

ANNALES  
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA  
LUBLIN—POLONIA

VOL. VI, 13.

SECTIO AA

1951

Z Zakładu Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. U. M. C. S. w Lublinie  
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI — Michalina DĄBKOWSKA

**Oznaczanie amperometryczne kwasu selenawego**

**Амперометрическое обозначение селенистой  
кислоты**

**Amperometrische Bestimmung seleniger Säure**

Selen w kwasie selenawym względnie seleninach można oznaczyć ilościowo kilkoma metodami. W metodach wagowych tzw. redukcyjnych redukuje się związki selenowe do selenu za pomocą takich odczynników jak dwutlenek siarki, hydrazyna itp. Można również oznaczyć selen jako  $\text{SeS}_2$  metodą Rosego<sup>1</sup>. W wypadku zaś, gdy występuje on w postaci kwasu selenawego można użyć metody Estreichera i Hubickiego<sup>2</sup>. W tej ostatniej metodzie odczynnikiem strącającym jest roztwór azotanu rtęciowego, wprowadzony do wykrywania jakościowego seleninów po raz pierwszy przez Denigésa<sup>3</sup>. Odczynnik ten daje z jonami selenawymi w roztworach słabo kwaśnych trudno rozpuszczalne osady  $\text{Hg}_2\text{SeO}_3$ . Hubicki, Zychiewicz, Sikorska<sup>4</sup> wykorzystując trudną rozpuszczalność selenianu rtęciowego opracowali potencjometryczną metodę oznaczania kwasu selenawego. Metoda ta pozwala oznaczyć kwas selenawy z dokładnością 0,15 do 0,75% nawet wobec kwasu siarkowego i selenowego.

Schwaer i Suchy<sup>5</sup> badając polarograficznie kwas selenawy wykazali, że redukcja jego w 1*n* HCl daje trzy fale, których potencjały półfalowe względem 0,1*n* elektrody kalomelowej wynoszą:  $-0,12$  v,  $-0,4$  v i  $-0,55$  v. Uważają oni, że pierwsza z tych fal odpowiada reduk-

cji kwasu selenawego do podselenawego, druga — redukcji kwasu podselenawego do selenu wolnego, trzecia zaś redukcji selenu do selenowodoru.

Opierając się na badaniach Schwaera i Suchego z jednej strony, a z drugiej biorąc pod uwagę trudnorozpuszczalność  $\text{Hg}_2\text{SeO}_3$ , powzięliśmy myśl przeprowadzenia badań nad amperometrycznym oznaczaniem seleninów, co stanowi treść niniejszej pracy.

### Aparatura i pomiary

W pomiarach naszych zastosowano układ normalnie spotykany przy miareczkowaniach amperometrycznych, używając galwanometru Multiflex- Lange MG2 o czułości  $1,2 \cdot 10^{-8}\text{A}$  (odpowiednio zabezpieczonego), woltomierza firmy Chauvin, Arnoux — Paris oraz jako źródła prądu 2-woltowego akumulatora ołowiowego. Zamiast elektrody rtęciowej kropłowej zastosowano mikroelektrodę platynową wirującą; jako drugiej elektrody używano kalomelowej nasyconej z odprowadzeniem za pomocą klucza elektrolitycznego napełnionego agar-agarem- nasyć.  $\text{KNO}_3$ . Użyty do napędu mikroelektrody platyn. motorek niesynchroniczny firmy Instytut Metalurgii — Gliwice, na prąd jednofazowy sieciowy, miał około 600 obrotów na minutę przy szeregowym włączeniu go poprzez 25-watową żarówkę (opór ten miał go zabezpieczać przed ogrzaniem). Temperatura pomiarów wynosiła 24 do  $28^\circ\text{C}$ .

Roztwór 0,1n czystego kwasu selenawego sporządzono z selenu technicznego, nieznanego pochodzenia, według przepisu podanego w podręczniku Vanina. Oznaczony metodą Estreichera i Hubickiego zawierał on 0,006801 g  $\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{ml}$ . Roztwór 0,1n azotanu rtęciawego otrzymano z przekrystalizowanego preparatu ch. cz. F.O.Ch. Gliwice. Oznaczony jako  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  wykazywał zawartość  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  0,023735 g/ml.

Oprócz tych dwóch zasadniczych roztworów sporządzono przez odpowiednie ich rozcieńczenie cztery następne a mn.: 0,01n i 0,001n  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  oraz 0,01n i 0,001n  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .

Pomiary wykonywano w następujący sposób: brano 2 ml roztworu kwasu selenawego, rozcieńczano je 20 ml wody lub ewentualnie kwasu siarkowego względnie siarczanu sodowego o odpowiednich stężeniach. Po zanurzeniu elektrod w badanym roztworze i uruchomieniu motorka, miareczkowano jednym z podanych wyżej roztworów azotanu rtęcia-



wego przy użyciu mikrobiurety, której wylot był zanurzony w roztworze miareczkowanym. Przy miareczkowaniu 2 ml 0,1n  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  punkt stechiometryczny powinien wypadać przy 2,33 ml dodawanego 0,1n  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .

W pierwszym rzędzie zwrócono uwagę na odpowiedni dobór wartości przyłożonego do elektrod napięcia. Okazało się, że najlepsze amperogramy uzyskuje się przy miareczkowaniu roztworów miernie stężonych w granicach wartości przyłożonego napięcia 0,05 do 0,2 v. Powyżej tego napięcia odczyty galwanometru odpowiadały punktom amperogramu nie leżącym na liniach prostych, co utrudniało interpretację wyników.

W drugim rzędzie zwrócono uwagę na czułość oznaczenia, stosując coraz to mniejsze rozcieńczenia z wprowadzeniem jako elektrolitów towarzyszących  $\text{H}_2\text{SO}_4$  względnie  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Stwierdzono, że metodą tą można jeszcze miareczkować 0,001n roztwory kwasu selenawego za pomocą 0,01n roztworu azotanu rtęciowego.

Należy zaznaczyć, że jon siarczanowy daje z jonem rtęciowym osady o wiele łatwiej jednak rozpuszczalne niż  $\text{Hg}_2\text{SeO}_3$ . (Iloczyn rozpuszczalności  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  wynosi  $4,8 \cdot 10^{-7}$ , natomiast iloczyn rozpuszczalności  $\text{Hg}_2\text{SeO}_3$  należy szacować na około  $10^{-10}$ ). Mimo to przy miareczkowaniach roztworów, w których stosunek molarny miareczkowanego  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  do współobecnego z nim  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wynosił jak 1 : 2000 (czyli 0,05%) można było ostro uchwycić koniec miareczkowania.

Przy oznaczaniu miareczkowym kwasu selenawego wobec kwasu siarkowego punkt końcowy dawał się uchwycić wyraźnie, o ile stężenie kwasu siarkowego było co najwyżej takie samo jak kwasu selenawego, przy czym roztwory ich były mniej niż 0,01n.

Z przeprowadzonych 120 pomiarów niektóre wyniki podane są w tabeli Nr 1 oraz na wykresach 1—4. Wskazania galwanometru mnożono przez współczynnik  $i_{\text{cor}}$ , uwzględniający przyrost objętości roztworu w czasie miareczkowania,

$$i_{\text{cor}} = \frac{V + v}{V}$$

gdzie  $V$  oznacza objętość roztworu miareczkowanego, zaś  $v$  objętość roztworu dodawanego.

Wartości podane w kolumnie szóstej tablicy Nr 1 zostały odczytane z odpowiednich amperogramów miareczkowań. Godnym jest uwagi, że wyniki miareczkowań były powtarzalne.

Tablica Nr. 1

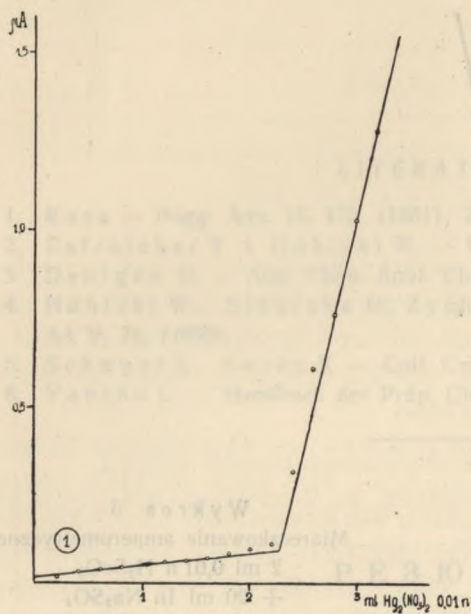
2 ml H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> o stęż.	rozcieńczenie	Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> o stęż.	F wolt.	ilość g H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>		% błędu
				oblicz.	znal.	
0,1n	20 ml H <sub>2</sub> O	0,1 n	0,05	0,013602	0,01352	0,6%
0,1n	20 ml H <sub>2</sub> O	0,1 n	0,1	0,013602	0,01364	0,3%
0,1n	20 ml H <sub>2</sub> O	0,1 n	0,2	0,013602	0,01329	2,3%
0,1n	20 ml H <sub>2</sub> O	0,1 n	0,6	0,013602	0,01341	1,4%
0,01n	20 ml H <sub>2</sub> O	0,01n	0,05	0,0013602	0,001314	1,4%
0,01n	20 ml H <sub>2</sub> O	0,01n	0,1	0,0013602	0,001329	2,3%
-	22 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1n	0,1 n	0,2	-	-	
0,01n	20 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1n	0,01n	0,05	0,0013602	-	
0,01n	20 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1n	0,01n	0,1	0,0013602	-	
0,01n	20 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,01n	0,01n	0,1	0,0013602	0,001352	0,6%
0,1n	20 ml Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,25	0,1 n	0,2	0,013602	0,01341	1,4%
0,01n	20 ml Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1n	0,01n	0,1	0,0013602	0,001364	0,3%
0,01n	20 ml Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5n	0,01n	0,1	0,0013602	0,001364	0,3%
0,01n	20 ml Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1n	0,01n	0,1	0,0013602	0,001352	0,6%
0,01n	20 ml Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2n	0,01n	0,1	0,0013602	0,001364	0,3%
0,001n	20 ml H <sub>2</sub> O	0,001n	0,05	0,000136	-	
0,001n	20 ml H <sub>2</sub> O	0,001n	0,1	0,000136	-	

Z pomiarów powyższych widać jasno, że metoda amperometrycznego oznaczania H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> za pomocą Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> daje wyniki dobre. Przy tem jest metodą szybką — czas miareczkowania wynosi około 5 minut. Koniec reakcji charakteryzuje nagły przyrost wartości prądu dyfuzyjnego, co na amperogramie daje wykres w postaci dwóch prostych przecinających się pod kątem około 110°.

Procent błędu w tych oznaczeniach, jak widać z tabeli Nr 1, waha się w granicach +0,3 do -2,3%. Jest on jednak, tak jak we wszystkich graficznych metodach odczytu, zależny od sposobu przeprowadzenia linii amperogramu.

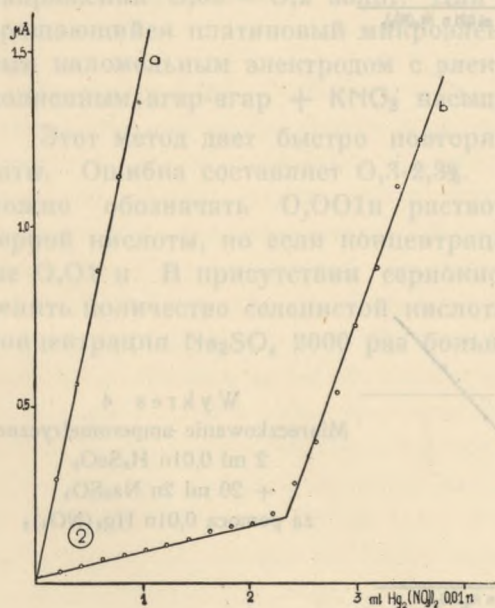
Metodę tę można z powodzeniem stosować do oznaczeń stężenia jonów selenawych wobec dużego nadmiaru jonów siarczanowych, przy czym daje się ona stosować do roztworów H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> bardziej rozcieńczonych niż we wspomnianej wyżej metodzie potencjometrycznej.





Wykres 1

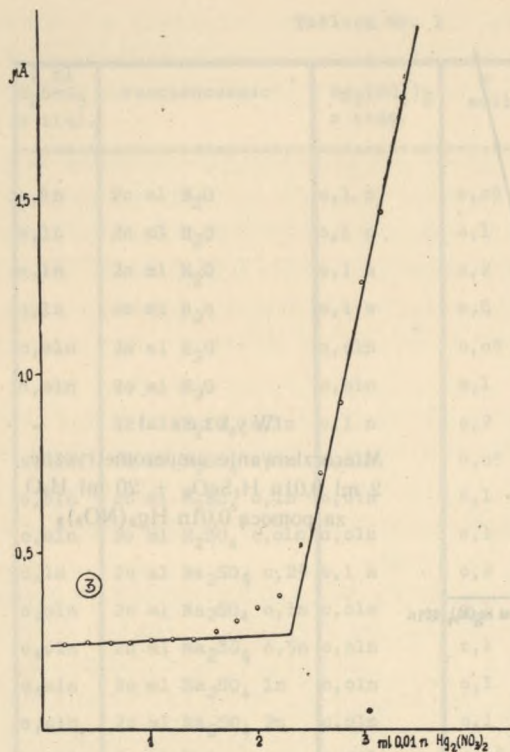
Miareczkowanie amperometryczne  
2 ml 0,01n  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  + 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$   
za pomocą 0,01n  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$



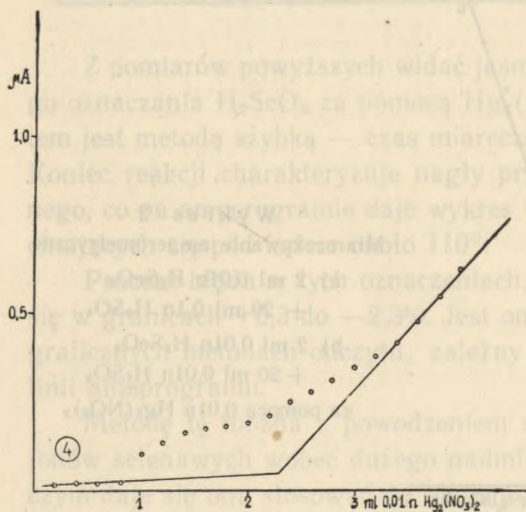
Wykres 2

Miareczkowanie amperometryczne

- 2 ml 0,01n  $\text{H}_2\text{SeO}_3$   
+ 20 ml 0,1n  $\text{H}_2\text{SO}_4$
  - 2 ml 0,01n  $\text{H}_2\text{SeO}_3$   
+ 20 ml 0,01n  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- za pomocą 0,01n  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$



Wykres 3  
Miareczkowanie amperometryczne  
2 ml 0,01 n H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>  
+ 20 ml 1 n Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
za pomocą 0,01 n Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



Wykres 4  
Miareczkowanie amperometryczne  
2 ml 0,01 n H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>  
+ 20 ml 2 n Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
za pomocą 0,01 n Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

## LITERATURA

1. Rose — Pogg. Ann. 18, 472, (1861); Z. Anal. Chem. 1, 73, (1862).
2. Estreicher T. i Hubicki W. — Roczniki Chemii 18, 496, (1938).
3. Denigés G. — Ann. Chim. Anal. Chim. Appl. 20, 57, (1915).
4. Hubicki W., Sikorska H., Zychiewicz Z. — Annales U.M.C.S. Sec. AA V, 73, (1950).
5. Schwaer L., Suchy K. — Coll. Czech Chem. Commun. 4, 319, (1932).
6. Vanino L. — Handbuch der Präp. Chemie I, 108, 114, (1925).

## РЕЗЮМЕ

Авторами обозначалась амперометрически селенистая кислота при помощи раствора нитрата ртути (I) при наложенном напряжении 0,05 — 0,2 вольт. Для обозначения был применен вращающийся платиновый микроэлектрод совместно с насыщенным каломельным электродом с электролитическим ключом, наполненным агар-агар +  $\text{KNO}_3$  насыщ.

Этот метод дает быстро повторяющиеся и хорошие результаты. Ошибка составляет 0,3-2,3%. При помощи этого метода можно обозначать 0,001n растворы  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  в присутствии серной кислоты, но если концентрация этой последней не больше 0,01 n. В присутствии сернокислого натрия можно определить количество селенистой кислоты даже и в том случае, если концентрация  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  2000 раз больше концентрации  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ .



## ZUSAMMENFASSUNG

Unter Anwendung einer rotierenden Mikroplatin-sowie einer gesättigten Kalomel-elektrode mit einem elektrolytischen Schlüssel, der mit Agar-Agar + gesättigtes  $\text{KNO}_3$  angefüllt war, wurde der Gehalt seleniger Säure mit Hilfe einer Lösung von Quecksilber (I) -nitrat bei einer Spannung von 0,05—0,2 Volt bestimmt.

Diese Methode ist schnell und gibt gute und wiederholbare Resultate. Der Fehler beträgt von 0,3 bis 2,3%. Man kann mit Hilfe dieser Methode 0,001 n einer Lösung  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  bei Anwesenheit von Schwefelsäure bestimmen, wenn die Konzentration der letzteren nicht grösser ist als 0,01n. Bei Anwesenheit von Natriumsulfat gelingt die Bestimmung seleniger Säure sogar, wenn die Konzentration von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  2000 mal grösser ist als die Konzentration von  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ .