

REAKCIE KYSLIČNÍKA SELÉNOVÉHO S CHLORIDOM A BROMIDOM DRASELNÝM

JÁN FRKÁŇ

Vojenská technická akadémia Antonína Zápotockého v Brne

Spôsob prípravy kysličníka selénového, ktorý opisali F. Toul a K. Dostál [1], umožnil študovať vlastnosti tejto novej zlúčeniny. V práci sme sledovali reakcie kysličníka selénového s chloridom a bromidom draselným.

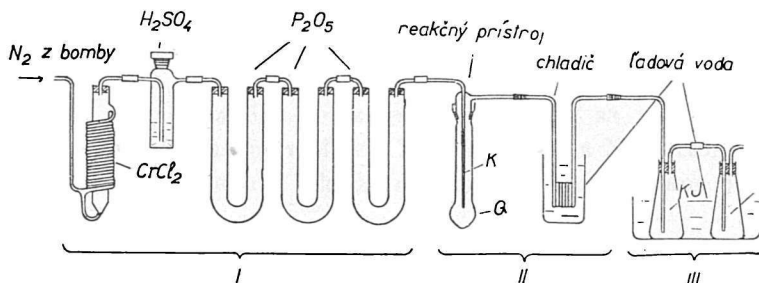
Experimentálna časť

Použité látky

Chlorid a bromid draselný boli zn. „Merck“ analyticky čisté. Kysličník selénový bol pripravený dehydratáciou kyseliny selénovej kysličníkom fosforečným metódou podľa F. Toula a K. Dostála [1]. Pyroselénan draselný bol získaný dehydratáciou kyslého selénanu draselného pri 260—270 °C podľa postupu, ktorý vypracoval Z. Vavřín [2].

Aparatúra a pracovný postup

Pokusy sa robili v aparatúre pozostávajúcej principiálne z troch častí (obr. 1). Na čistenie a sušenie dusíka slúžila prvá časť (I). Druhá časť (II) zahrnovala reakčný prístroj a chladič na zachytenie prehavých tuhých látok. Tretia časť (III) slúžila na analytické stanovenie vyoxydovaných halogénov.



Obr. 1. Schéma aparatúry na sledovanie reakcií kysličníka selénového s chloridom a bromidom draselným.

Látky majúce reagovať boli v určitých váhových pomeroch v prúde dusíka vsypané do reakčnej nádoby Q; po ich premiešaní bola reakčná nádobka Q 3 hod. ponorená do vyhriateho kvapalinového termostatického kúpeľa. Reakciou vyoxydovaný halogén z halogenidov bol strhovaný prúdom dusíka do roztoku jodidu a vylúčený jód sa stanovil tiosíranom; získaný výsledok bol korigovaný o množstvo jódu zachytené v známom roztoku tiosíranu v poslednej premývačke (obr. 1).

Po skončení reakcie boli reakčné produkty prítomné v druhej časti (II) rozpustené v 0,5 N roztoku hydroxydu amónneho. Pri rozpúšťaní uvedených reakčných produktov vo vode by kyselina selénová (vzniknutá z SeO_3 , resp. z $\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_7$) oxydovala halogenidy v roztoku, pričom sama by sa súčasne redukovala. Na neutralizáciu kyseliny selénovej

sa použil malý nadbytok hydroxydu amónneho. Po kvantitatívnom prevedení roztoku z druhej časti (II) do odmernej banky a po doplnení destilovanou vodou sa množstvo Se^{6+} stanovilo jodometricky podľa H. A. Pagela a J. C. Miersa [3] a celkové množstvo selénu sa stanovilo vázkove podľa A. Gutbiera, G. Metznera a J. Lohmanna [4]. Výsledky analytického stanovenia sú uvedené v tab. 1—5. Stanovené množstvo jódu je v tabuľkách prepočítané na halogén vyoxydovaný reakciou. Množstvo Se^{6+} zredukované na Se^{4+} je v tab. 1 a 2 vyjadrené v množstve zredukovaného kysličníka selénového a v tab. 3 a 4 v množstve pyroselénanu draselného zredukovaného na seleničitanovú formu.

Výsledky a diskusia

Výsledky pokusov so zlučovaním kysličníka selénového s chloridom draselným sú zhrnuté v tab. 1 a s bromidom draselným v tab. 2.

Tabuľka 1
Reakcie SeO_3 s KCl

1	2	3	4	5	6	7	8	9
č.	Teplota (°C)	Množstvo vzaté do pokusu			Množstvo SeO_3 zredukované na SeO_2		Množstvo Cl_2 (g)	
		SeO_3 (g)	KCl	Pomer SeO_3 : :2 KCl	(g)	(%)	zistené	vypočítané
2	120	0,2671	0,5093	1:1,62	0,1054	39,46	0,0585	0,0589
3	120	0,2199	0,8940	1:3,46	0,0824	37,47	0,0456	0,0460
4	120	0,2388	1,1896	1:4,24	0,0861	36,06	0,0476	0,0481
5	120	0,2735	1,7642	1:5,49	0,1002	36,64	0,0557	0,0560
6	140	0,9182	0,5763	1:0,53	0,3122	34,00	0,1756	0,1744
7	140	0,2503	0,2665	1:0,91	0,0902	36,04	0,0493	0,0504
8	140	0,2719	0,5950	1:1,86	0,1047	38,51	0,0582	0,0585
9	140	0,2592	1,1930	1:3,92	0,0945	36,46	0,0527	0,0528
10	140	0,2534	1,7572	1:5,90	0,0967	38,16	0,0525	0,0540
11	160	0,2476	0,3018	1:1,04	0,0979	39,54	0,0540	0,0547
12	160	0,2583	0,5848	1:1,93	0,0989	38,29	0,0546	0,0552
13	160	0,2190	0,8986	1:3,49	0,0815	37,21	0,0457	0,0455
14	160	0,2563	1,1746	1:3,90	0,0953	37,18	0,0523	0,0532
15	160	0,2831	1,4820	1:4,46	0,1104	39,00	0,0602	0,0617

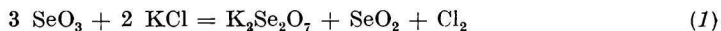
Dobrá zhoda stĺpcov 8 a 9 obidvoch tabuliek svedčí, že jeden mól kysličníka selénového zredukovaný na seleničitanovú formu odpovedá dvom mólam halogenidu draselného zoxydovaného na voľný halogén. Z hodnôt v stĺpci 7 vyplýva, že zmena pomeru SeO_3 : KCl (resp. KBr), ako aj teplota pri pokusoch nemení výťažok redukcii kysličníka selénového, pokiaľ sú halogenidy v nadbytku vzhľadom na stechiometrický pomer daný rovnicou (1) a (2).

V systéme SeO_3 —KCl je asi jedna tretina pôvodného kysličníka selénového schopná redukcii Se^{6+} na Se^{4+} pomerne rýchlou reakciou, zatiaľ čo ďalšie dve

Tabuľka 2
Reakcie SeO_3 s KBr

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Č.	Teplota (°C)	Množstvo vzaté do pokusu			Množstvo SeO_3 zredukované na SeO_2		Množstvo Br_2 (g)	
		SeO_3	KBr	Pomer SeO_3 : 2 KBr	(g)	(%)	zistené	vypočítané
1	120	0,2075	0,4580	1:1,18	0,1040	50,12	0,1329	0,1309
2	120	0,2400	0,9462	1:2,10	0,1303	54,29	0,1639	0,1640
3	120	0,2442	1,4031	1:3,06	0,1323	54,18	0,1631	0,1666
4	120	0,2773	2,0257	1:3,90	0,1524	54,96	0,1884	0,1919
5	120	0,2432	2,3185	1:5,08	0,1265	52,01	0,1601	0,1593
6	140	1,1598	1,2941	1:0,60	0,5757	49,64	0,7184	0,7248
7	140	0,9748	1,5365	1:0,84	0,4926	50,53	0,6142	0,6201
8	140	0,2249	0,9450	1:2,24	0,1209	53,76	0,1532	0,1522
9	140	0,2862	2,0320	1:3,79	0,1617	56,50	0,1998	0,2036
10	140	0,2465	2,7290	1:5,90	0,1282	52,01	0,1598	0,1614
11	160	0,2176	0,4898	1:1,20	0,1173	53,91	0,1434	0,1477
12	160	0,2420	0,8666	1:1,91	0,1375	56,82	0,1700	0,1731
13	160	0,2679	1,8792	1:3,74	0,1520	56,74	0,1866	0,1914
14	160	0,2685	2,7384	1:5,44	0,1542	57,43	0,1915	0,1941

tretiny kyslíčnika selénového sa spotrebujú na vznik pyroselénanu draselného podľa rovnice



Pyroselénan draselný s chloridom draselným prakticky nereaguje. Svedčia o tom výsledky pokusov zhrnuté v tab. 3, podľa ktorých množstvo Se^{6+} zredukované na Se^{4+} sa pohybuje iba okolo 0,5 %.

Tabuľka 3
Reakcie $\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ s KCl

1	2	3	4	5	6	7
Č.	Teplota (°C)	Množstvo vzaté do pokusu (g)		Zistený vyoxydo- vaný Cl_2 (g)	Množstvo $\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ zredukované	
		$\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_7$	KCl		(g)	(%)
1	140	1,1947	2,3900	0,0035	0,0086	0,72
2	140	0,7176	0,7170	0,0017	0,0042	0,59
3	140	0,6495	0,6796	0,0010	0,0025	0,38
4	140	0,8431	0,8347	0,0017	0,0042	0,50
5	140	0,9141	0,7632	0,0016	0,0039	0,43

V systéme $\text{SeO}_3\text{—KBr}$ je asi jedna polovica Se^{6+} schopná redukcie na Se^{4+} pomerne rýchlou reakciou, zatiaľ čo z druhej polovice vzniká selénan draselný podľa rovnice



Ak v systéme $\text{SeO}_3\text{—KBr}$ vzniká pyroselénan, ľahko reaguje ďalej podľa schémy



Svedčia o tom výsledky reakcií pyroselénanu draselného s bromidom draselným, pri ktorých bol postup v porovnaní s predchádzajúcimi pokusmi zmenený tak, že doba reakcie trvala celkom 15 hod. Každé 3 hod. bola reakcia prerušená, načo sa reakčná zmes premiešala za účelom styku reagujúcich látok a stanovilo sa množstvo vyoxydovaného brómu, ekvivalentné zredukovanému Se^{6+} na Se^{4+} . Z výsledkov pokusov (tab. 4) vidieť, že výťažky redukcie sú blízke teoretickej hodnote v zmysle rovnice (3), t. j. 25 %. Ostávajúcich 75 % je vo forme selénanu draselného.

Tabuľka 4
Reakcie $\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ s KBr

1	2	3	4	5		6	7
Č.	Teplota (°C)	Množstvo vzaté do pokusu (g)		Zistené množstvo			
		$\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_7$	KBr	po hod.	vyoxyd. Br_2 (g)	$\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ zredukov.	
						(g)	(%)
1	140	1,3653	1,2516	3	0,2078	0,2263	16,58
				6	0,2521	0,2745	20,11
				9	0,2842	0,3095	22,68
				12	0,3004	0,3271	23,96
				15	0,3088	0,3363	24,63
2	140	0,8939	0,8533	3	0,1284	0,1398	15,64
				6	0,1793	0,1952	21,84
				9	0,2016	0,2195	24,57
				12	0,2084	0,2269	25,39
				15	0,2096	0,2282	25,54
3	140	0,8270	1,0593	3	0,1223	0,1332	16,11
				6	0,1514	0,1649	19,94
				9	0,1698	0,1849	22,36
				12	0,1806	0,1967	23,78
				15	0,1862	0,2028	24,52

Skutočnosť, že reakciou kysličníka selénového s chloridom draselným vzniká pyroselénan podľa rovnice (1) a reakciou pyroselénanu draselného s bromidom

draselným sa tvorí selénan podľa rovnice (3), potvrdzujú ďalej pokusy, pri ktorých sa po 6 hod. reakcii kyslíčnika selénového s chloridom draselným pridal k tuhým reakčným splodinám bromid draselný a reakčná zmes sa nechala ďalej reagovať 9 hod. Analogicky ako pri reakciách pyroselénanu draselného s bromidom draselným i pri týchto pokusoch bola každé 3 hod. reakcia prerušená, reakčná zmes sa premiešala a stanovilo sa množstvo vyoxydovaného halogénu, ekvivalentné zredukovanému Se^{6+} na Se^{4+} . Z výsledkov pokusov zhrnutých v tab. 5, ako aj z obr. 2 názorne vyplýva, že množstvo Se^{6+} zredu-

Tabuľka 5
Reakcie SeO_3 s KCl a nasledujúca reakcia s KBr

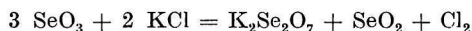
1	2	3			5	6	
		Množstvo vzaté do pokusu (g)				Se^{6+} zredukovaný na Se^{4+} (%)	
		SeO ₃	KCl	KBr		po hod.	reakciou s KCl po pridaní KBr
1	140	1,1082	0,7387	0,8500	3	33,28	51,21
					6	33,97	
					9		
					12		
1	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	51,52
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	53,97
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		
2	140	1,0447	1,1394	2,3451	3	32,93	54,56
					6	33,32	
					9		
					12		

kované na Se^{4+} v prvých šiestich hodinách (t. j. reakciou s KCl) dosahuje asi jednu tretinu a po ďalších deviatich hodinách (t. j. reakciou s KBr) dosahuje asi jednu polovicu z pôvodného množstva kyseličníka selénového. Podľa rovnice (1) redukuje sa pôsobením chloridu draselného jedna tretina kyseličníka selénového na kyselčnik seleničitý a dve tretiny zostávajú v reakčnej zmesi viazané ako pyroselénan. Podľa rovnice (3) redukuje sa bromidom pyroselénan draselný tak, že jedna štvrtina prítomného Se^{6+} sa redukuje na Se^{4+} , čo odpovedá dvom dvanástinám pôvodného kyselčníka selénového. Spolu sa redukuje postupným zahrievaním s chloridom a potom s bromidom draselným jedna polovica pôvodného kyselčníka selénového. V tejto práci získané vyššie výsledky (asi 55 %) sú spôsobené ďalšou možnou redukciovú vzniknutého selénanu bromidom na seleničitanovú formu.

Vďačne spomínam prof. dr. F. Toula za podnet k tejto práci.

Сúhrn

V práci sa študovali reakcie kyselčńíka selénového s chloridom a bromidom draselným pri teplotách nad bodom topenia kyselčńíka selénového. Zistilo sa, že v systéme $\text{SeO}_3\text{—KCl}$ vzniká pyroselénan draselný podľa rovnice



V systéme $\text{SeO}_3\text{—KBr}$ sa tvorí selénan draselný podľa výslednej rovnice



РЕАКЦИИ ТРИОКСИ СЕЛЕНА С ХЛОРИСТЫМ И БРОМИСТЫМ КАЛИЕМ

ЯН ФРКАНЬ

Военно-техническая Академия имени А. Запотоцкого в Брно

Выводы

В настоящей работе изучались реакции триокиси селена с хлористым и бромистым калием при температурах выше температуры плавления триокиси селена. Найдено, что в системе $\text{SeO}_3\text{—KCl}$ протекает реакция образования пироселената калия согласно уравнению



В системе $\text{SeO}_3\text{—KBr}$ образуется селенат калия согласно суммарному уравнению



Поступило в редакцию 6. 6. 1957 г.

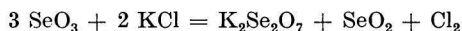
REAKTIONEN DES SELENSÄUREANHYDRIDS MIT KALIUMCHLORID UND KALIUMBROMID

JÁN FRKÁŇ

Technische Militäarakademie Antonín Zápotocký's in Brno

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktionen des Selenensäureanhydrids mit Kaliumchlorid und Kaliumbromid bei Temperaturen über den Schmelzpunkt des Selenensäureanhydrids studiert. Dabei wurde festgestellt, dass beim System $\text{SeO}_3\text{—KCl}$ das Kaliumpyroselenat gemäss der Gleichung



entsteht. Im System $\text{SeO}_3\text{—KBr}$ bildet sich Kaliumselenat gemäss der Endgleichung



In die Redaktion eingelangt den 6. 6. 1957

LITERATÚRA

1. Toul F., Dostál K., Chem. listy 46, 132 (1952). — 2. Vavřín Z., súkromné oznámenie, dosiaľ nepublikované. — 3. Pagel H. A., Miers J. C., Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 10, 334 (1938). — 4. Gutbier A., Metzner G., Lohmann J., Z. anorg. Chem. 41, 291 (1904).

Došlo do redakcie 6. 6. 1957