl

b) 2 ml H_2SeO_3 0,1 n + 1 ml NaCl 0,1 n

Rozcieńczone 20 ml wody, miareczkowane $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 0,1 n.

Elektrody: I kalomelowa nasycona, II platynowa rtęciowana. Temp. 20°C.

Reasumując otrzymane wyniki dochodzimy do przekonania, że za pomocą $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ wobec elektrod kalomelowej nasyconej i platynowej rtęciowanej, lub srebrnej, można oznaczać potencjometrycznie kwas selenawy z dokładnością odpowiadającą ścisłości pomiarów potencjometrycznych.

Oznaczenia te są powtarzalne i dadzą się przeprowadzać w roztworach słabo kwaśnych wobec jonów SO_4^{2-} , NO_3^- , SeO_4^{2-} , a nawet wobec jonów dających osady z $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, jak np. chlorków.

Skok potencjału przy tej reakcji strąceniowej jaka jest związana z tworzeniem Hg_2SeO_3 , jest stosunkowo mały, bo wynoszący 40 mV do 60 mV, jednak na wykresie wyraźny.

P I S M I E N N I C T W O

1. Berg R. i Teitelbaum — Z. anorg. allgem. Chem. 189, 101, 1980.
2. Smith Janas — Jour. Am. Chem. Soc. 42, 1764, 1926.
3. Funakoshi Otozo — Bull. Chem. Soc. Japan 10, 359, 1935.
4. Yosinaga Oka — Chem. Abstr. 36, 4435, 1942.
5. Wenger—Duckart — Reag. for. qual. Analysis, str. 66, New York 1948.
6. Parkes E. B. — The Analyst 75, 448, 1950.
7. Rüdissüle — Nachweiss u. Best. der Chem. El. I 441, 1913.
8. Estreicher T. i Hubicki W. — Roczniki Chemii, 18, 496, 1938.
9. Rose — Pogg. Ann. 18, 472, 1861 i Z. anal. Chem. 1, 73, 1862.
10. Sartow—Strecker — Zeit. anal. Chem. 64, 218, 1924.
11. Müller E. — Z. f. phys. Chem. 100, 346, 1922.
12. Meyer J. — Z. f. anal. Chem., 53, 29, 1913.
13. Horn — Ind. Eng. Chem. (Anal. Edition), 6, 34, 1934.
14. Kamecki J. — Roczniki Chemii, 19, 433, 1939.
15. Someya — Z. anorg. allg. Chem., 187, 337, 346, 1930.
16. Deniges G. — Ann. Chim. Anal. chim. appl., 20, 57, 1915.
17. Hugot — Ann. Chim. Phys., 21, 34, 1900.
18. Vanino L. — Handbuch der Prep. Chemie, I, 108, 114, 1925.
19. Struszyński M. — Analiza Ilościowa, t. II, 100, 1949.
20. Britton, Robinson — Trans. Far. Soc., 28, 536, 1932.
21. Armstrong H. E., Worley F. — Proc. Roy. Soc., 90A, 73, 1914.

Р Е З Ю М Е

Авторы обработали новый метод определения селенистой кислоты. Селенистую кислоту определить можно потенциометрическим методом при помощи $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, применяя пары электродов: каломельный насыщенный электрод с электролитическим соединителем с KNO_3 —платиновый электрод покрыт ртутью, или каломельный насыщенный электрод с электролитическим соединителем с KNO_3 —серебряный электрод. Скачок потенциала резкий от 40 мВ — 60 мВ, результаты повторительные ошибка определения 0,15—0,75%.

Определение производить можно в присутствии ионов NO_3^- , SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , которые не мешают при титрований, в присутствии ионов Cl^- и других дающих нерастворимые осадки с Hg^{2+} получаются два резкие скачки.

S U M M A R Y

The authors describe a new method of determination of selenious acid. The selenious acid can be determined by means of mercurous nitrate in slightly acid medium using a silver or mercurised platinum electrode and a calomel saturated one with a KNO_3 electrolytic key. The leap of potential in equivalent point is pronounced amounting to 40—60 mV. The results are reproducible and the mean error is 0,15—0,75%. This determination is possible in presence of such ions as NO_3^- , SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} which do not interfere with the titration.

In presence of chlorides or similar ions giving with Hg^{2+} precipitates hardly soluble in water two distinct potential drops were found.