

y a encore un autre point à satisfaire, qui, suivant ce qui précède, constitue une nouvelle difficulté: Ces 1^a, qui résulteront finalement de l'intégration de (10), doivent être définis de façon uniforme dans tout l'espace.

Ces difficultés laissent présumer que la loi des moments n'est probablement pas susceptible d'être étendue pour le cas de la relativité généralisée. Pourtant, vu l'importance de cette conclusion, les remarques précédentes ne sont pas considérées suffisantes et il faut attendre qu'une démonstration complète en soit donnée.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Εἰς τὴν εἰδικὴν σχετικότητα ἰσχύουν δύο νόμοι διατηρήσεως. Ὁ πρῶτος εἶναι ὁ νόμος τῆς ποσότητος κινήσεως καὶ ἐνεργείας, καὶ ὁ δευτέρος ὁ νόμος τῶν ροπῶν. Ὁ πρῶτος ἀπὸ τοὺς νόμους αὐτοὺς ἰσχύει καὶ εἰς τὴν θεωρίαν τῆς βαρύτητος.

Ὁ νόμος τῶν ροπῶν διευπλώθη ἀρχικῶς διὰ τὴν εἰδικὴν σχετικότητα. Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν διερευνᾶται ἡ δυνατότης τῆς γενικεύσεως τοῦ νόμου αὐτοῦ καὶ διὰ τὴν θεωρίαν τῆς βαρύτητος. Ἡ διερεύνησις στηρίζεται εἰς τὴν διατύπωσιν τοῦ νόμου διὰ τυχόν σύστημα συντεταγμένων εἰς τὸν εὐκλείδειον χῶρον τῆς εἰδικῆς σχετικότητος. Προκύπτουν διάφοροι αὐσιώδεις δυσχερεῖαι διὰ τὴν γενίκευσίν του εἰς τὴν θεωρίαν τῆς βαρύτητος, αἱ ὁποῖαι καθιστοῦν πιθανὸν ὅτι ὁ νόμος τῶν ροπῶν δὲν ἰσχύει εἰς τὴν γενικὴν θεωρίαν τῆς σχετικότητος.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. Τὸ ἀσκορβινικὸν ὀξὺν (βιταμίνη C) ὡς ἀντιδραστήριον εἰς τὴν Ἀναλυτικὴν Χημείαν. III. Προσδιορισμὸς σεληνίου σταθμικῶς, ὑπὸ Ἐλευθερίου Κ. Στάθη*. — Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κ. Ζέγγελη.

Παρατηρήθη ὅτι κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἀσκορβινικοῦ ὀξέος ἐπὶ διαλύματος σεληνιώδους ὀξέος, τὸ σεληνιώδες ὀξὺν ἀνάγεται πρὸς ἐρυθρὸν μεταλλικὸν σελήνιον.

Ἡ ἀντίδρασις αὕτη τοῦ σεληνίου μετὰ τοῦ ἀσκορβινικοῦ ὀξέος ἐχρησιμοποιήθη ἐπιτυχῶς πρὸς ἀνίχνευσιν τοῦ σεληνίου, τὰ ἀποτελέσματα δὲ τῆς μελέτης ταύτης ἀνεκοινώθησαν εἰς τὴν Ἀκαδημίαν Ἀθηνῶν.

Στηριζόμενοι ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως ταύτης προτείνομεν νέαν μέθοδον προσδιορισμοῦ τοῦ σεληνίου σταθμικῶς.

* E. C. STATHIS, Ascorbic acid (vitamin C) as analytical reagent. III Gravimetric determination of selenium.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Πρὸς μελέτην τῆς καθιζήσεως τοῦ σελήνιου ποσοτικῶς ἐχρησιμοποιήσαμεν διαλύματα σεληνιώδους ὀξέος διαφόρου περιεκτικότητος.

Τὰ διαλύματα τοῦ σεληνιώδους ὀξέος παρεσκευάσθησαν ἐκ μεταλλικοῦ σελήνιου, τὸ ὁποῖον ἀπηλλάγη πάσης ξένης προσμίξεως. Πρὸς τοῦτο, μεταλλικὸν σελήνιον διαλύεται εἰς πυκνὸνθειϊκὸν ὀξύ και καθιζάνει διὰ διοξειδίου τοῦ θείου ὡς ἐρυθρὸν σελήνιον. Τοῦτο ἐπαναλαμβάνεται δις και κατόπιν, ἀφοῦ διαλυθῆ τὸ σελήνιον εἰςθειϊκὸν ὀξύ, ἀποστάζεται εἰς ρεῦμα ὑδροχλωρίου.

Τὸ ἀποσταχθὲν σελήνιον συλλέγεται εἰς πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν ὀξύ και τελικῶς καθιζάνει ἐρυθρὸν σελήνιον διὰ διοξειδίου τοῦ θείου.

Τὸ οὕτω λαμβανόμενον ἐρυθρὸν σελήνιον ἐκπλύνεται πολλάκις δι' ὕδατος κατόπιν δι' ἀλκοόλης και τέλος δι' αἰθέρος. Μετὰ τὴν ἐκπλυσιν ξηραίνεται τὸ ἴζημα εἰς τοὺς 30-40° και τελικῶς θερμαίνεται εἰς τοὺς 120° ἐπὶ τρεῖς ὥρας ὁπότε λαμβάνεται τεφρὸν σελήνιον τελείως ξηρὸν.

Πρὸς παρασκευὴν διαλύματος σεληνιώδους ὀξέος ὠρισμένη ποσότης τοῦ ὡς ἀνωτέρω ληφθέντος σεληνίου διαλύεται εἰς νιτρικὸν ὀξύ 1.2-1.3 ἐπὶ ἀτμολούτρου.

Μετὰ τὴν διάλυσιν τοῦ σεληνίου μεταφέρεται τὸ διάλυμα, ἀφοῦ ψυχθῆ, εἰς ὀγκομετρικὴν φιάλην και συμπληροῦται μέχρι τῆς γραμμῆς δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος.

Κατὰ τὸν ἀνωτέρω τρόπον παρεσκευάσθησαν διάφορα διαλύματα, τὰ ὁποῖα ἐχρησιμοποιήσαμεν εἰς τοὺς ἐκτελεσθέντας προσδιορισμοὺς τοῦ σεληνίου.

Ἵνα ἐλέγξωμεν τὴν ἀκρίβειαν τῆς καθιζήσεως τοῦ σεληνίου ποσοτικῶς, ὠρισμένα κ.έ. ἐκ τοῦ ὡς ἀνω ληφθέντος διαλύματος ἐξατμίζονται ἐπὶ ἀτμολούτρου μέχρι ξηροῦ. Τὸ ξηρὸν ὑπόλειμμα διαλύεται εἰς πυκνὸν ὑδροχλωρικὸν ὀξύ και τὸ διάλυμα, τὸ ὁποῖον καλύπτεται δι' ὑάλου ὠρολογίου, θερμαίνεται ἐπὶ ἀτμολούτρου πρὸς ἐκδίωξιν τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος.

Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος ψύχεται τὸ διάλυμα και καθιζάνει τὸ σελήνιον ὑπὸ τὴν ἐρυθρὰν ἀλλοτροπικὴν μορφήν δι' ὕδατικοῦ διαλύματος ἀσκορβινικοῦ ὀξέος. Ἀφοῦ συμπληρωθῆ ἡ καθιζήσις τοῦ σεληνίου ἀποχύνεται τὸ ὑπεράνω τοῦ ἴζηματος ὑγρὸν και συλλέγεται τὸ ἴζημα εἰς ὑάλινον φίλτρον No 4. Μετὰ τὴν τελείαν ἐκπλυσιν τοῦ ἴζηματος δι' ὕδατος, ἀλκοόλης και αἰθέρος ξηραίνεται τὸ ἴζημα μέχρι σταθεροῦ βάρους.

Ἐκ τῶν ἐκτελεσθέντων προσδιορισμῶν προκύπτει ὅτι αἱ ἀκόλουθοι συνθηκαί πρέπει νὰ λαμβάνωνται ὑπ' ὄψιν κατὰ τὴν καθιζήσιν τοῦ σεληνίου:

Ἡ ἐξάτμισις τῶν διαλυμάτων τοῦ σεληνιώδους ὀξέος πρέπει νὰ γίνεται ἐπὶ

ἀτμολούτρου πρὸς ἀποφυγὴν ἀπωλειῶν λόγῳ πτητικότητος.

Τὸ σελήνιον καθιζάνει καλύτερον ἀπὸ ἰσχυρῶς ὄξινα δι' ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος διαλύματα, διὰ προσθήκης περισσείας ἀντιδραστηρίου ἐν ψυχρῷ. Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς δὲν σχηματίζεται μονοχλωριοῦχον σελήνιον.

Ἡ καλύτερα θερμοκρασία διὰ τὴν καθίζησιν εὐρέθῃ ἢ τῶν 20° C. Ἄνω τῆς θερμοκρασίας ταύτης τὸ ἴζημα συσπειροῦται καὶ ἐγκλείει ξένας προσμίξεις αἵτινες δὲν ἀποχωρίζονται δι' ἐκπλύσεως. Ἐὰν ἡ θερμοκρασία κατὰ τὴν καθίζησιν εἶναι κάτω τῶν 15° C ἐπιβραδύνεται ἡ καθίζησις.

Τὸ διάλυμα μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ ἀντιδραστηρίου δὲν πρέπει νὰ ὑπερβαίῃ τὰ 200 κ.έ, πρέπει δὲ νὰ περιέχη 150 κ.έ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος εἰδ. β. 1.19 καὶ 50 κ.έ ὑδατικοῦ διαλύματος ἀντιδραστηρίου.

Τὸ ὑδατικὸν διάλυμα τοῦ ἀντιδραστηρίου πρέπει νὰ εἶναι πρόσφατον καὶ νὰ περιέχη 0.6 γρ. ἀσκορβινικοῦ ὀξέος εἰς 50 κ.έ διὰ 0.1 γρ. σεληνίου.

Ἐπίδρασις ξένων ἰόντων. Ἡ μέθοδος δοκιμασθεῖσα ἐπίσης εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ σεληνίου παρουσία τελλουρίου, χαλκοῦ, βισμούθιου καὶ ἀρσενικοῦ ἔδωκεν ἄριστα ἀποτελέσματα.

Εἰς τὸν πίνακα I δίδονται ἀποτελέσματα ἀπλῶν προσδιορισμῶν σεληνίου καθὼς καὶ τινων προσδιορισμῶν παρουσία τελλουρίου, χαλκοῦ, βισμούθιου καὶ ἀρσενικοῦ.

Μέθοδος προσδιορισμοῦ. Κατόπιν τῶν ἐκτελεσθέντων πειραμάτων ἡ ἀκόλουθος μέθοδος εὐρέθῃ ἢ πλέον ἱκανοποιητικὴ διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ σεληνίου.

Τὸ ὄξινον διὰ νιτρικοῦ ὀξέος διάλυμα, τὸ ὁποῖον δὲν πρέπει νὰ περιέχη πλέον τοῦ 0.1 γρ. σεληνίου, ἐξατμίζεται μέχρι ξηροῦ, ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως 250 κ.έ ἐπὶ ἀτμολούτρου. Τὸ ὑπόλειμμα διαλύεται εἰς 50 κ.έ. ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος εἰδ. β. 1.19, καλύπτεται δι' ὑάλου ὠρολογίου καὶ θερμαίνεται τὸ διάλυμα ἐπὶ ἀτμολούτρου πρὸς ἀπομάκρυνσιν τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος.

Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τοῦ νιτρικοῦ ὀξέος προστίθενται 100 κ.έ. ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος εἰδ. β. 1.19, ψύχεται τὸ διάλυμα εἰς τοὺς 20° C καὶ καθιζάνει τὸ σελήνιον διὰ προσθήκης 50 κ.έ. ὑδατικοῦ διαλύματος ἀσκορβινικοῦ ὀξέος ὑπὸ ἀνάδευσιν. Ἀφίεται τὸ ἴζημα νὰ συσπειρωθῇ ἐπὶ 2-3 ὥρας καὶ διηθεῖται διὰ προζυγισθέντος ὑαλίνου χωνευτηρίου No 4.

Μετὰ τὴν ἀπόθεσιν τοῦ ἴζηματος, ἐκπλύνεται τοῦτο πρῶτον διὰ ψυχροῦ ὕδατος, κατόπιν δι' ἀλκοόλης καὶ τέλος δι' αἰθέρος. Μετὰ τὴν τελείαν ἐκπλυσιν ξηραίνεται τὸ ἴζημα εἰς τοὺς 40° C καὶ κατόπιν θερμαίνεται εἰς τοὺς 120°-130° μέχρι σταθεροῦ βάρους.

Σημείωσις. Ἐφ' ὅσον ἡ καθίζησις τοῦ σεληνίου γίνεται παρουσία ἄλλων

ιόντων ή έκπλυνσις τοῦ ἰζήματος γίνεται κατ' ἀρχάς διὰ πυκνοῦ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος.

Ἐφαρμογή τῆς μεθόδου. Ἡ μέθοδος περαιτέρω ἐφηρομόσθη εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ σεληνίου εἰς σεληνιοῦχα μεταλλεύματα.

Τὴν ἀκόλουθον πορείαν ἀναλύσεως ἠκολουθήσαμεν κατὰ τὴν ἀνάλυσιν μεταλλεύματος, τοῦ ὁποίου τὰ κύρια συστατικά ἦσαν Βερζελιανίτης (Cu_2Se) καὶ Ἀσβεσίτης (CaCO_3), 2.5 γρ. τοῦ λεπτῶς κονιοποιεθέντος δείγματος τίθενται ἐντὸς ποτηρίου ζέσεως καὶ καλύπτονται ὑπὸ 5 κ.έ. ὕδατος καὶ 30 κ.έ. πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος. Μετὰ τὴν διάλυσιν τοῦ δείγματος, ἐντὸς τοῦ ποτηρίου ζέσεως, τὸ ὁποῖον καλύπτεται δι' ὕαλου ὥρολογίου, ἐξατμίζεται ἐπὶ ἀτμολούτρου μέχρι ξηροῦ. Ἐπαναλαμβάνεται ἡ ἐξάτμισις μέχρι ξηροῦ διὰ νιτρικοῦ ὀξέος καὶ παραλαμβάνεται τὸ ὑπόλειμμα διὰ 10 κ.έ. πυκνοῦ νιτρικοῦ ὀξέος καὶ 30 κ.έ. ὕδατος.

Διηθεῖται τὸ ἀδιάλυτον ὑπόλειμμα, ἐκπλύνεται δι' ὕδατος καὶ παραλαμβάνεται τὸ διήθημα εἰς ὄγκομετρικὴν φιάλην 250 κ.έ.

100 κ.έ. ἐκ τοῦ διηθήματος καταγράφονται ὡς ἐξετέθη ἀνωτέρω καὶ καθιζάνει τὸ σελήνιον διὰ διαλύματος ἀσκορβινικοῦ ὀξέος.

Τὰ ἀποτελέσματα εἰς διπλὸν τοῦ ἐξετασθέντος δείγματος εὐρέθησαν ὡς ἀκολούθως :

Εὐρεθέν σελήνιον

α) 2.55 %

β) 2.60 %

Ἡ ἑκατοστιαία σύνθεσις τοῦ δείγματος ἔχει ὡς κατωτέρω :

SiO_2 0.29, Fe_2O_3 0.10, Al_2O_3 0.14, CaO 52.02, MgO ἴχνη, Se 2.54, Cu 4.08, CO_2 40.84 %.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Νέα μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ σεληνίου σταθμικῶς περιγράφεται, ἣτις στηρίζεται ἐπὶ τῆς ἀναγωγῆς τοῦ σεληνιῶδους ὀξέος εἰς ἐρυθρὸν μεταλλικὸν σελήνιον.

Ἐκ τῶν ἐκτελεσθέντων πειραμάτων προκύπτει ὅτι τὸ ἀσκορβινικὸν ὀξύ εἶναι ἄριστον ἀντιδραστήριον διὰ τὴν ἀνίχνευσιν καὶ προσδιορισμὸν τοῦ σεληνίου.

Ascorbic acid (vitamin C) as an analytical reagent.

III Gravimetric determination of selenium.

It was observed in the course of qualitative studies that a selenium solution containing strong hydrochloric acid, in the cold gives, with an

aqueous solution of ascorbic acid the amorphous red variety, which on warming, goes to the grey crystalline form (1).

The detailed investigation of this reaction has proved that it can be effectively used for the detection of selenium.

Further studies on the use of ascorbic acid led to the present work. The purpose of this paper is to describe a gravimetric method for the determination of selenium.

EXPERIMENTAL

Preparation and solution of selenium. In order to study the precipitation of selenium quantitatively solutions of selenious acid of various concentrations are prepared.

To free selenium from any foreign matter, the analytical reagent grade is treated with sulfuric acid and reduced to red selenium by sulfur dioxide (2). This treatment is repeated twice and finally selenium is distilled from sulfuric acid solution in a current of hydrochloric acid (3). The distilled selenium is collected in a receiver and red elementary selenium is precipitated from this strong hydrochloric acid solution by sulfur dioxide. The precipitated selenium is washed with cold water several times, then with alcohol and finally with ether. The red selenium is dried for three hours at 30-40°C afterwards it is heated to 120°C for two hours to render the selenium perfectly dry.

A known amount of this product was weighed out and dissolved in nitric acid of sp. gr. 1.2-1.3 on the water bath. After the solution has attained room temperature it is transferred in a volumetric flask and diluted with cold water to the mark.

Various solutions were prepared by this way and used in all the determinations.

Precipitation of selenium. In order to check the accuracy of the precipitation a known volume of the solution obtained by the above method is taken in a beaker and evaporated to dryness on the water bath. The residue is dissolved in concentrated hydrochloric acid and the solution, which is covered with a watch glass, is warmed to expel all free nitric acid.

The solution is then cooled and red selenium is precipitated by the addition of an aqueous solution of ascorbic acid.

When complete precipitation has been attained the supernatant liquor

is decanted through a filter crucible. After thorough washing by cold water followed by alcohol and ether the precipitate is dried to constant weight.

From the various already carried out determinations it is interesting to consider the following conditions in the determination of selenium:

The evaporation of the selenious acid should be made on the water bath in order to avoid loss by volatilization.

The element is best obtained, from a solution containing strong hydrochloric acid, by the addition in the cold, of an excess of the reagent. Under such conditions, selenium monochloride is not formed.

The best attained temperature is 20°C. Above this temperature the selenium agglomerates and occludes impurities which cannot be washed out. If the temperature is below 15°C the precipitation is delayed.

The finally obtained volume of the solution with the addition of the reagent is made up to 200 ml. and in it should be contained 150 ml. of hydrochloric acid sp. gr. 1.19 and 50 ml. of the aqueous solution of the reagent.

The reagent should be freshly prepared and should contain 0.6 gr. of ascorbic acid in 50 ml. for 0.1 gr. of selenium.

The results of a few simple determinations as well as of a few separations of selenium from tellurium, copper or bismuth are given in the table I.

TABLE I. DETERMINATION OF SELENIUM AFTER PRECIPITATION WITH L - ASCORBIC ACID

| SELENIUM Present Gram | SELENIUM Found Gram | Difference Mg. | SELENIUM Present Gram | SELENIUM Found Gram | Difference Mg. |
|-----------------------|---------------------|----------------|-----------------------|---------------------|----------------|
| 0.0985 | 0.0984 | - 0.1 | 0.0265 ^c | 0.0264 | - 0.1 |
| 0.0787 | 0.0785 | - 0.2 | 0.0150 | 0.0151 | 0.1 |
| 0.0675 | 0.0674 | - 0.1 | 0.0150 | 0.0150 | 0.0 |
| 0.0675 ^a | 0.0675 | 0.0 | 0.0075 | 0.0076 | 0.1 |
| 0.0336 | 0.0337 | 0.1 | 0.0075 | 0.0075 | 0.0 |
| 0.0336 ^b | 0.0335 | - 0.1 | 0.0075 ^d | 0.0075 | 0.0 |
| 0.0265 | 0.0266 | 0.1 | . . | . . | . . |

(a) Solution also contained 0.030 gram of Te.

(b) Solution also contained 0.019 gram of Cu.

(c) Solution also contained 0.05 gram of As and 0.05 gram of Bi.

(d) Solution also contained 0.015 gram of Te.

Influence of various ions. The procedure was further tested by determining selenium in the presence of other elements usually occurring in natural ores of selenium.

The method as given above has been found to be unaffected by the presence of tellurium, copper, bismuth and arsenic.

Silver ions are precipitated in hydrochloric acid solution as chlorides and can be quantitatively separated.

Mercury is reduced by the reagent and should be removed.

Gold is precipitated at the same time but can be separated by treating the well-washed precipitate with nitric acid, sp. gr. 1.25, which will dissolve the selenium but not the gold.

The following procedure given in details has been found the most satisfactory for the determination of selenium.

Recommended Procedure. The nitric acid solution containing no more than 0.1 gr. of selenium, is evaporated to dryness, in a 250 ml. beaker, on the water bath. The residue is dissolved in 50 ml. of hydrochloric acid sp. gr. 1.19 and the solution warmed on the water bath to expel all free nitric acid. After nitric acid is expelled 100 ml. of hydrochloric acid sp. gr. 1.19 are added and selenium is precipitated at 26° C by adding 50 ml. of an aqueous solution of ascorbic acid with constant stirring. The solution is then allowed to stand for 2-3 hours and filtered through a previously weighed filter crucible No 4. The precipitated selenium is washed first by decantation with cold water then with alcohol and finally with ether. After thorough washing the red selenium is dried at 40° C and then it is heated at 120-130° C to constant weight.

Note. When selenium is precipitated in the presence of other elements the washing of the precipitate should first be done by concentrated hydrochloric acid.

Application of the method. The method as given above was also used to determine the amount of selenium in seleniferous materials.

The following procedure was adopted in the analysis of an ore of which the principal constituents were Berzelianit (Cu_2Se) and Calcite (CaCO_3).

From the finely powdered sample 2.5 gr. are placed in a beaker and 5 ml. of water are added followed by 30 ml. of concentrated nitric acid. After the sample has dissolved in the beaker, which is covered with a watch glass, it is evaporated to dryness on the water bath. The evaporation to

dryness with nitric acid is repeated and the residue taken up in 10 ml. concentrated nitric acid and 30 ml. of water.

The insoluble matter is filtered off and the solution received in a 250 ml. volumetric flask. A 100 ml. of the filtrate are treated as directed above and selenium is precipitated by ascorbic acid.

The results obtained by duplicate determinations are as follow:

Selenium found

a) 2.55 % b) 2.60 %

The average composition of the sample was found:

SiO₂ 0.29, Fe₂O₃ 0.10, Al₂O₃ 0.14, CaO 52.02, MgO traces, Se 2.54, Cu 4.08, CO₂ 40.84%.

CONCLUSION

An accurate gravimetric method for the determination of selenium has been developed, based on the reduction of selenious acid by ascorbic acid.

From the various experiments carried out it has been proved that ascorbic acid is an excellent reagent for the detection and estimation of selenium.

REFERENCES

- (1) E. C. Stathis, Praktika Akademy of Athens, 18 (1943), p. 254-256.
- (2) Divers and Shimose, Chem. News (51) 19 (1885).
- (3) Victor Lenher and D. P. Smith, J. Ind. Eng. Chem. (16) (1924), 837.