

## **Тема: Синтез селенітної кислоти**

**Реактиви:** α-селен (металевий селен), дистильована вода, нітратна кислота (концентрований розчин,  $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ), лід.

**Обладнання і посуд:** мірний циліндр на 25 мл, порцелянова випарювальна чашка, електропід, водяна баня, фільтрувальний папір, терези, термометр, пробірки, скляний фільтр.

### **Властивості вихідних речовин та проміжних продуктів синтезу:**

α-Селен (металевий або сірий селен, γ-селен) ( $\text{Se}$ ,  $M = 78,96 \text{ г/моль}$ ) – сіро-чорна металоподібна речовина, крихка, блискуча на зламі, але за температур вищих  $60^\circ\text{C}$  стає пластичною,  $\rho = 4,807 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{\text{пл.}} = 221^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип.}} = 685,1^\circ\text{C}$ . Є найбільш стійкою за стандартних умов алотропною модифікацією селену. На повітрі стійкий; за звичайних умов реагує з фтором і хлором, при нагріванні – з киснем, воднем і металами. У хлоридній та розбавленій сульфатній кислотах не розчиняється. Реагує з нітратною кислотою, концентрованою сульфатною кислотою та концентрованими розчинами лугів. У тонкоподрібненому і особливо у аморфному станах реакційна здатність значно зростає.

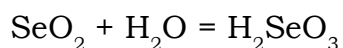
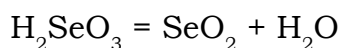
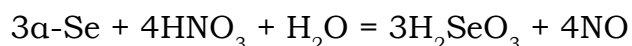
Нітратна кислота ( $\text{HNO}_3$ ,  $M = 63,016 \text{ г/см}^3$ ) (розчин,  $w \approx 67\%$ ) – безбарвна рідина з різким характерним запахом,  $\rho \approx 1,4 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{\text{кип.}} \approx 122^\circ\text{C}$ . Сильна кислота. Сильний окисник. При нагріванні частково розкладається з утворенням бурого газу ( $\text{NO}_2$ ). З водою змішується у будь-яких пропорціях, реагує практично з усіма металами та більшістю неметалів при нагріванні.

Селен діоксид ( $\text{SeO}_2$ ,  $M = 110,96 \text{ г/моль}$ ) – безбарвні кристали або дрібнокристалічний порошок, легкий,  $\rho = 3,954 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл.}} = 340^\circ\text{C}$  (під тиском власної пари);  $t_{\text{субл.}} = 315^\circ\text{C}$ . Пара має жовто-зелений колір із запахом гнилої редьки ( $\text{ГДК} = 0,1 \text{ мг/м}^3$ ). Токсичний, особливо у вигляді пари. Добре розчинний у воді з утворенням селенітної кислоти, гігроскопічний. Розчинний у бензені, метанолі, етанолі ( $k_s^{15} = 0,0667$ ), ацетатній і сульфатній кислотах, ацетоні.

### **Властивості продукту синтезу**

Селенітна кислота ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $M = 128,97 \text{ г/моль}$ ) – безбарвні кристали ромбічної сингонії,  $\rho = 3,004 \text{ г/см}^3$ . Добре розчинна у воді:  $k_s^{20} = 1,667$ ,  $k_s^{40} = 3,44$ ,  $k_s^{60} = 3,83$ , гігроскопічна, непогано розчиняється у етанолі. Повільно розкладається на оксид і воду при кімнатній температурі, при нагріванні вище  $70^\circ\text{C}$  або над осушувачами ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$  тощо) починає розкладатись швидко. Кислота середньої сили:  $K_{a1} = 3,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{a2} = 5 \cdot 10^{-8}$ . Активно виявляє окисно-відновні властивості: реагує у якості окисника з такими відновниками, як  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HCl}$  з утворенням  $\text{Se}$ ; у якості відновника реагує з такими окисниками як  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  (особливо у кислому середовищі) з утворенням селенатної кислоти  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ . Токсична ( $\text{LD}_{50} = 11 \text{ мг/кг}$  маси тіла (миші)), при потраплянні на шкіру викликає опіки.

### **Рівняння хімічних реакцій:**



### Виконання синтезу

1. Зважують на терезах близько 1-1,5 г металевого селену (з точністю до 0,01 г).
2. Зважують суху чисту порцелянову випарювальну чашку (з точністю до 0,01 г).
3. 5-7 см<sup>3</sup> розчину нітратної кислоти, концентрація якого становить 60-68% мас. розводять дистильованою водою удвічі.
4. Зважений селен уміщують у порцелянову випарювальну чашку і додають 6-9 см<sup>3</sup> розведеного розчину нітратної кислоти.
5. Випарювальну чашку уміщують на водяну баню, що кипить, і нагрівають на ній до припинення реакції “розчинення” селену. Якщо об'єм рідини у чашці зменшиться більше, ніж у два рази, і почне виділятися газ бурого кольору, до нього додають 0,5-1 см<sup>3</sup> дистильованої води. Якщо реакція припинилась, а селен залишився, додають 2-3 см<sup>3</sup> розбавленого розчину нітратної кислоти і продовжують нагрівання.
6. Одержаний розчин у разі потреби фільтрують крізь скляний фільтр.
7. Відфільтрований розчин селенітної кислоти знову уміщують у випарювальну чашку і обережно випарюють досуха (**усі етапи роботи окрім фільтрування і зважувань виконуються під тягою!**).
8. Випарювальну чашку із сухим залишком зважують, визначаючи масу селен діоксиду в ній, і потім додають у неї гарячої (80°C) води у кількості 1/5 від маси селен діоксиду.
9. Чашку повільно охолоджують на повітрі, а після охолодження до кімнатної температури ставлять на 10-15 хвилин на лід. Призматичні кристали, що випали, висушують за допомогою фільтрувального паперу, швидко зважують і переносять у склянку з притертим корком.
10. Визначають вихід селенітної кислоти у відсотках від теоретичного.

*Для одержання більш чистого продукту, одержаний у п. 7 селен діоксид очищують сублімацією – накривають чашку великою скляною воронкою і нагрівають чашку до 250-280 °С. Селен діоксид сублімує. На холодних стінках воронки відбувається десублімація селен діоксиду. Очищений селен діоксид перетворюють на селенітну кислоту аналогічно п. 8-9.*

### Ідентифікація продукту

Селенітну кислоту найзручніше виявити за допомогою відновників – продуктом реакції є аморфний селен, що представляє собою порошок червоного або помаранчевого кольору. Найбільш чутливими і селективними відновниками є тіосечовина і гідроксиамін гідрохлорид. Для проведення ідентифікації маленький кристалик продукту синтезу розчиняють у 5-8 мл дистильованої води.

Варіант 1. На фільтрувальний папір уміщують декілька кристаликів тіосечовини. Наносять на них краплину розчину продукту синтезу. Поява помаранчево-червоного осаду селену вказує на те, що продуктом синтезу є селенітна кислота.

Варіант 2. У пробірку з розчином продукту реакції додають краплину хлоридної кислоти до сильнокислої реакції середовища. Туди ж додають 2-3 кристалики гідроксиамін гідрохлориду (NH<sub>2</sub>OH·HCl) і нагрівають до кипіння. Поява червоного осаду вказує на присутність селенітної кислоти.