

Tesis de Posgrado

Ensayos sobre la microdeterminación de selenio por iodometría

Vara, Raúl P. J.

1945

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Vara, Raúl P. J.. (1945). Ensayos sobre la microdeterminación de selenio por iodometría. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0402_Vara.pdf

Cita tipo Chicago:

Vara, Raúl P. J.. "Ensayos sobre la microdeterminación de selenio por iodometría". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1945.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0402_Vara.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas, y
Naturales

ESCUELA DEL DOCTORADO EN QUIMICA

~~T E S I S~~

ENSAYOS SOBRE LA MICRODETERMINACION DE SELENIO
POR IODOMETRIA

T E S I S

para optar al título de Doctor en Química
presentada por

Raúl P.J. Vara

Tesis 402

Expreso mi más profundo agradecimiento al Dr. Pedro Cattaneo por la dirección de este trabajo.

Quedo reconocido también al Dr. Venancio Deulofeu por la cesión de uno de los laboratorios de su Cátedra en el cual dicho trabajo se llevó a cabo.

Raúl P. J. Vaya

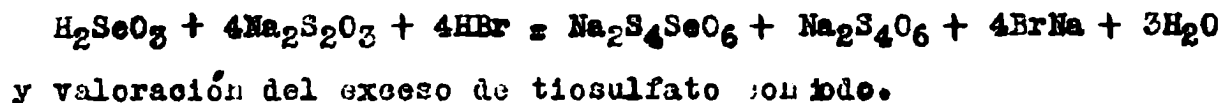
Introducción

El tema que debió ocuparme, fué la determinación de selenio en los trigos argentinos, y a tal efecto, me dispuse a efectuar algunos ensayos de recuperación de cantidades conocidas de selenio, en cada una de las etapas u operaciones de que consta el método.

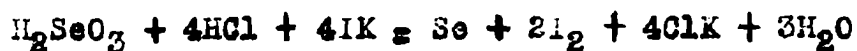
Hice esto siguiendo la técnica dada por Klein (1) en su trabajo, adoptada por Schicht (2) en su tesis con algunas modificaciones, pero reemplazando la valoración de Norris y Fay (3), por la que usó Bianchi (4) en la determinación de selenio en azufre.

El método dado por Klein (1), consiste en efectuar primeramente la destrucción de las materias orgánicas de la muestra, luego efectuar la destilación del producto obtenido habiéndole adicionado una cierta cantidad de solución de bromo en ácido bromhídrico (que tanto en el trabajo de Schicht(2) como en el presente, fué reemplazada por solución de bromo en ácido clorhídrico), reducción del destilado con anhídrido sulfuroso e hidroxilamina clorhídrica, filtración del producto resultante con un filtro de vidrio 304 (que retiene el selenio en el caso de que aquél lo contenga), disolución sobre el filtro por medio de una solución bromo-bromhídrica (solución más diluida que la empleada en la destilación), y, previa destrucción del exceso de bromo por agregado de fenol, valoración del selenio que puede hallarse en el producto final obtenido.

La valoración de Norris y Lay consiste en el agregado de un exceso de tiosulfato, que en presencia de ácido selenioso da lugar a la reacción:



En lugar de seguir ese procedimiento, Bianchi (4) añadía a la solución que podía contener selenio, un exceso de yoduro de potasio, que en ese caso da lugar a la reacción:



y valoraba el yodo separado, con solución de tiosulfato.

No teniendo en cuenta la destrucción de materia orgánica, que puede considerarse desligada de las operaciones subsiguientes, puede suponerse el proceso dividido en tres etapas: la destilación, 2a reducción filtrado y disolución, y 3a valoración.

En los ensayos de recuperación de selenio a través de la etapa 3a, de las 2a y 3a, y de las 1a, 2a y 3a, obtuve en algunos casos buenos resultados; sin embargo en la 3a, es decir en la valoración aislada, hallé valores afectados de gran error, y repetidos estos ensayos, los errores fueron confirmados.

---o---

Ensayos hechos con el objeto de saber cual de las drogas utilizadas era la causante de las anomalías observadas

En la suposición de que los fenómenos anotados se debieran a impurezas accidentales o no de alguno de los reactivos, preparé nuevamente las soluciones de éstos, usando para ello drogas de otra

precedencia. Hice algunos ensayos y los resultados obtenidos fueron iguales a los anteriores; he aquí algunos ejemplos:

<u>Selenio añadido</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Selenio hallado</u>
13 gamas	0,495	9,8 gamas
13 "	0,485	9,6 "
13 "	0,44	8,7 "
13 "	0,37	7,3 "

Ante este resultado podía todavía haber duda sobre la solución de ácido selenioso utilizada como muestra, y por tanto, luego de renovarla, los ensayos fueron repetidos, con resultados como éstos:

<u>Selenio añadido</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Selenio hallado</u>
10 gamas	0,375	7,4 gamas
10 "	0,44	8,7 "
10 "	0,315	6,2 "
10 "	0,355	7,0 "

Quedaba la posibilidad de llevar a cabo las valoraciones en ausencia de algunos de los reactivos, es decir, de aquellos que no desempeñan en la misma, más función que igualar las condiciones en que ellas se efectúan cuando van precedidas de otras operaciones.

Para comprender el cuadro de los resultados obtenidos, así como los resultados de las experiencias posteriores, es conveniente conocer la técnica seguida en estos ensayos. Se procede así:

A la muestra colocada en el tubo de titulación, se le añade dos ml de solución bromo-clorhídrica (la cual se prepara - de acuerdo con Bianchi (4) - con 5 ml de solución de bromo al 1 %, en ácido

clorhídrico + 10 ml de agua saturada de bromo + 85 ml de agua), luego se añade tres ml de agua destilada, se hace homogéneo el contenido del tubo con el agitador especial, se añaden cuatro gotas de solución de fenol al 5% (se forma tribromofenol que anula la acción oxidante del bromo en las operaciones subsiguientes), se agita nuevamente, se agrega dos ml de agua destilada lavando en lo posible la varilla del agitador y las paredes del tubo, se agita otra vez, lavando las paredes del tubo con gotas de líquido arrastradas con la bolita del agitador, y se calienta cinco minutos al baño maría. Una vez que se ha enfriado, se añade 1 ml de solución de ioduro de potasio al 5%, se agita, se deja un minuto y medio a dos minutos en reposo, se agrega medio ml de solución de almidón al 5 por mil, se agita, y se titula con solución de tiosulfato N/1000 utilizando una microbureta graduada al centésimo de ml, haciendo homogéneo el contenido del tubo con el agitador, después de cada agregado de tiosulfato, hasta que el líquido azul cambia de color, pasando de aquél a rojo amarillento; el color debe observarse en el tubo, de arriba hacia abajo (cada ml de tiosulfato gastado, equivale a 19,7 - 19,8 gamas de selenio).

Todos los ensayos del cuadro siguiente fueron hechos reemplazando los dos ml de solución bromo-clorhídrica por dos ml de solución de ácido clorhídrico al 5%, y en la mitad de ellos se suprimió el fenol.

<u>Se añadido</u>	<u>Fenol</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>S. hallado</u>
10 gamas	no	0,525	10,6 gamas
10 "	no	0,525	10,4 "

<u>Se añadido</u>	<u>Fenol</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>	<u>o</u>
10 gamas	no	0,515	10,2 gamas	
10 "	no	0,53	10,5 "	
10 "	no	0,53	10,5 "	
10 "	si	0,51	10,1 "	
10 "	si	0,51	10,1 "	
10 "	si	0,53	10,5 "	
10 "	si	0,525	10,4 "	
10 "	si	0,52	10,3 "	

Se dedujo que los valores bajos se debian a la acción del bromo, pues los ensayos hechos sin él, dieron resultados normales. En cuanto al fenol, demostró no tener ninguna influencia.

---o---

Ensayos hechos con bromo de otras marcas

En la creencia de que los fenómenos observados se debieran a alguna impureza contenida en el bromo utilizado, se decidió substituirlo por otros de procedencia o marca diferente.

Designemos el bromo usado hasta ahora, bromo 1. He aquí los datos obtenidos con el bromo 2.

<u>Se agregado</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	0,36	7,1 gamas
10 "	0,37	7,3 "
10 "	0,38	7,5 "
10 "	0,37	7,3 "
10 "	0,32	6,3 "

<u>Se agregado</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	0,30	5,9
10 "	0,24	4,7
10 "	0,275	5,4
10 "	0,45	8,9
10 "	0,48	9,5
10 "	0,45	8,9

He aquí las valoraciones hechas con el bromo que llamaremos bromo 3 y los resultados:

<u>Se agregado</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	0,445	8,8
10 "	0,20	3,9
10 "	0,175	3,4
10 "	0,165	3,3
10 "	0,145	2,9
10 "	0,275	5,4
10 "	0,20	3,9

La serie que sigue fué hecha con los bromos 2,3 y otro que llamaremos 4

<u>Se agregado</u>	<u>Bromo n°</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	4	0,29	5,7
10 "	4	0,335	6,6
10 "	4	0,355	7,0
10 "	4	0,18	3,5
10 "	4	0,32	6,3
10 "	4	0,325	6,4
10 "	2	0,25	4,9

<u>Se agregado</u>	<u>Bromo N°</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	2	0,13	2,6 gamas
10 "	2	0,275	5,4 "
10 "	2	0,12	2,4 "
10 "	3	0,41	8,1 "
10 "	3	0,32	6,3 "
10 "	3	0,425	8,4 "
10 "		0,295	5,8 "

---0---

Influencia del tiempo de contacto de la solución de bromo con la solución de ácido selenioso sobre los resultados de las valoraciones

En vista de estos resultados se quiso observar el efecto que pudiera tener sobre los datos de valoración, el tiempo de contacto entre la solución de ácido selenioso que constituye la muestra, y la solución de bromo. Con ese objeto se hizo series de determinaciones, en las cuales, la única diferencia entre sus ensayos, fué la del tiempo de contacto citada.

<u>Se agregado</u>	<u>Tiempo de contacto</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	directa	0,535	10,6 gamas
10 "	directa	0,545	10,8 "
10 "	1h,15 m	0,315	6,2 "
10 "	1h,15 m	0,31	6,1 "
10 "	2h,10 m	0,215	4,2 "
10 "	2h,10 m	0,22	4,3 "

---0---

<u>Se agregado</u>	<u>Tiempo de contacto</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	directa	0,58	11,4 gamas
10 "	$\frac{1}{2}$ h	0,34	6,7 "
10 "	1h	0,24	4,7 "
10 "	1h	0,245	4,8 "
10 "	2h	0,115	2,3 "
10 "	2h	0,09	1,8 "

Como puede ser observado, los tiempos tienen una gran influencia, y para comparar, fueron hechas series semejantes, reemplazando la solución de bromo por un volumen igual de solución de ácido clorhídrico al 5%

<u>Se agregado</u>	<u>Tiempo de contacto</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	directa	0,46	9,1 gamas
10 "	15 m	0,45	8,9 "
10 "	1h,25m	0,45	8,9 "
10 "	1h,25m	0,46	9,1 "
10 "	2h,20m	0,45	8,9 "
10 "	2h,20m	0,43	8,5 "
10 "	directa	0,43	8,5 "
10 "	$\frac{1}{2}$ h	0,43	8,5 "
10 "	1 h	0,42	8,3 "
10 "	1 h	0,40	7,9 "
10 "	2 h	0,44	8,7 "
10 "	2 h	0,38	7,5 "

En este caso, si bien los errores de algunos de los ensajos son muy grandes, no se advierte ninguna relación entre los tiempos de contacto y los valores obtenidos.

Como entre las impurezas habituales del Br, o por lo menos impurezas posibles, figura el Cl, y como éste oxida al ácido selenioso a ácido selénico, el cual no es reducido por el yoduro de potasio en las condiciones en que se trabaja en este caso, y por lo tanto no es valorable por el método utilizado en estas experiencias y como las anomalías observadas aparentan presencia de selenio menor que el que realmente existe, se pensó en la posibilidad de que los fenómenos anotados se debieran al hecho de que el bromo es tuviera impurificado por Cl. Si así fuera, añadiendo a la solución de bromo, cristales de bromuro de potasio, el inconveniente debería quedar subsanado, pues el bromo del bromuro sería puesto en libertad por el cloro libre, y ya no habría acción de este último.

Se hizo pues una serie añadiendo bromuro de potasio a la solución clorhídrica de bromo, para aclarar este punto:

<u>Se agregado</u>	<u>Tiempo de contacto</u>	<u>ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	directa	0,54	10,7 gamas
10 "	directa	0,54	10,7 "
10 "	½h	0,475	9,4 "
10 "	1h	0,5	9,9 "
10 "	1h	0,485	9,0 "
10 "	2h	0,455	9,0 "
10 "	2h	0,485	9,6 "

Parecería confirmarse con estos resultados la presunción

que precede al cuadro.

En presencia de estos hechos se decidió llevar a cabo una experiencia que decidiera sobre lo expuesto.

Experiencias tendientes a aclarar la posible presencia de cloro en el bromo

Antes de proceder a la purificación del bromo, que asegurara la eliminación de cloro en el caso de contenerlo, se hizo varias series comparativas con la droga en cuestión, una de ellas utilizando solución clorhídrica de bromo, la segunda usando solución bromhídrica de bromo, una tercera con añadido de bromuro de potasio a la solución clorhídrica de bromo. Además fué hecha otra serie sin bromo, utilizando en su lugar una solución de ácido clorhídrico al 4%. Se repitió en esta forma series anteriores, con el objeto de dejar bien establecidos los resultados, antes de proceder a la purificación.

Serie con solución clorhídrica de bromo

<u>Se agregado</u>	<u>Tiempo de Contacto</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>S. hallado</u>
10 gamas	directa	0,60	11,8 gamas
10 "	"	0,65	12,8 "
10 "	"	0,66	13,0 "
10 "	1h	0,29	5,7 "
10 "	1h	0,23	4,5 "
10 "	1h	0,30	5,9 "
10 "	2h	0,195	3,8 "
10 "	2h	0,28	5,5 "
10 "	2h	0,105	2,1 "

Serie con solución de ácido clorhídrico 5%

<u>Se agregado</u>	<u>Tiempo de contacto</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	directa	0,54	10,7 gamas
10 "	directa	0,55	10,9 "
10 "	directa	0,535	10,6 "
10 "	1 h	0,53	10,5 "
10 "	1 h	0,53	10,5 "
10 "	1 h	0,54	10,7 "
10 "	2 h	0,50	9,9 "
10 "	2 h	0,505	10,0 "
10 "	2 h	0,485	9,6 "

Serie con solución clorhídrica de bromo y bromuro de potasio

<u>Se agregado</u>	<u>Tiempo de contacto</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	directa	0,52	10,3 gamas
10 "	directa	0,55	10,9 "
10 "	directa	0,52	10,3 "
10 "	1 h	0,53	10,5 "
10 "	1 h	0,52	10,3 "
10 "	1 h	0,535	10,6 "
10 "	2 h	0,535	10,6 "
10 "	2 h	0,51	10,1 "
10 "	2 h	0,54	10,7 "

Serie con solución de bromo en ácido bromhídrico

<u>Se agregado</u>	<u>Tiempo de contacto</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	directa	0,58	11,4 gamas

<u>Se agregado</u>	<u>Tiempo de contacto</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	directa	0,59	11,6 gamas
10 "	directa	0,61	12,0 "
10 "	1 h	0,57	11,2 "
10 "	1 h	0,58	11,4 "
10 "	1 h	0,565	11,1 "
10 "	2 h	0,59	11,6 "
10 "	2 h	0,59	11,6 "
10 "	2 h	0,595	11,7 "

Hecho esto, fué añadido al bromo (con una porción del cual fueron preparadas las soluciones utilizadas en los ensayos anteriores) cristales de bromuro de potasio, y durante los siete días que duró el contacto entre ambos, se agitó con el objeto de favorecerlo. Una vez transcurrido ese período, el bromo fué colocado en un balón juntamente con el bromuro de potasio que contenía, y de él fué destilado, despreciándose la primer fracción recogida (en la cual pasa el cloro mezclado con el bromo, en el caso de que éste lo contenga). Con el bromo así obtenido fué preparada solución bromo clorhídrica y solución bromo clorhídrica conteniendo bromuro de potasio.

Con esas soluciones se efectuaron ensayos semejantes a los anteriores, cuyos resultados son dados a continuación.

Serie con solución clorhídrica de bromo destilado

<u>Se agregado</u>	<u>Tiempo de contacto</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	directa	0,70	13,8 gamas

<u>Se agregado</u>	<u>Tiempo de contacto</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	directa	0,645	12,7 gamas
10 "	directa	0,65	12,8 "
10 "	1 h	0,26	5,1 "
10 "	1 h	0,25	4,9 "
10 "	1 h	0,28	5,5 "
10 "	2 h	0,16	3,0 "
10 "	2 h	0,155	3,1 "
10 "	2 h	0,195	3,8 "

Serie con solución clorhídrica de bromo destilado, conteniendo bromuro de potasio

<u>Se agregado</u>	<u>Tiempo de contacto</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	1 h	0,58	11,4 gamas
10 "	1 h	0,545	10,8 "
10 "	1 h	0,55	10,9 "

Si bien estos resultados parecían indicar que las anomalías observadas en las valoraciones no fueran debidas a la presencia de cloro, para tener la certeza de ello, fué repetida la destilación del bromo, pero esta vez, después de ser agitado durante cinco días con solución de bromuro de potasio al 50%, y despreciándose en este caso, igual que en el anterior, la primer fracción.

Con el bromo así obtenido, fué preparada como la vez anterior, solución bromo clorhídrica y solución bromo clorhídrica conteniendo bromuro de potasio, y con ellas se hizo las series correspondientes.

Serie con solución clorhídrica de bromo destilado con solución al 50% de bromuro de potasio

<u>Se agregado</u>	<u>Tiempo de contacto</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	directa	0,59	11,6 gamas
10 "	directa	0,59	11,6 "
10 "	directa	0,625	12,3 "
10 "	1 h	0,25	4,9 "
10 "	1 h	0,21	4,1 "
10 "	1 h	0,21	4,1 "
10 "	2 h	0,20	3,9 "
10 "	2 h	0,15	3,0 "
10 "	2 h	0,185	3,6 "

Serie con solución clorhídrica de bromo destilado con solución al 50% de bromuro de potasio, conteniendo bromuro de potasio.

<u>Se agregado</u>	<u>Tiempo de contacto</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	directa	0,56	11,0 gamas
10 "	directa	0,545	10,8 "
10 "	directa	0,55	10,9 "
10 "	2 h	0,55	10,9 "
10 "	2 h	0,56	11,0 "
10 "	2 h	0,585	11,5 "

Con el fin de ver si las cantidades de bromuro de potasio presentes, tienen influencia en los resultados obtenidos, se hizo una series en la cual fueron iguales los tiempos de contacto y se varió la cantidad de bromuro.

Serie con tiempos de contacto constantes
y cantidades de bromuro de potasio variables

<u>Se agregado</u>	<u>Tiempo de contacto</u>	<u>Cantidad de bromuro de potasio añadido</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	2 h	Cantidad 1	0,11	2,2 gamas
10 "	2 h	Cantidad 2 (mayor que la 1)	0,16	3,2 "
10 "	2 h	Cantidad 3 (mayor que la 2)	0,48	9,5 "
10 "	2 h	Cantidad 4 (mayor que la 3)	0,545	10,8 "

En este punto, se puede afirmar que las cantidades de selenio halladas al hacer las valoraciones utilizando solución clorhídrica de bromo, son menores que lo normal, y no debido a la presencia de cloro, sino debido a la acción del bromo mismo. Puede afirmarse también que la disminución de los valores de selenio hallado, es proporcional al tiempo de acción de la solución bromo clorhídrica sobre la muestra de ácido selenioso, y que el acercamiento de dichos valores a los normales, es proporcional a las cantidades de bromuro de potasio presentes, hasta una cierta concentración de éste, por encima de la cual, las cantidades de selenio halladas, sólo dependen de la exactitud del método.

---o---

Explicación de los fenómenos observados

Excluida la posibilidad de que los resultados obtenidos en estas experiencias se debieran a la presencia de cloro en los

bromos utilizados, debe darse una explicación de tales hechos. Y ellos pueden ser explicados de acuerdo con ciertos datos bibliográficos.

Según tales citas, debe ocurrir que el Se o el ácido selenioso sea oxidado por la solución clorhídrica de bromo a ácido selénico (5), en vez de a ácido selenioso como debería ocurrir para obtener resultados satisfactorios, ácido aquél que como ya queda dicho en otro lugar, no es reducido por el ioduro de potasio en las condiciones operatorias de éste método.

Respecto a la acción del bromuro de potasio que elimina los inconvenientes del uso exclusivo de la solución clorhídrica de bromo, es explicable a su vez por los datos bibliográficos (6) que afirman que el ácido selénico es reducido a ácido selenioso en presencia de ácido bromhídrico (en este caso por la presencia de bromuro de potasio y de ácido clorhídrico). Más, todavía, indican que el grado de transformación depende de la concentración de bromuro y de ácido, lo cual coincide con la gradación de los valores obtenidos en la última de las series efectuadas, en la cual, a mayor cantidad de bromuro de potasio añadido, mayor es la cantidad de selenio recuperado (selenio que para ser valorado debe hallarse como ácido selenioso).

Faltaría, para terminar con esta parte del problema, dejar aclarado cierto aspecto de las valoraciones.

En algunas de las series efectuadas, puede observarse que los valores obtenidos son demasiado altos, circunstancia a la cual no se le prestó mayor atención, pues además de conocerse el motivo de esos datos elevados, se perseguía justamente resolver el porqué

dellos valores bajos, lo cual implicaba errores de sentido contrario y por consiguiente aquellos, no interferían en las experiencias.

En la técnica de valoración, se indica, después del agregado del fenol, calentar cinco minutos al baño maría, Si bien puede suprimirse el calentamiento en el baño sin apreciables errores en las determinaciones, debe esperarse el tiempo indicado, para evitar que por una reacción incompleta entre el fenol y el bromo, trazas de éste último en libertad, incidan en las valoraciones, separando una cierta cantidad de iodo del yoduro, elevando el gasto de tiosulfato, y dando por lo tanto errores por exceso. No obstante esto, las valoraciones fueron hechas agregando el yoduro de potasio en seguida del añadido del fenol, pues la supuesta impureza (desconocida) podría seguir actuando durante el tiempo de espera indicado; procediendo como se hizo, las valoraciones directas eran inmediatas, que era el fin perseguido a los efectos de comparar resultados.

Para dejar bien sentada esta afirmación, hago constar los valores de dos series efectuadas, en la primera de las cuales no medió la espera antedicha, mientras en la segunda sí.

<u>Se agregado</u>	<u>Tiempo de espera</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	-	0,56	11,0 gamas
10 "	-	0,59	11,6 "
10 "	-	0,62	12,2 "
10 "	-	0,55	10,9 "
10 "	-	0,57	11,2 "
0 "	-	0,08	1,6 "

<u>Se agregado</u>	<u>Tiempo de espera</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
0 gamas	-	0,10	2,0 gamas
10 "	5 m	0,53	10,5 "
10 "	5 m	0,56	11,0 "
10 "	5 m	0,515	10,2 "
10 "	5 m	0,52	10,3 "
10 "	5 m	0,52	10,3 "
0 "	5 m	0,00	0,0 "
0 "	5 m	0,00	0,0 "

---000---

Ensayos de disolución de selenio sobre el filtro

Aclarado el problema de las valoraciones, restaba comprobar la aplicación de las conclusiones, a la disolución de selenio sobre el filtro, operación previa a aquella, en las determinaciones de selenio.

Con ese fin, fueron hechos dos ensayos semejantes, consistentes en la precipitación de cierta cantidad de selenio metálico, retención del mismo en un 304, y luego disolución, en un caso con solución bromo-clorhídrica, y en el otro con solución bromo-clorhídrica adicionada de bromuro de potasio.

La disolución fué hecha en forma tal que la acidez y proporción de bromo fuese la misma que la de todos los ensayos anteriores, y del producto de la operación llevada a cabo en esta forma, se tomaron volúmenes exactamente iguales, cuyo contenido en selenio fué determinado en ensayos directos y en ensayos de dos horas.

Ensayo de disolución con solución clorhídrica de bromo

<u>Tiempo de contacto</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>	<u>Promedio</u>
directa	0,43	8,5 gamas	8,0 gam.
directa	0,385	7,6 "	
2 h	0,185	3,6 gamas	3,3 "
2 h	0,15	3,0 "	

Ensayo de disolución con solución clorhídrica de bromo adicionada de bromuro de potasio

<u>Tiempo de contacto</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>	<u>Promedio</u>
directa	0,525	10,4 gamas	
directa	0,52	10,3 "	

<u>Tiempo de contacto</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>	<u>Promedio</u>
directa	0,53	10,5 gam.	10,2 gam.
directa	0,50	9,9 "	
2 h	0,515	10,2 "	
2 h	0,52	10,3 "	
2 h	0,52	10,3 "	10,2 "
2 h	0,52	10,3 "	

Como puede observarse, los resultados son semejantes a los obtenidos por valoración directa. En este caso, no figura la cantidad de selenio agregado, ya que no fué medida sino aproximadamente, porque los ensayos hechos lo fueron con fines comparativos, y sólo interesaba que los valores de selenio hallados fueran de magnitud aproximada a la de todos los ensayos anteriores. Por otra parte los ensayos de recuperación de cantidades conocidas, serían hechos luego, a partir de la destilación, como se describe seguidamente.

Ensayos de recuperación de selenio a
partir de la destilación

El paso previo a la reducción, filtración, y disolución de selenio sobre el filtro, es la destilación, como ya fué dicho.

Respecto a ella, cabía la duda, por cierta circunstancia. Durante la destilación, tiempo relativamente largo, el líquido ya recogido en el receptor, contiene una cantidad grande de bromo (queda dicho esto por lo menos para la forma como fué llevada a cabo la destilación en los ensayos de este trabajo, ya que, de acuerdo con Schicht (2), se utilizó solución al 2% de bromo en ácido clorhídrico en lugar de 1% como indica el método de Klein (1). Y si en este caso, el selenio es oxidado a ácido selénico, no siendo éste reducido por el anhídrido sulfuroso y la hidroxilamina, los datos obtenidos deberían ser muy bajos.

Primeramente se hizo dos determinaciones, destilando en las condiciones descriptas por Schicht (2), en su tesis (como será detallado más adelante) con 13 gamas de selenio. Los resultados obtenidos fueron de: 13,9 y 14,7 gamas (fueron gastados 0.705 y 0.745 ml respectivamente, de tiosulfato N/1000).

Estos resultados, que además de no ser excesivamente altos quizá estuvieran justificados por la posible existencia de pequeñas cantidades de selenio en el ácido sulfúrico empleado, sirvieron por lo menos para indicar que la destilación de aquél, se producía. Empleando el mismo ácido sulfúrico de las destilaciones precedentes, que ahora debía estar exento de selenio, fueron hechas otras, cuyos resultados fueron los siguientes:

<u>Se agregado</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
6,5 gamas	0,265	5,2 gamas
6,5 "	0,32	6,3 "
13,0 "	0,605	11,9 "
13,0 "	0,575	11,3 "
19,5 "	0,91	18,0 "

Puede explicarse los resultados obtenidos, teniendo en cuenta que cuando el ácido selénico es calentado a cierta temperatura con ácido clorhídrico, se transforma en ácido selenioso (una vez terminada la destilación, el producto obtenido se satura con anhídrido sulfuroso, y después de agregar hidroxilamina, se calienta a baño maría durante $\frac{1}{2}$ hora). A su vez, éste, por la acción del anhídrido sulfuroso y de la hidroxilamina, es reducido a selenio metálico, con lo cual, el proceso de reducción es normal.

---oOo---

Resultados de los ensayos hechos antes de observar las anomalías (disolviendo el selenio sobre el filtro con solución clorhídrica de bromo y sin bromuro de potasio)

Respecto a las valoraciones aisladas puede decirse que fué hecho un número elevado de ellas, de las cuales, el mayor número, dió resultados bajos.

Los ensayos de reducción fueron los siguientes:

<u>Se agregado</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	0,52	10,3 gamas
10 "	0,46	9,1 "
10 "	0,49	9,7 "
10 "	0,00	0,0 "
10 "	0,415	8,2
10 "	0,47	9,3
10 "	0,28	5,5
10 "	0,48	9,5
10 "	0,29	5,7 "
10 "	0,485	9,6 "
10 "	0,35	6,9

Respecto a los ensayos de determinación de selenio en el ácido sulfúrico, diré que en casi todos los casos dió resultado negativo, salvo en algunos pocos.

Se obtuvieron los siguientes datos (sobre 50 ml que es la cantidad usada en las determinaciones usuales):

<u>Sobre 50 ml de ácido sulfúrico</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
"	0,00	0,0 gamas
"	0,14	2,8 "

<u>Sobre 50 ml de ácido sulfúrico</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
"	0,00	0,0 gamas
"	0,00	0,0 "
"	0,00	0,0 "
"	0,12	2,4 "
"	0,00	0,0 "
"	0,00	0,0 "
"	0,04	0,8 "
"	0,00	0,0 "
"	0,00	0,0 "

Estas determinaciones sólo figuran a título informativo y sobre los valores obtenidos no puede hacerse comentario alguno, pues no se conocía el contenido de selenio en el ácido sulfúrico, ni fué determinado tampoco después.

Las cantidades de selenio halladas en ensayos de recuperación fueron éstas:

<u>Se agregado</u>	<u>Ml de tiosulfato gastados</u>	<u>Se hallado</u>
10 gamas	0,00	0,0 gamas
10 "	0,00	0,0 "
13 "	0,67	13,2 "
13 "	0,62	12,2 "
13 "	0,625	12,3 "
13 "	0,63	12,4 "
13 "	0,59	11,6 "

Conviene hacer notar que en casos semejantes de destila-

10000

ción, con 13 gamas de selenio agregadas, pero haciendo la valoración con solución bromo-clorhídrica, adicionada de bromuro de potasio, los resultados obtenidos fueron de 13,9 y 14,7 gamas.

---oOo---

Método completo de las determinaciones
de selenio efectuadas en el presente
trabajo (sin destrucción de materias orgánicas)

Soluciones utilizadas

Solución bromo-clorhídrica. Se mezcla 2 ml de bromo con 98 ml de ácido clorhídrico (1,19).

Anhidrido sulfuroso. El gas suministrado por los cilindros del comercio, está libre de selenio.

Hidroxilamina clorhídrica. Solución al 10% en agua.

Solución bromo-clorhídrica de bromuro de potasio.

5 ml de solución de bromo al 1% en ácido clorhídrico conc (d = 1,19)

10 ml de agua saturada de bromo.

Bromuro de potasio en exceso (cantidad suficiente para que los ensayos con 2 h de contacto den valores iguales a los directos).

85 ml de agua.

Fenol. Solución al 5% en agua.

Ioduro de potasio. Solución al 5% en agua.

Solución de almidón. Al 5 por mil.

Tiosulfato. Solución N/1000, recién preparada.

Técnica

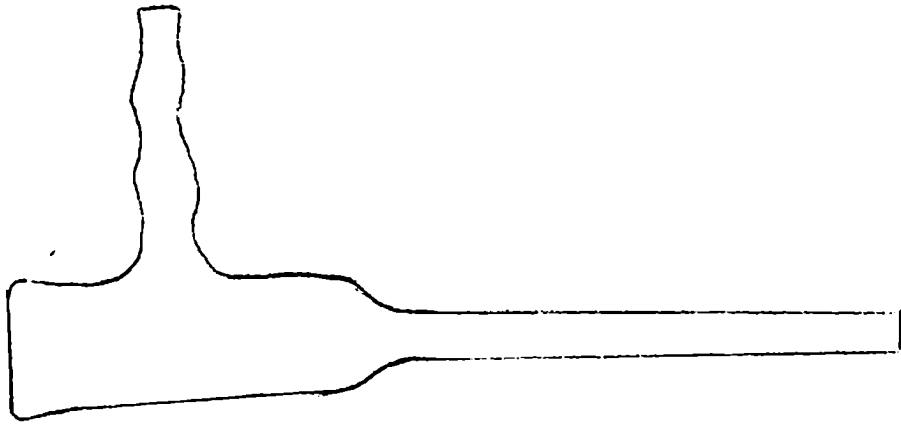
Se coloca en el balón de cuello esmerilado, la muestra conocida de ácido selenioso, luego 50 ml de ácido sulfúrico, 50 ml de agua, y varias perlas de vidrio. Se conecta el balón con el dispositivo intermediario (tubo de seguridad), éste a su vez con el refrigerante de bolas, cuyo extremo libre se hace pescar en la menor cantidad posible de agua destilada, contenida en un erlenmeyer de

125 ml, el cual se rodea de agua con hielo, y se hace circular agua por el refrigerante, Se añade por el tubo de seguridad 25 ml de solución bromo-clorhídrica (conc), y se cierra inmediatamente la llave del mismo.

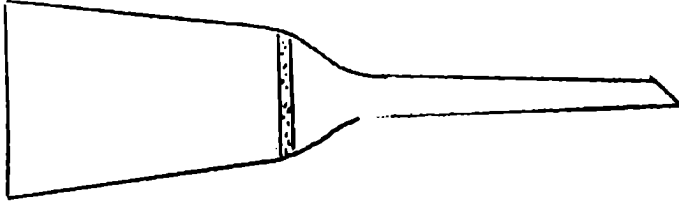
Se calienta el balón con poca llama, la cual se aumentará poco a poco, de manera que en el término de aproximadamente dos horas, se tenga 75 ml de líquido en el erlenmeyer.

Una vez terminada la destilación, se satura el destilado con anhídrido sulfuroso, se añade un ml de hidroxilamina clorhídrica, se tapa el erlenmeyer con un vidrio de reloj, y se coloca sobre baño de vapor durante 30 minutos, y luego en agua con hielo durante un período igual. Luego se recoge el selenio con succión en un 304, y se lava el erlenmeyer y filtro con varias porciones de un ml de agua, y se sopla el erlenmeyer con una corriente de aire para eliminar las últimas trazas de anhídrido sulfuroso.

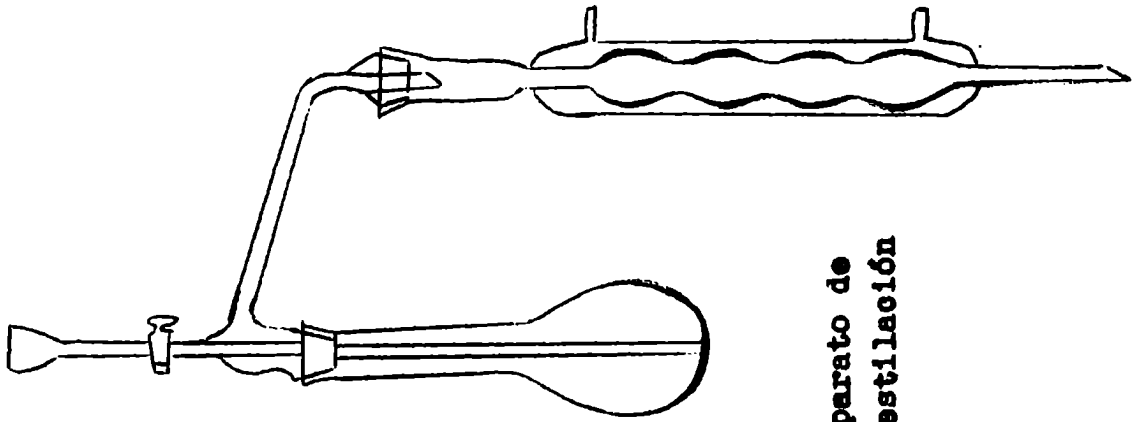
Se coloca el filtro en el tubo de titulación y luego de lavar fondo y paredes del erlenmeyer con 1 ml de solución bromo-clorhídrica de bromuro de potasio, se vierte ésta sobre el filtro y se espera 5 minutos. Se aplica una suave succión y se repite la operación con otro ml. Se lava el erlenmeyer y el filtro con tres porciones de un ml de agua destilada, aplicando succión antes de cada agregado. Se agita el filtrado con el agitador especial y se destruye luego el exceso de bromo con tres o cuatro gotas de fenol y se calienta 5 minutos al baño maría. Se enfría, se añade un ml de ioduro de potasio se deja un minuto y medio a dos minutos en reposo, se agrega $\frac{1}{2}$ ml de solución de almidón al 5 por mil, y se titula con solución de tiosulfato N/1000, observando, a partir de la disolución sobre el filtro las precauciones que se detallan al hablar de la valoración (pág.3).



Tubo de valoración



Filtro 304



**Aperato de
destilación**



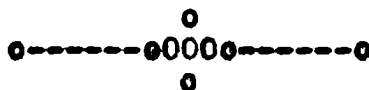
Agitador

Conclusiones

- 1) Se ha estudiado detenidamente el proceso de valoración de pequeñas cantidades de selenio (1 a 20 gamas), a partir de solución de ácido selenioso, previo contacto de la misma con solución bromo-clorhídrica, a fin de igualar las condiciones posteriores a la disolución de selenio, y previas a la valoración del mismo, en las determinaciones corrientes.
- 2) Se ha probado que:
 - a) Los valores de recuperación de cantidades conocidas de selenio obtenidos por valoración iodométrica luego del contacto con solución bromo-clorhídrica, son bajos.
 - b) Los errores por defecto, son proporcionales al tiempo de contacto transcurrido hasta el momento de la destrucción del exceso de bromo, por agregado de fenol.
 - c) Los mismos ensayos hechos con solución bromo-bromhídrica, dan resultados normales.
 - d) También se obtienen datos de recuperación normales operando con solución bromo-clorhídrica de bromuro de potasio.
- 3) Respecto a las anomalías se llegó a que:
 - a) Los valores bajos de recuperación observados en los ensayos utilizando solución bromo-clorhídrica no eran ocasionados por la presencia de cloro en el bromo empleado, pues la posibilidad de la existencia de aquél en el bromo, fué descartada, destilando éste con solución de bromuro de potasio al 50%, sin conseguir anular ni disminuir los errores.
 - b) La única explicación de los hechos observados es la de admitir que el bromo en solución de ácido clorhídrico, oxida parcialmen-

te al Se a Se^{6+} (ácido selénico), el cual descompones luego muy lentamente al ioduro de potasio, con lo cual se obtiene valores bajos de recuperación.

- e) La disolución de Se sobre el filtro no debe hacerse con solución bromo-clorhídrica sino con solución bromo-bromhídrica o con solución bromo-clorhídrica de bromuro de potasio.
- 4) Se probó también que el proceso de destilación de Se, empleando solución bromo-clorhídrica en lugar de bromo-bromhídrica, es normal, y puede ser empleado sin dificultad.



B I B L I O G R A F I A

- 1) Klein. - J. of A.O.A.C., 24-363/80 (1941)
- 2) Schicht. - Tesis para optar al título de Doctor en Química, F.C.E.F.y N. de la Universidad Nacional de Buenos Aires, año 1943.
- 3) Norris y Fay. - Am. Chem. J., 18-705 (1896)
- 4) Bianchi. - Tesis para optar al título de Doctor en Química, F.C.E.F.y N. de la Universidad Nacional de Buenos Aires, año 1944.-
- 5) J.Thomsen, J.W.Mellor, Vol. X-817-844; Ber.,2-598 (1869).
- 6) F. A. Gooch and W. H. Scoville, J. W. Mellor, Vol. X-849; Amer. Journ. Science (3) 50-402 (1895)