

Задача 10-3

Определение селена

Определение содержания элементов в реальных объектах (рудах, шлаках, продуктах реакций) – рутинная задача аналитической химии. Для её решения в случае селена применяют два основных титриметрических метода: тиосульфатный и иодометрический. В дальнейших описаниях методик будем считать, что селен присутствует в анализируемом растворе в виде селенистой кислоты (H_2SeO_3).

В иодометрическом методе **раствор 1**, содержащий селенистую кислоту, восстанавливают избытком иодида калия в среде соляной кислоты (*р-ция 1*), при этом образуются два простых вещества. Затем полученную смесь титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (*р-ция 2*), и одно из двух простых веществ полностью реагирует, а в растворе образуется натриевая соль **А**. На титрование 10.00 мл образца **раствора 1** по такой методике расходуется 10.05 мл 0.1310 М раствора тиосульфата натрия.

Тиосульфатный метод заключается в обработке **раствора 1**, содержащего селенистую кислоту, избытком тиосульфата натрия в солянокислой среде. При этом образуется раствор, содержащий равные количества натриевых солей **А** и **Б** (*р-ция 3*). Для предотвращения побочной *р-ции 4* рекомендуется поддерживать среду раствора слабокислой, а температуру около 0°C . Затем раствор, содержащий непрореагировавший тиосульфат натрия, оттитровывают раствором иода, при этом протекает *р-ция 2*. Соль **Б** с иодом при этом не взаимодействует. Если на первой стадии тиосульфатного метода к 10.00 мл **раствора 1** добавить 15.00 мл 0.1310 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, то на титрование избытка тиосульфата пойдёт 8.95 мл 0.03623 М раствора иода.

1. Запишите уравнения *р-ций 1* и *2*. Определите формулу соли **А**.
2. Рассчитайте количество селенистой кислоты в 10 мл **раствора 1**.
3. Сколько моль тиосульфат-ионов вступает в *р-цию 3* с 1 моль селенистой кислоты? Ответ подтвердите расчетом.
4. Определите формулу соли **Б**, если дополнительно известно, что атомов кислорода и серы в анионе **Б** столько же, сколько и в анионе **А**.
5. Запишите уравнения *р-ций 3* и *4*.

Помимо аниона соли **Б**, известны другие анионы такого же качественного состава. В таблице ниже дана некоторая информация об их строении.

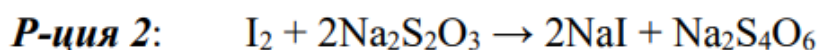
	Количество связей селен-сера ¹	Количество типов атомов серы
анион соли Б	2	2
SeSO_3^{2-}	1	1
$\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$	2	1
$\text{Se}_2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	2	1
$\text{SeS}_3\text{O}_6^{2-}$	2	3

6. Изобразите структурные формулы всех анионов, представленных в таблице. Известно, ни один из них не содержит связей селен-кислород.

Решение задачи 10-3 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Одно из простых веществ, выпадающих в осадок – это иод, получающийся при окислении иодида калия. Вторым простым веществом может быть только селен, восстанавливающийся от степени окисления +4 до 0.

Р-ция 2 – стандартная реакция в иодометрическом титровании. В результате реакции с тиосульфатом, образуется тетрагидрат натрия.



Соль А – $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$.

2. Согласно уравнениям реакций, количество тиосульфата натрия в 4 раза выше количества исходной селенистой кислоты.

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = c \cdot V = 0.1310 \cdot 10.05 \cdot 10^{-3} = 1.3166 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{SeO}_3) = \frac{n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{4} = 3.291 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

3. Общее количество тиосульфата, добавленного к **раствору 1**, равно:

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = c \cdot V = 0.1310 \cdot 15.00 \cdot 10^{-3} = 1.965 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Количество тиосульфата, вступившего в реакцию с иодом на второй стадии методики, равно:

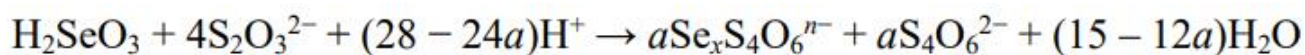
$$n_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2n(\text{I}_2) = 2 \cdot c(\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2) = 2 \cdot 0.03623 \cdot 8.95 \cdot 10^{-3} = 6.485 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Тогда на первой стадии с селенистой кислотой прореагировало:

$$n_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - n_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.317 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Количество селенистой кислоты в 10 мл равно $3.291 \cdot 10^{-4}$ моль, тогда соотношение $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{SeO}_3$ в *р-ции 3* равно 4 : 1, в реакцию с 1 моль кислоты вступает **4 моль** тиосульфата.

4. Анион **Б** так же, как и тетрагидрат-ион, содержит 4 атома серы и 6 атомов кислорода, то есть имеет формулу $\text{Se}_x\text{S}_4\text{O}_6^{n-}$. Кроме того, **Б** и **А** образуются в равных количествах в *реакции 3*. Тогда можно *реакцию 3* в ионном общем виде:



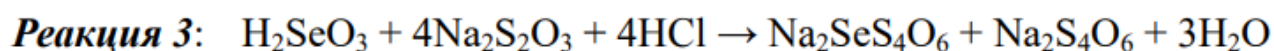
Из баланса по сере: $a = 1$, из баланса по селену: $ax = 1$, $x = 1$. Из зарядового баланса:

$$-8 + 28 - 24a = -an - 2a$$

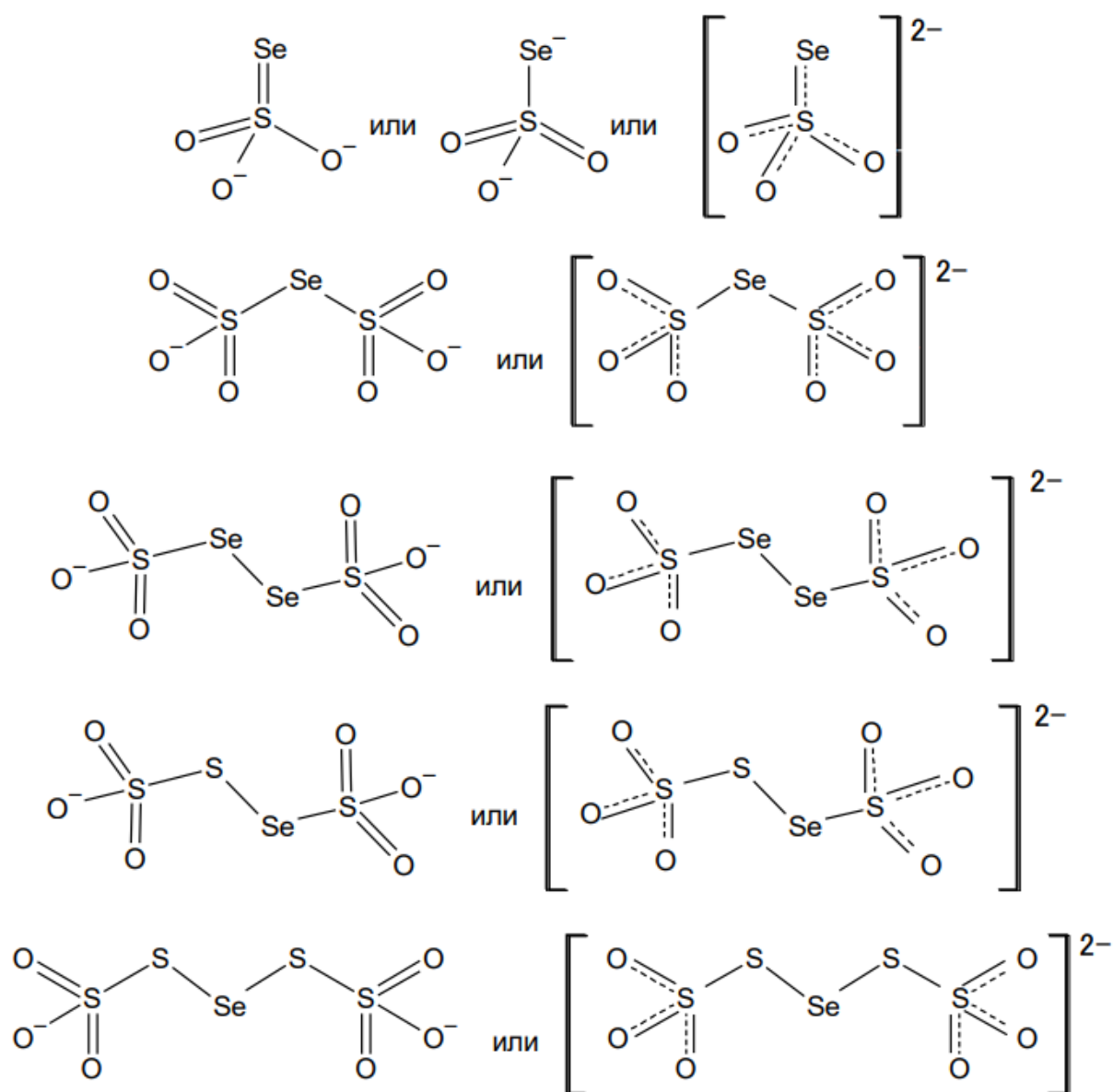
При $a = 1$ получаем $n = 2$. Тогда **Б** – $\text{Na}_2\text{SeS}_4\text{O}_6$ ¹.

¹ «Аналитическая химия селена и теллура», Назаренко И.И., Ермаков А.Н., М., «Наука» - 1971.

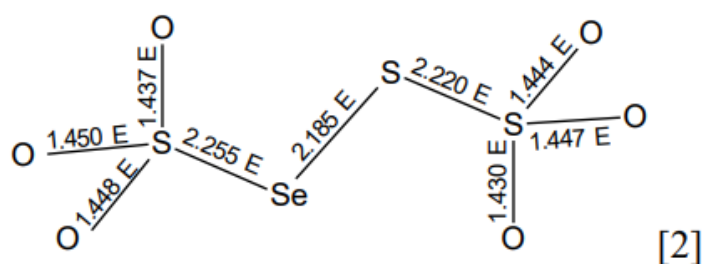
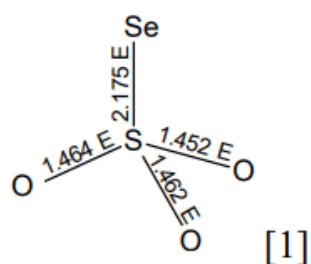
5. Реакция 3 уже, фактически, записана выше в общем виде. **Реакция 4** – разложение тиосульфата натрия, скорость которого растет с увеличением температуры и кислотности раствора.



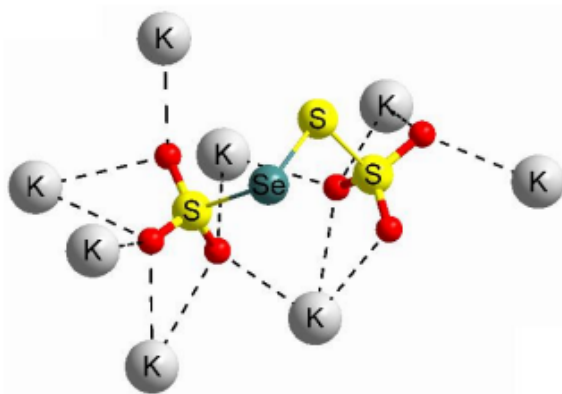
6. Структуры анионов условием задачи задаются однозначно. Для SeSO_3^{2-} считается верной как более «привычная» структура с зарядами на атомах кислорода, так и с анионом на атоме селена. Все анионы структурно подобны соответствующим серным аналогам:



В структурных формулах при наличии кратных связей важно их количество, а не расположение. Верными следует считать также структуры с «полупторными» связями, которые являются наиболее близкими к реальности. Ниже приведены межатомные расстояния в анионах $[\text{SeSO}_3]^{2-}$ и $[\text{SeS}_3\text{O}_6]^{2-}$, определенные методом рентгеноструктурного анализа для соединений $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{SeSO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{SeS}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



На рисунке изображен анион $[\text{SeS}_3\text{O}_6]^{2-}$ в окружении катионов калия, а пунктирными линиями показаны ионные взаимодействия [2]:



Система оценивания:

1.	Уравнения реакций 1, 2 – по 1.5 балла Формула соли А – 1.5 балла	4.5 балла
2.	Количество селенистой кислоты	2 балла
3.	Количество тиосульфата в расчете на 1 моль селенистой кислоты	1.5 балла
4.	Формула Б	1.5 балла
5.	Уравнения реакций 3 и 4 – по 1.5 балла	3 балла
6.	Структурные формулы 5 анионов – по 1.5 балла	7.5 баллов
ИТОГО: 20 баллов		

[1] Alexander J. Blake, Victoria Consterdine, Michael F. A. Dove, Scott Lammas and Linda H. Thompson, *Synthesis and characterisation of tetramethylammonium selenosulfate(VI) tetrahydrate, $(\text{NMe}_4)_2\text{SeSO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$* // J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1998**, pp.3-4, DOI: 10.1039/A707328C;

[2] A. S. Foust, V. Janickis, and K. Maroy, *The selenotetrathionate dianion: preparation and x-ray structures of $\text{K}_2\text{SeS}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]_2\text{SeS}_3\text{O}_6$* // Inorganic Chemistry **1980** V.19 (4), pp.1040-1043, DOI: 10.1021/ic50206a050.