Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Determinación de selenio en azufre : contenido de selenio en azufre argentino

Bianchi, José Antonio

1944

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:
Bianchi, José Antonio. (1944). Determinación de selenio en azufre : contenido de selenio en azufre argentino. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0368_Bianchi.pdf

Cita tipo Chicago:
Bianchi, José Antonio. "Determinación de selenio en azufre : contenido de selenio en azufre argentino". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1944. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0368_Bianchi.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

Universidad de la Ciudad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
Escuela del Doctorado en Química

FCEFN-BA.

DETERMINACION DE SELENIO EN AZUFRE

Contenido de selenio en azufre argentino

Tesis para optar al título de Doctor en Química

Tesis 368

1944

Tesis 368

En memoria del ingeniero
Rómulo Bianchedi cuyas clases, plenas de
enseñanzas teóricas, estaban impregnadas
de un profundo sentido práctico.

-oOo-

FCEFN-BA

Al presentar a los Sres. Profesores este trabajo de tesis para optar al título de Dr. en Química, debo, en primer lugar, agradecer al Doctor Carlos A. Durruty y, por su intermedio, a la Compañía Bunge & Born Ltda. la cesión de una parte del Laboratorio de Investigaciones y todos los elementos utilizados para realizar este trabajo.

También debo mi agradecimiento al Dr. Arnoldo Ruspini que me señaló el camino de esta investigación.

Generalidades(11)(41)(37)

Se ha hallado selenio como impurezas en numerosos productos naturales y en las circunstancias más diversas. Sin embargo, en la tierra no hay grandes depósitos de selenio aunque Vernadsky estima que 10^{-6}% en peso de este elemento se halla distribuído en la corteza terrestre.

Está íntimamente asociado al azufre nativo y a los minerales sulfurados, de modo que se ha encontrado selenio en todos los productos que derivan de los mismos. Berzelius, precisamente, descubrió el selenio en los barros y polvos de una fábrica de ácido sulfúrico, y en E.E.U.U. se obtienen grandes cantidades de selenio en la refinación de cobre y plomo proveniente de minerales sulfurados. De allí que se hayan estudiado métodos de análisis de selenio en cobre y aleaciones de plomo (5)(16)(51)..

En el agua de mar también se halló selenio (20) y en algunos suelos de E.E.U.U. se lo encontró en cantidades relativamente grandes y los vegetales que allí crecen lo concentran llegando a resultar tóxicos para los animales (18). De allí que se efectuaran en ese pais extensos estudios para determinar pequeñas cantidades de selenio en materiales biológicos. En la Argentina también se ha comenzado a estudiar este problema en trigos (10).

En distintos puntos de la Argentina se han hallado depósitos de minerales seleníferos de gran riqueza; en el rio Mendoza (Cerro de Cacheuta) hay Claustalita (seleniuro de plomo); en la Sierra de Umango (Prov. de la Rioja) existe Umangita ($SeCu.Se_2Cu$), Eucarita ($SeCu_2Ag_2Se$) y Zorgita, que es una mezcla de Claustalita y Umangita. Por otra parte los azufres provenientes del norte de nuestro pais tam-

bién contienen pequeñas cantidades de selenio.

Objeto de este trabajo

Ya en otra oportunidad (4) se efectuó una breve reseña crítica de los métodos existentes para determinar selenio en el caso particular del azufre. A continuación se detallarán más los inconvenientes que presentan dichos métodos.

Smith (53) separa el selenio del azufre disolviendo con bromo e hidrolizando luego el bromuro de selenio formado:

a) $2S_2Br_2 + 3H_2O = SO_3H_2 + 3S + 4BrH$

b) $SeBr_4 + 3H_2O = SeO_3H_2 + 4BrH$

Mientras que la reacción b) es muy rápida, la hidrólisis del Br_2S_2 es muy lenta. Como se utilizan 50 cc de bromo para disolver 50 gr de azufre, el método es molesto y caro; además, al final el SeO_3H_2 se reduce a Se y pesa como tal, lo que únicamente es posible cuando hay cantidades grandes de selenio.

Chevaskowa y Weissbruth (16) utilizan para la separación las reacciones siguientes:

$$S + SO_3Na_2 = S_2O_3Na_2$$

$$Se + SO_3Na_2 = SeSO_3Na_2$$

y aprovechan la propiedad que tiene el formol de reducir solamente el selenosulfato de esta solución. El selenio metálico separado se pesa luego. A este método se le ha hecho la crítica (24) de que a veces se requiere un tiempo muy largo de tratamiento con sulfito para tener disolución completa. Por otra parte, sólo se presta para azufres con mucho selenio.

En la Imperial Chemical Industries, Hughes y Wilson (24) estudian un método en que oxidan el azufre con ácido nítrico de 94% (100 cc para 5 gr de azufre), eliminan el exceso de nítrico y luego valo-

ran el selenio turbidimétricamente. Según mi experiencia con este método la oxidación se realiza muy bien, pero la turbidimetría no da valores concordantes entre 25 y 250 microgramos de selenio. Estos autores trabajaron con azufres que tenían 0,015% de selenio, mientras que los azufres de nuestro país tienen por debajo de 50 p.p.m. de selenio.

Lindhe (32) efectuó también oxidación con NO_3H pero aplicó luego la colorimetría con codeína. El principal inconveniente es la interferencia del hierro que siempre se halla en pequeñas cantidades en los azufres.

Después de oxidar con bromo disuelto en tetracloruro de carbono y destruir la materia orgánica con nítrico y sulfúrico, Volkov (59) separa el selenio por reducción con sulfato de hidracina y aplica luego la turbidimetría. Tiene pues el mismo inconveniente que el método de Hughes y Wilson.

Stepanov y Remnev (55) emulsionan el azufre fundido entre 120º y 126º en una solución muy concentrada de Cl_2Mg, oxidan con nítrico concentrado, filtran y en el filtrado determinan volumétricamente selenio tal cual lo hacen Marvin y Schumb (35). No teniendo más detalles sobre este método, que aparentemente no separa impurezas, no puedo juzgar sobre la bondad del mismo.

En 1912, Klason y Mellquist (26) (27) idearon un método elegante de separación de azufre y selenio. Al efectuar la combustión del azufre seleníferc éste se transforma en SO_2 gas, mientras que el Se pasa a SeO_2 sólido que se deposita sobre un filtro de amianto colocado en el extremo del tubo de combustión. Como los azufres por ellos analizados tenían entre 4 y 90 p.p.m. de Se se vieron obligados a quemar 100 gr de azufre en porciones de 10 a 14 gr en un tubo de 1 m de

largo y 20 mm de diámetro, reteniendo el selenio en un filtro, hecho con amianto para Gooch que tenía 5 cm de largo. Luego el selenio lo disolvían en cianuro, lo reprecipitaban y valoraban por yodometría. Como se ve la realización no es práctica pues hay que efectuar la combustión lentamente y en porciones para que los gases no calienten el extremo del tubo.

Estos inconvenientes fueron salvados por Marvin y Schumb (35) utilizando para efectuar la combustión un tubo de vidrio Pirex de 45 mm de diámetro y 60 cm de largo, que en uno de sus extremos tiene un tubo de 10 mm de diámetro, que se enfría por medio de una camisa de agua y en el cual se ha preparado previamente el filtro de amianto. En una gran navecilla de vidrio Pirex se coloca una cantidad de azufre que oscila entre 50 y 100 gr según la cantidad de selenio presente, y se quema haciendo pasar oxígeno con bastante rapidez. Para quemar 100 gr de azufre se emplean 2 horas. Lo más engorroso en este procedimiento es que terminada la combustión hay que lavar todo el tubo de combustión, la navecilla y el filtro con ácido nítrico concentrado caliente, siendo muy molestos los vapores que se desprenden además del peligro de quemarse las manos. Para efectuar los lavados se emplean entre 300 y 500 cc de ácido nítrico concentrado, de modo que las impurezas del mismo pueden influir notablemente en los resultados (4). Este ácido nítrico luego hay que concentrarlo hasta 10 cc, neutralizarlo con amoníaco, filtrar, acidular nuevamente, agregar yoduro de potasio y titular el yodo liberado con tiosulfato de sodio valorado.

En lo que antecede se ve la posibilidad de simplificar estos últimos métodos de combustión, ahorrando tiempo, reactivos o ambas cosas. Es evidente que la combustión de pocos gramos de azufre lleva-

ría pocos minutos, pero que habría que disponer de un método para la valoración de pequeñas cantidades de selenio.

El objeto de este trabajo es idear un dispositivo para quemar pocos gramos de azufre y buscar métodos para la determinación de pequeñas cantidades de selenio.

Métodos para la determinación de selenio

Los métodos existentes se agrupan de acuerdo a sus características en 1) Gravimétricos, 2) Volumétricos, 3)Colorimétricos, 4) Gasométricos, comprendiendo en 2) a los electrométricos y en 3) a los turbidimétricos.

1) Métodos Gravimétricos.

Consisten en esencia en reducir el selenio a selenio metálico y pesarlo como tal. Estos métodos no son adecuados para el caso que me ocupa. Challis (5) lo aplica para determinar selenio en cobre, Smith (53) en azufre, Congdon y Bray (9) en selenios comerciales y Lenher y Kao (31) en la separación de selenio y teluro.

2) Métodos Volumétricos

Son numerosos y variados, basándose en diversas propiedades del selenio.

a) Basados en la reacción

$$Se + CNK = SeCNK$$

Benedn (3) disuelve el selenio en solución de sulfuro de sodio obteniendo una solución roja que titula con CNK N/10 viraje de rojo a amarillo.

En cambio Rebière (46) disuelve directamente en solución de CNK y valora el exceso de CNK con NO_3Ag e indicador IK como es corriente. Este autor manifiesta haber obtenido siempre valores altos.

b) Oxidación con permanganato

$$2MnO_4K + 3SeO_3H_2 + SO_4H_2 = SO_4K_2 + 2MnO_2 + 3SeO_4H_2 + H_2O$$

Este método fué utilizado por Marino (34) agregando exceso de MnO_4K y valorando el exceso con ácido oxálico. Congdon y Bray (9) lo modificaron ligeramente y Shrenk y Browing (50) utilizaron sulfato ferroso para valorar el exceso de MnO_4K.

c) Aquí se agrupan los métodos yodométricos que son los más importantes y que subdividiré, para mayor claridad, de acuerdo a la reacción en que se basan.

I) $$4S_2O_3Na_2 + SeO_3H_2 + 4ClH = SeS_4O_6Na_2 + S_4O_6Na_2 + 4\ ClNa + H_2O$$

Es la reacción dada por Norris y Fay (39) que en un trabajo posterior (40) pensaron haber aislado el compuesto $SeS_4O_6Na_2$ cuya existencia es aun discutida (42). Se considera muy exacto y consiste en agregar a la solución de SeO_3H_2 un exceso de $S_2O_3Na_2$ y valorar este exceso con yodo y almidón. Coleman y Mc Crosky (8) lo estudiaron críticamente y lo hallaron muy exacto.

Klein (28) (29) en el Ministerio de Agricultura de E.E.U.U. estudió un micrométodo obteniendo resultados exactísimos y Polucktov (45) también realizó con éxito microtitulaciones análogas. El punto final se puede hallar electrométricamente según mostraron Mathews, Curl y Osborn (36) siguiendo el camino ya iniciado mucho antes por Willard y Fenwich (62); Klein también lo empleó para microvaloraciones. Por otra parte Wermimout y Hopkinson (61) utilizando el mismo método de Mathews, Curl y Osborn titulan el exceso de $S_2O_3Na_2$ con yodato.

II) $$SeO_3H_2 + 4ClH + 4IK = Se + 2I_2 + 4ClK + 3H_2O$$

Este método ha sido preferido por algunos autores en lugar del anterior debido a su simplicidad ya que tan solo utiliza una solución valorada. Por otra parte se le hace la objeción de que el color rojo

del selenio coloidal enmascara el viraje del almidón. Para evitar esto Zen-ichi Shibata (65) agrega tolueno, benceno o éter que concentran el selenio en la interfase.

Aplicación de este método se halla en Klason y Melquist (26), Marvin y Schumb (35), Savelli (48), etc. Klein (29) también halló resultados muy aceptables con este método, algo menos exacto que con las microtitulaciones según Norris y Fay.

III) Varios

Losana (33) transforma primero el selenio en SeFe, luego lo descompone con ácido produciendo SeH_2 que absorbe con acetato de cinc y el SeZn resultante lo valora yodométricamente.

Reduciendo con exceso medido de solución de sulfato de hidracina se puede luego valorar, según Lag (32), este exceso con solución de yodato.

d) Oxidación del selenio coloidal

Fué estudiada por Coleman y McCrosky (7) basándose en las reacciones siguientes:

$$Se + CNK = SeCNK$$

$$SeCNK + \text{goma arábiga} + ClH = Se\ \text{coloidal} + \text{goma arábiga} + CLK + CNH$$

$$5\ Se\ \text{coloidal} + 4IO_3^- + 3H_2O + 4\ H^+ = 5SeO_3H_2 + 2I_2$$

$$2I_2 + IO_3^- + 6H^+ + 5Cl^- = 5ClI + 3H_2O$$

El punto final lo da la desaparición del color amarillo rojizo del selenio coloidal. También utilizan para efectuar la oxidación BrO_3K y $Cr_2O_7K_2$. Evans (16) empleó este método con excelentes resultados efectuando la valoración con yodato N/60.

3) Métodos Colorimétricos (54) (63)

a) Basados en la coloración que produce el selenio coloidal.

Al reducir una solución de ácido selenioso adicionada de un coloide protector el selenio finalmente dispersado produce una turbidez y coloración que varía del amarillo al rojo según la cantidad de selenio presente. Para la reducción se utilizan reductores tan diversos como el Cl_2Sn(53), $S_2O_4Na_2$(54), $HONH_2$(47), C_6H_5-NH-NH_2(10), $S_2O_5Na_2$ (15), IK(24). Cuando se trata de cantidades muy pequeñas de selenio este método no da resultados reproducibles.

Una variante de este método fué introducida por Franke, Burris y Hutton (19) que filtran el selenio coloidal por una capa de sulfato de bario recién precipitado y comparan el color del disco obtenido con otros preparados en la misma forma.

b) Coloración producida por la codeína.

Cuando a una solución de ácido selenioso en ácido sulfúrico concentrado se añade codeína, sólida o en solución, se produce coloración verde cuya intensidad es proporcional a la cantidad de selenio presente. A pesar que se conoce desde hace muchísimo tiempo sólo en los últimos años el interés despertado en la determinación de pequeñas cantidades de selenio en materiales biológicos ha hecho que varios autores la aplicaran. Schmidt en 1914 la utilizó para investigar cualitativamente selenio en ácido sulfúrico y Lindle (32) para efectuar determinaciones cuantitativas en azufre. Stover y Hopkins (56) lo mismo que Horn (23) la aplican en materiales biológicos encontrando este último que el vanadio interfiere dando color azul y el hierro color amarillo. Franke y Painter (18) indican que hay que dejar varias horas para que se desarrolle completamente el color. El problema fué estudiado más a fondo por Gortner y Lewis (21), Davidson (12) (13) y Klein (29), opinando este último que los resultados

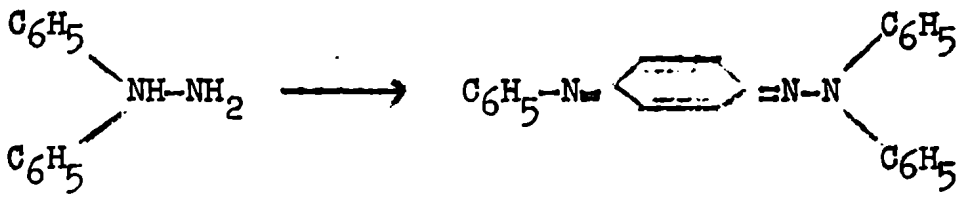
no son aún lo suficientemente constantes como para reemplazar las microvaloraciones yodométricas. El ácido nítrico también interfiere variando el color hacia el rojo (43) lo que es muy importante pues en general las destrucciones se hacen con nítrico el que luego debe ser eliminado completamente.

c) Coloración producida por el pirrol (54)

El pirrol es oxidado por el ácido selenioso formando un colorante azul cuya constitución se desconoce. Es poco aplicado debido a la inestabilidad del color que obliga a efectuar la comparación inmediatamente. Además hay que trabajar en medio fosfórico concentrado, lo que es poco práctico.

d) Coloración producida por la difenilhidracina asimétrica.

El ácido selenioso actúa como oxidante respecto de la difenilhidracina asimétrica produciéndose varios compuestos, uno de los cuales es de color rojo violado (17).



quinonanil difenilhidrazona (violeta).

La sensibilidad es muy grande (10 veces mayor que la del pirrol), pero tiene muchas interferencias pues cualquier oxidante actúa como el selenio: Fe^{+++}, Cu^{++}, tungstatos, molibdatos, etc.

Esta reacción cualitativa de Feigl y Demant fué adaptada al campo cuantitativo por Schicht (49) con muy buenos resultados.

e) Hay varios métodos cuya aplicación es muy limitada debido a la poca sensibilidad de los mismos.

La solución de selenio en ClH concentrado tiene color amarillo susceptible de medida (14), lo mismo que la solución en S_2C y

Cl_4C (29). El selenio disuelto en ácido sulfúrico concentrado produce una coloración verde que es más intensa aún en ácido pirosulfúrico. Esta propiedad fué utilizada recientem nte por Milhauer (38) para medidas cuantitativas. El sulfuro de sodio disuelve el selenio dando una solución roja que según Von Stein (60) es proporcional a la cantidad de selenio prese nte.

4) Métodos gasométricos

Cuando se reduce una solución de SeO_3H_2 con hidracina se desprende nitrógeno según la reacción:

$$SeO_3H_2 + N_2H_4 = Se + 3H_2O + N_2$$

Strecker y Shartow (57) lo aplicaron cuantitativamente.

De todos los métodos cuya revista se pasó, los microvolumétricos de Klein, así como los colorimétricos de la codeína y de la difenilhidracina, ofrecen la posibilidad de ser aplicados a la determinación de 1 a 50 γ de selenio que se obtendrían al quemar 1 gramo o menos de azufre.

----o----

PARTE EXPERIMENTAL

1) Examen de las titulaciones según Norris y Fay (39) micrométodo de Klein (29).

Este investigador después de separar el selenio por reducción a selenio metálico y filtración por un Gooch, lo disuelve en 2 cc de una solución de bromo y ácido bromhídrico, lava con agua, recogiendo todo en un tubo especial (que en lo sucesivo denominaremos tubo de titulación) cuyo esquema puede verse en la Fig. 1, destruye el exceso de bromo con fenol, añade un exceso de al menos 50% de $S_2O_3Na_2$ N/1000 y titula el exceso con I N/1000 y almidón. La forma de los tubos de titulación permite observar muy bien el viraje sobre todo si están construídos de vidrio Pirex, que es muy blanco.

Para ensayar este método necesitaba: selenio metálico puro para preparar una solución con cantidad conocida de selenio, ácido bromhídrico, bromo, fenol, solución de tiosulfato valorada, solución d e yodo valorada, solución de almidón.

a) Selenio metálico puro.

Partí de selenio metálico puro de Merck que purifiqué siguiendo las indicaciones de Archibald (1).

10 gr se disolvieron en una solución de 10 gr de CNK para análisis B.D.H. en 100 cc de agua destilada llevando a ebullición y manteni ndo una hora en digestión. Quedó sin disolver una pequeña cantidad de un residuo oscuro. Se pasó aire durante 7 horas para precipitar todo el teluro y luegose filtró. El filtrado bien enfriado con hielo se trató con un exceso de ácido clorhídrico concentrado (30cc)

FIG. 2

agregándolo gota a gota y sin dejar subir la temperatura. El selenio precipitado, finamente dividido se filtró por un buchner y lavó con agua destilada hasta reacción negativa de cloruros. Se secó finalmente a vacío sobre ácido sulfúrico.

b) Acido bromhídrico.

Como no disponía de ácido bromhídrico decidí reemplazarlo por ácido clorhídrico ya que Norris y Fay (39) utilizaron este ácido en su macrométodo y Coleman y Mc Crosky (8) obtuvieron también buenos resultados con ácidos fuertes como SO_4H_2, ClO_4H, BrH o ClH. Por otra parte Schicht (49) lo utilizó para efectuar las disoluciones del selenio sobre el filtro.

c) Solución bromo-clorhídrica concentrada

1 cc de bromo p. a. Merck se disolvió en 99 cc de ClH concentrado para análisis de Compañía Química.

d) Solución bromo-clorhídrica diluída.

5 cc de la solución c) con 10 cc de agua saturada de bromo se llevaron a 100 cc.

e) Solución con cantidad conocida de selenio.

0,500 gramos de selenio purificado según a) se disolvieron en unos 10 ml. de ácido nítrico concentrado sobre una plancha eléctrica, se añadieron 5 ml. de SO_4H_2 conc. y 3 gramos de urea para destruir el exceso de ácido nítrico (debe tenerse la precaución de cubrir con un vidrio de reloj para evitar pérdidas por el desprendimiento de gases) y cuando se terminó el desprendimiento de gases se digirió 15' enfrió y diluyó a 1000 ml.

A partir de esta solución madre se prepararon dos soluciones una con 10 γ de Se por ml y otra con 25 γ de Se por ml.

f) Solución de $S_2O_3Na_2$ N/10

Se preparó según las indicaciones del Handbook of Chemistry and Physics (22) obteniendo por duplicado un factor de 1,038.

g) Solución de $S_2O_3Na_2$ N/1000

En el momento del uso se diluye 1 ml de la solución f) a 100 ml utilizando agua hervida.

h) Solución de iodo aproximadamente N/10 (22)

13,5 gr de yodo se disuelven en una solución de 24 gr de IK p.a. en 200 ml de agua y diluye luego a 1000 ml.

i) Solución de yodo N/1000

1 cc de la solución h) se diluye a 100 ml previo agregado de 2 gr de Ik. Esta solución se titula en la forma siguiente:

En un tubo de titulación se colocan 2 cc de solución bromo-clorhídrica diluída y 3 gotas de solución de fenol al 5% y pone luego al baño maría durante 5'. Se enfría y agregan 3 a 4 ml de solución de yodo aproximadamente N/100 y titula con el $S_2O_3Na_2$ N/1000 valorado y almidón hasta desaparición del color azul. El viraje es bien neto mirando desde arriba contra un papel blanco. Los resultados obtenidos fueron:

Para 3.00 ml. de yodo se emplearon

3,23 "$S_2O_3Na_2$ N/1000 f = 1,038

$$\text{factor del yodo} = \frac{3,23 \times 1,038}{3,00} = 1,117$$

Para 4,00 ml. de yodo se emplearon

4,31 " $S_2O_3Na_2$ N/1000 f = 1,038

factor del yodo $= \frac{4,31 \times 1,038}{4,00} = 1,118$

A continuación realicé una serie de determinaciones en la forma siguiente: en tubos de titulación colocaba una cantidad de solución de selenio, 2 ml de solución bromo-clorhídrica diluída, completaba a 5 ml con agua, destruía el bromo con 3 gotas de fenol y 5' de calentamiento al baño maría, enfriaba y agregaba un exceso de $S_2O_3Na_2$ N/1000 y titulaba con yodo hasta aparición de color azul usando una microbureta de 5 ml graduada al 1/100 de ml. En la Tabla I se hallan reunidos los resultados obtenidos , que son bastantes exactos.

Para agitar encontré muy cómodo utilizar los tubitos representados en la Fig. 2. Al final de la titulación se pueden tomar fracciones de gota apoyando la bolita contra el pico de la microbureta.

Además obtuve un buen viraje utilizando almidón soluble de Merck o de Baker.

TABLA I

Se colocado γ	Se hallado γ	Diferencia γ	Desviación %	Observaciones
2,00	1,24	- 0,76	- 38	0,50 ml $S_2O_3Na_2$
2,00	1,62	- 0,38	- 19	0,35 " "
2,00	1,21	- 0,79	- 39	0,20 " "
2,00	1,18	- 0,82	- 41	1,50 " "
2,00	1,18	- 0,82	- 41	1,50 " "

Se colocado γ	Se hallado γ	Diferencia γ	Desviación %	Observaciones
2,00	1,58	- 0,42	- 21	2.00 ml. $S_2O_3Na_2$
2,00	1,58	- 0,42	- 21	
2,00	1,62	- 0,38	- 19	
2,00	1,82	- 0,18	- 9	
2,00	1,82	- 0,18	- 9	
2,00	1,82	- 0,18	- 9	
2,00	1,72	- 0,28	- 14	
2,00	1,72	- 0,38	- 19	
3,50	3,16	- 0,34	- 10	2.00 ml. $S_2O_3Na_2$
3,50	2,91	- 0,59	- 17	
3,50	2,96	- 0,54	- 15	
3,50	2,96	- 0,54	- 15	
3,50	3,29	- 0,21	- 6	
3,50	3,38	- 0,12	- 3,4	
5,00	4,76	- 0,24	- 5	2.00 ml. $S_2O_3Na_2$
5,00	4,94	- 0,06	- 1,2	
5,00	4,73	- 0,27	- 5,4	
5,00	4,73	- 0,27	- 5,4	
5,00	4,56	- 0,44	- 9	
10,00	9,70	- 0,30	- 3	2,00 ml. $S_2O_3Na_2$
10,00	9,70	- 0,30	- 3	
10,00	9,55	- 0,45	- 4,5	
10,00	10,50	+ 0,50	+ 5	
10,00	10,50	+ 0,50	+ 5	
10,00	11,00	+ 1,00	+ 11	
10,00	10,40	+ 0,40	+ 4	
10,00	10,70	+ 0,70	+ 7	
10,00	10,90	+ 0,90	+ 9	
20,00	19,20	- 0,80	- 4	2,00 o 3,00 ml. $S_2O_3Na_2$
20,00	19,20	- 0,80	- 4	
20,00	20,20	+ 0,20	+ 1	
20,00	20,20	+ 0,20	+ 1	
20,00	20,20	+ 0,20	+ 1	
20,00	20,20	0	0	
20,00	20,20	+ 0,20	+ 1	
20,00	20,10	+ 0,10	+ 0,5	
30,00	29,10	- 0,9	- 3	3,00 ml. $S_2O_3Na_2$
30,00	28,9	- 1,1	- 3,7	
30,00	28,9	- 1,1	- 3,7	
30,00	29,0	- 1,0	- 3,3	

Se colocado γ	Se hallado γ	Diferencia γ	Desviación %	Observaciones
40,00	38,9	- 1,1	- 2,7	3,00 ml. $S_2O_3Na_2$
40,00	40,5	+ 0,5	+ 1,2	
40,00	38,9	- 1,1	- 2,7	
40,00	38,9	- 1,1	- 2,7	
40,00	38,9	- 1,1	- 2,7	
50,00	48,6	- 1,4	- 2,8	4 ml. $S_2O_3Na_2$
50,00	49,0	- 1,0	- 2,0	
50,00	49,0	- 1,0	- 2,0	
50,00	48,8	- 1,2	- 1,2	
50,00	49,0	- 1,0	- 1,0	

2) Examen del método de titulación directa micrométodo de Klein (29)

El selenio separado en el filtro se disuelve, según Klein como en el caso anterior en solución bromo-bromhídrica diluída, se lava con agua, destruye el exceso de bromo con fenol y calentamiento al baño maría, agrega yoduro de potasio y titula el yodo liberado con $S_2O_3Na_2$ N/1000 y almidón como indicador.

Coloqué en tubos de titulación una cantidad determinada de selenio, agregué 2 ml. de solución bromo-clorhídrica diluída, 3 ml. de agua, 1 ml. de yoduro de potasio al 5%, 0,5 ml. de almidón al 5% y titulé con el $S_2O_3Na_2$ N/1000 obteniendo los resultados consignados en la tabla II.

TABLA II

Se colocado γ	Se hallado γ	Diferencia γ	Desviación %
2,00	2,67	+ 0,67	+ 33,5
2,00	2,26	+ 0,26	+ 13
2,00	2,06	+ 0,06	+ 3
2,00	2,06	+ 0,06	+ 3
2,00	2,36	+ 0,36	+ 18
2,00	2,57	+ 0,57	+ 28

Como las diferencias que se observan pueden deberse al tiempo de reposo y como también debe influir la dilución, efectué una serie cuyos resultados están reunidos en la tabla III.

TABLA III

Nº	Se colocado γ	Se hallado γ	Diferencia γ	Desviación %
1	2,00	1,84	- 0,16	- 8
2	2,00	2,06	+ 0,06	+ 3
3	2,00	1,84	- 0,16	- 8
4	2,00	1,45	- 0,55	- 27,5
5	2,00	0	- 2,00	-100

Los números 1 y 3 se titularon más rápidamente que el número 2; el Nº 4 lo diluí con 6 ml. de agua y el Nº 5 con 10 ml. de agua, titulando ambos después de 2' de reposo.

En la serie reunida en la tabla IV los números 1 a 5 se diluyeron con 3 ml. de agua y los números 6 a 10 con 5 ml. de agua, se mantuvo en reposo de 1' después de agregado el yoduro de potasio y se tituló en 1' a 1'½.

TABLA IV

Nº	Se colocado γ	Se hallado γ	Diferencia γ	Desviación %
1	2,00	2,26	+ 0,26	+ 13
2	2,00	2,06	+ 0,06	+ 3
3	2,00	2,26	+ 0,26	+ 13
4	2,00	2,16	+ 0,16	+ 18
5	2,00	2,16	+ 0,16	+ 8
6	2,00	1,84	- 0,16	- 8
7	2,00	1,74	- 0,26	- 13
8	2,00	1,84	- 0,16	- 8
9	2,00	1,74	- 0,26	- 13
10	2,00	1,74	- 0,26	- 13
11	0	0		
12	0	0		

Al cabo de 10' los tubos del 6 al 10 habían tomado nuevamente coloración y volviendo a decolorar se obtuvo en todos los casos 0,42 más de selenio; los blancos no tenían coloración alguna.

En esta serie de titulaciones se diluyó con 5 ml de agua y varió el tiempo de reposo. En la tabla V se ve que en esas condiciones con 2' de reposo y 1' de titulación los valores son bastantes correctos:

TABLA V

Nº	Se colocado γ	Se hallado γ	Diferencia γ	Desviación %
1	2,00	2,28,26	+ 0,26	+ 13
2	2,00	2,26	+ 0,26	+ 13
3	2,00	2,06	+ 0,06	+ 3
4	2,00	2,16	+ 0,16	+ 8
5	2,00	2,26	+ 0,26	+ 13

Nº	Se colocado γ	Se hallado γ	Diferencia γ	Desviación %
6	2,00	2,26	+ 0,26	+ 13
7	2,00	1,95	- 0,05	- 2,5
8	2,00	2,16	+ 0,16	+ 8
9	2,00	2,06	+ 0,06	+ 3
10	2,00	2,06	+ 0,06	+ 3
11	2,00	1,64	- 0,36	- 18
12	2,00	1,74	- 0,26	- 13
13	2,00	1,64	- 0,36	- 18
14	2,00	1,84	- 0,16	- 8
15	2,00	1,64	- 0,36	- 18

Nº 1 a 5 - 3' reposo y 1' titulación;
" 6 " 10 - 2' " " 2' " ;
11 " 15 - 1' " " 1' " .

En la tabla VI están los valores obtenidos diluyendo con 5 ml. de agua, manteniendo 1½' a 2' de reposo y titulando en 1'.

Con 50 γ de selenio la coloración producida por el mismo es bastante intensa y da un poco de trabajo ver bien el viraje, por lo cual no conviene ir más arriba.

Cualquiera de los dos métodos anteriores permitía estudiar el dosaje de selenio en azufre empleando tan solo 1 gr. pero he preferido el último por su mayor simplicidad. A continuación describo un pequeño aparato ideado para efectuar la combustión de 1 gr. de azufre.

TABLA VI.

Se colocado γ	Se hallado γ	Diferencia γ	Desviación %
5,00	5,55	+ 0,55	+ 11
5,00	5,75	+ 0,75	+ 15
5,00	5,13	+ 0,13	+ 2,6
5,00	5,13	+ 0,13	+ 2,6
5,00	5,13	+ 0,13	+ 2,6
10,00	9,63	- 0,27	- 2,7
10,00	9,89	- 0,11	- 1,1
10,00	10,05	+ 0,05	+ 0,5
10,00	9,89	- 0,11	- 1,1
10,00	10,05	+ 0,05	+ 0,5

Se colocado γ	Se hallado γ	Diferencia γ	Desviación %
20,00	19,65	- 0,35	- 1,7
20,00	19,80	- 0,20	- 1,0
20,00	19,65	- 0,35	- 1,7
20,00	19,97	- 0,03	- 0,15
20,00	20,10	+ 0,10	+ 0,5
30,00	29,80	- 0,20	- 0,7
30,00	30,00	- 0	- 0
30,00	30,00	- 0	- 0
30,00	29,80	- 0,20	- 0,7
30,00	29,80	- 0,20	- 0,7
40,25	39,50	- 0,75	- 1,8
40,00	39,50	- 0,50	- 1,25
40,00	39,80	- 0,20	- 0,5
40,25	40,00	- 0,25	- 0,6
40,00	40,30	+ 0,30	+ 0,75
50,00	48,50	- 1,50	- 3,0
50,00	47,80	- 2,20	- 4,4
50,00	47,60	- 2,40	- 4,8
50,00	49,60	- 0,40	- 0,8
50,00	50,12	+ 0,12	+ 0,24

3) Estudio del aparato de combustión.

El primer aparato construído consistió en un tubo Pirex de las medidas indicadas en la figura 3.

A. es una placa de vidrio poroso análoga a las utilizadas en la absorción de gases y que fué construída según las indicaciones de J. A. B. (25).

B. es polvo de vidrio Pirex que pasa la malla 120 y es retenido por la malla 200.

C. navecilla construída con tubo de vidrio Pirex de 16 mm. de Ø interior cerrado en los extremos y abierto longitudinalmente.

Se pesó en la navecilla 1 gr. de azufre Frash exento de selenio y sobre el mismo se añadió el selenio en solución, secando luego en la estufa. Secolocó la navecilla en la forma indicada en la Fig. 3 e hizo pasar oxígeno. Luego con un mechero se calentó la parte posterior de la navecilla hasta que comenzó la combustión; entonces se retiró el mechero. Muy pronto se enfrió e interrumpió la combustión, por lo cual tuve que colocar un mechero en la parte de atrás y mantener una pequeña llama durante toda la combustión. Tuve que cuidar constantemente la llama pues si no el azufre sublimaba.

Los gases se enfriaron haciendo gotear agua en D sobre un papel de filtro que rodeaba el tubo en la zona B, y el SO_2 se absorbió a la salida con solución de hidróxido de sodio aproximadamente al 15%. En la parte interior del tubo y en el filtro se depositan gotas de ácido sulfúrico coloreadas de verde por el selenio y se producen además gotas finísimas de SO_4H_2 que salen en forma de niebla junto con el exceso de oxígeno y que es imposible absorber en el HONa.

Una vez terminada la combustión calenté el tubo desde atrás hacia el filtro, disminuyendo algo la corriente de oxígeno y dejé enfriar. Para disolver el selenio coloqué el tubo de combustión adaptado a un tubo de titulación como indica la Fig. 4, introduciendo la pipeta de 1 cc. lavé con dos porciones de 1 ml. de solución bromoclorhídrica diluída (aspirando con la trompa después de cada adición), con 5 porciones de 1 ml. de agua destilada, y retiré el tubo de titulación. Lavé luego el tubo de combustión con ácido nítrico, agua destilada, alcohol y éter, quedando listo para otra operación.

Al tubo de titulación le agregué 3 gotas de solución de fenol,

lo puse 5' a baño maría y después de enfriarlo le agregué 1 ml. de yoduro de potasio, dejé 1½' a 2' de reposo y titulé con $S_2O_3Na_2$ N/1000 en presencia de 0,5 ml. de solución de almidón.

En tres combustiones efectuadas obtuve los resultados que se detallan en la Tabla VII que, como puede observarse, son lo suficientemente aproximados como para continuar este estudio.

TABLA VII

Se colocado γ	Se hallado γ	Diferencia γ	Desviación %
25	19,2	- 5,8	- 23
25	23,7	- 1,7	- 6,8
25	21,6	- 3,4	- 13,5

Como llevaba mucho tiempo secar la solución de selenio en la navecilla decidí preparar un azufre con una cantidad determinada de selenio disuelto. La tensión de vapor del selenio a 200º es muy baja, 0,0015 mm. de mercurio, de modo que este puede ser agregado al azufre fundido sin pérdidas sensibles; por otra parte la tensión de vapor del azufre a 160º es 0,57 mm. de modo que empleando un tiempo más o menos corto para efectuar la disolución el peligro de que sublime azufre es prácticamente nulo. En un vaso de 250 ml. coloqué 99,50 gramos de azufre Frash exento de selenio (3 determinaciones hechas por el método de Marvin y Schumb habían dado 0), lo cubrí con un vidrio de reloj y fundí sobre el calentador eléctrico llevando la temperatura a 150-160º; entonces le añadí 0,5000 g. de seleniopurificado y agité con una varilla hasta que se había disuelto completamente. Luego lo volqué sobre una cápsula grande, lo dejé enfriar y molí de modo que pasara totalmente por malla 100. Con 2 gramos de este

azufre repetí la misma operación disolviendo en 98 gramos de azufre Frash a 120º; el azufre resultante tenía 100 γ de selenio en 1 gr. o sea 100 p.p.m.

A continuación, Tabla VIII, se detallan una serie de combustiones realizadas pesando en la navecilla una cantidad del azufre con 100 p.p.m. de Se y completando el peso a 1 gr. con azufre Frash exento de selenio.

TABLA VIII

Se colocado p.p.m	Se hallado p.p.m.	Diferencia p.p.m.	Desviación %
19,66	22,57	+ 2,91	+ 14,8
19.97	21,2	+ 1,2	+ 6,0
19,94	16,2	- 3,7	- 18,0
20,12	20,8	+ 0,68	+ 3,3
10,56	10,06	- 0,50	- 5,0
10,28	8,02	- 2,26	- 22
10,00	9,67	- 0,33	- 3,3
10,07	7,61	- 2,46	- 24,8
9,92	9,25	- 0,67	- 9,8
9,99	8,42	- 1,57	- 15,7
19,99	16,03	- 3,96	- 14,8

Siempre el principal inconveniente encontrado fué que al menor descuido se calentaba demasiado el tubo de combustión y sublimaba azufre. Para salvar este inconveniente construí un aparato de combustión más pequeño, representado en la figura 5, con el cual no había necesiad de calentar exteriormente, pues el mismo calor desprendido durante la combustión mantenía el azufre encendido.

La navecilla está hecha con tuvo de vidrio Pirex de 10 mm de Ø y eltubo de entrada del oxígeno abierto en la forma que indica el esquema tiene por objeto que no se deposite sobre el mismo gotitas de ácido sulfúrico con selenio.

En la tabla IX se reunen los resultados obtenidos con este tubo.

H

TABLA IX

Se colocado p.p.m.	Se hallado p.p.m.	Diferencia p.p.m.	Desviación %
20,00	19,42	- 0,58	- 3,7
9,70	10,69	+ 0,99	+ 10
11,81	10,48	- 1,33	- 11,2
20,09	15,62	- 4,47	- 22,3
29,66	19,73	- 9,93	- 33
20,48	22,40	+ 1,92	+ 9,4
22,49	22,60	+ 0,11	+ 0,5
30,16	30,41	+ 0,25	+ 0,8
32,36	23,02	- 9,34	- 29
30,13	22,60	- 7,53	- 25
32,90	21,58	-11,32	- 34
39,84	42,74	+ 2,90	+ 7,3

Se observó que en los casos en que la desviación era muy grande sublimaba azufre por ir demasiado rápida la combustión. Además las pérdidas se debían muy posiblemente a que el polvo de vidrio caía y se formaba un canal en la parte superior, de modo que los gases no eran completamente filtrados.

Para evitar este último inconveniente el filtro se armó en el mismo tubo en la forma indicada en la Fig. 6.

A y B son placas de vidrio poroso hecha según se indicó anteriormente.

C, D y E son capitas de amianto para Gooch de aproximadamente 1 mm de espesor.

F y G es polvo devidrio Pirex de malla 120 a 200.

H papel de filtro sobre el cual gotea agua.

Se observó que la combustión se realiza sin inconveniente cuando la llama tiene de 10 a 15 mm. de largo y que si se pasa de 20 mm. comienza a sublimar azufre.

Los resultados obtenidos, que figuran en la tabla X, muestran

que si bien son irregulares para cantidades tan peequeñas como 1 a 3 p.p.m., por encima de 5 p.p.m. son muy buenos y comparables con los obtenidos aplicando el método de Marvin y Schumb (4).

Sin embargo, efectuando la combustión de 2 gr. de azufre, en lugar de 1 gramo, y procediendo más cuidadosamente en todos los detalles es posible disminuir el error entre los límites de 1 a 5 p.p.m. la tabla Xa reune los resultados obtenidos procediendo en esa forma.

TABLA X

Se colocado p.p.m.	Se hallado p.p.m.	Diferencia p.p.m.	Desviación %
1,93	2,46	+ 0,53	+ 27,5
3,18	3,90	+ 0,72	+ 22,5
0,68	1,13	+ 0,45	+ 66
1,87	2,26	+ 0,39	+ 21
2,10	2,05	- 0,05	- 2,4
1,85	1,85	0	0
5,26	5,55	+ 0,24	+ 4,8
4,93	4,21	- 0,72	- 14,3
4,92	4,52	- 0,40	- 8,0
5,05	5,10	+ 0,05	+ 1
7,00	6,60	- 0,40	- 5,7
9,91	11,10	+ 1,19	+ 12
17,65	18,08	+ 2,82	+ 9,3
22,11	21,10	- 1,01	- 4,6
29,76	31,03	+ 1,37	+ 4,6
30,42	30,82	+ 0,40	+ 1,3
30,26	33,08	+ 2,82	+ 9,3
30,20	28,77	- 1,43	- 4,7
43,45	37,4	- 6,05	- 14
49,51	51,99	+ 2,48	+ 5,0

TABLA Xa

Se colocado p.p.m.	Se hallado p.p.m.	Diferencia p.p.m.	Desviación %
4,43	4,32	- 0,11	- 2,5
3,92	3,76	- 0,16	- 4,1
3,18	3,26	+ 0,08	+ 2,5
2,09	2,18	+ 0,09	+ 4,3
1,67	1,68	+ 0,01	+ 0,6

El método de combustión, endefinitiva, es el siguiente:

1 gr. de azufre pesado en la misma navecilla se coloca en el tubo de combustión y se pasa oxígeno de modo que el burbujeo, en el vaso que contiene el HONa para la absorción del SO_2, sea contínuo y se calienta la parte posterior dela navecilla con una llama muy pequeña hasta que comienza a fundir el azufre y se enciende; entonces se retira la llama y se regula la cantidad de oxígeno de modo que la llama de azufre no sea menor de 10 mm ni mayor de 15 mm. El mismo calor de combustión va fundiendo el resto del azufre. Terminada la combustión, que dura unos 10', se calienta suavemente desde atrás hacia el filtro, disminuyendo la corriente de oxígeno y finalmente se deja enfriar. El tubo de combustión se adapta a un tubo de titulación después de haber lavado con agua destilada el extremo, se lava con dos porciones de 1 ml. de solución bromo-clorhídrica diluída y con 5 porciones de 1 ml. de agua destilada. La titulación se realiza como se indicó anteriormente: 3 gotas fenol,5' al baño maría, enfriamiento, 1 ml. de yoduro de potasio, 1½' a 2' reposo, 0,5 almidón y titulación con $S_2O_3Na_2$ N/1000.

La fotografía muestra la disposición del aparato.

Para la limpieza deltubo se utilizan5 ml. de ácido nítrico concentrado, agua, alcohol y éter,secándolo luego con corriente de aire o con el oxígeno mismo.

4) <u>Comparación de este método con el de Marvin y Schumb (35)</u>

Se aplicó este método comparativamente con el de Marvin y Shumb modificado (4) a azufres argentinos, encontrando valores del mismo orden y muy aceptables desde un punto de vista práctico. Tan solo en el caso delcaliche (Muestra Nº 2130), como puede observarse en la ta-

bla XVI, pág. que contiene muy poco selenio, la diferencia es marcada. En estos casos el método da, en general, valores altos, como lo indican los datos de la tabla X.

Las ventajas que presenta este método sobre el de Marvin y Schumb son las siguientes:

Tiempo de combustión	10'	2 horas
Disolución	2 ml sol.bromo-clorhídrica	300 a 500 ml NO_3H conc. y caliente
Tiempo total para obtener datos por duplicado	2 horas	12 horas
Tamaño tubo de combustión	27,5 cm x 15 mm.	90 cm x 45 mm.

La Fig. 7 muestra comparativamente ambos aparatos.

Por otra parte en el método de M. y S. después de cada combustión hay que volver a armar el filtro mientras que en este dura mucho tiempo y no hay peligro que se comprima. Además la eliminación del SO_2 es muy sencilla.

Cualquier aficionado al trabajo con vidrio puede construir el aparato pequeño pues no tiene ninguna unión complicada.

5) Estudio de un método colorimétrico.

Se efectuaron unos cuantos ensayos preliminares con codeína, siendo el mayor inconveniente encontrado el trabajo con ácido sulfúrico concentrado. Por otra parte el ácido nítrico utilizado en la disolución debía ser eliminado completamente, operación que es larga y molesta. Por estas causas abandoné este camino y me dediqué a estudiar el método de la difenilhidracina asimétrica.

Como me resultaba imposible en esos momentos conseguir difenil-

hidracina asimétrica, intenté prepararla según las directivas que Fisher había dado en 1878, que se hallan en Beilstein (2) y Vannino (58) prácticamente en la misma forma. En la literatura no hallé ningún otro dato al respecto. El método consta de dos etapas, nitrosación de la difenilamina y reducción del nitroso derivado a la hidracina correspondiente.

$$(C_6H_5)_2NH + NaOH = (C_6H_5)_2N\text{-}NO + H_2O$$

En dos operaciones obtuve 80 y 88% respectivamente de nitrosodifenilamina con punto de fusión correcto de 66º.

$$(C_6H_5)_2N\text{-}NO + 2CH_3.COOH + Zn = (C_6H_5)_2N\text{-}NH_2 + (CH_3.COO)_2Zn + H_2O$$

Efectuada la reducción en la forma indicada no pude obtener absolutamente nada de la hidracina y solo conseguí separar un compuesto cristalino blanco cuyo punto de fusión coincidía con el de la difenilamina. Aparentemente la reducción es demasiado enérgica.

Como consiguiera entonces 25 g. de difenilhidracina asimétrica de Schering, abandoné la tentativa de preparación.

El método colorimétrico desarrollado por Schicht (49) consiste en colocar en un crisol de porcelana la solución proveniente de disolver con 2 ml. de solución bromo-clorhídrica el selenio metálico separado por filtración, agregar 3 gotas de solución de fenol, neutralizar con HONa 2N en presencia de fenolftaleína (alcohólica al 1%), llevar a sequedad al baño maría y una vez conseguido esto enfriar, agregar 0,2 ml. de agua, 0,2 ml. de ClH 2 N y 0,5 ml. de solución de difenilhidracina asimétrica en solución al 1% en ácido acético glacial,

esperar 15', diluir con 1 ml. de agua y 8,1 ml. de acetona, filtrar, colocar el filtrado en una cubeta de 30 mm. de un fotómetro Pulfrich (64) y efectuar la lectura con filtro amarillo S57. Mediante una curva trazada previamente se obtiene la cantidad de selenio.

Al empezar a experimentar con este método me encontré con la dificultad de que no se producía casi coloración. Como la solución de SeO_2H_2 utilizado podría contener pequeñas cantidades de ácido nítrico decidí preparar una nueva con SeO_2 puro. Para esto oxidé selenio metálico purificado con 20 cc. de ácido nítrico p.a. y evaporé el nítrico en exceso continuando el calentamiento hasta emisión de humos de SeO_2. Disolví en agua destilada, filtré, evaporé nuevamente a sequedad y continué el calentamiento a fuego directo hasta eliminar toda el agua. El residuo lo sublimé en corriente de oxígeno y el SeO_2 obtenido lo disolví en agua, filtré y llevé a volumen. La solución obtenida la valoré siguiendo el método de Coleman y Mc Crosky (8): 5 cc. de esta solución diluída con 150 cc. de agua destilada adicionados de 5 cc. de ácido clorhídrico concentrado y exceso de $S_2O_3Na_2$ N/10 se titularon con I N/10 en presencia de almidón; por duplicado obtuve 64,68 y 64,87 mg. de Se para los 5 ml. Considerando en promedio 64,77 mg. diluí 5 ml. a 500 ml. y de esta solución tomé 20 ml. y los llevé a 100 ml. obteniendo así una solución con 25,91 γ de Se por ml.

Como tampoco obtenía con esta solución buen desarrollo de color, revisé cinco marcas distintas de ácido acético puro y para análisis, encontrando que tan solo con uno andaba la reacción. Sin embargo la curva obtenida era distinta a la que da Schicht en su trabajo, como puede apreciarse en el gráfico correspondiente (Fig. 8).

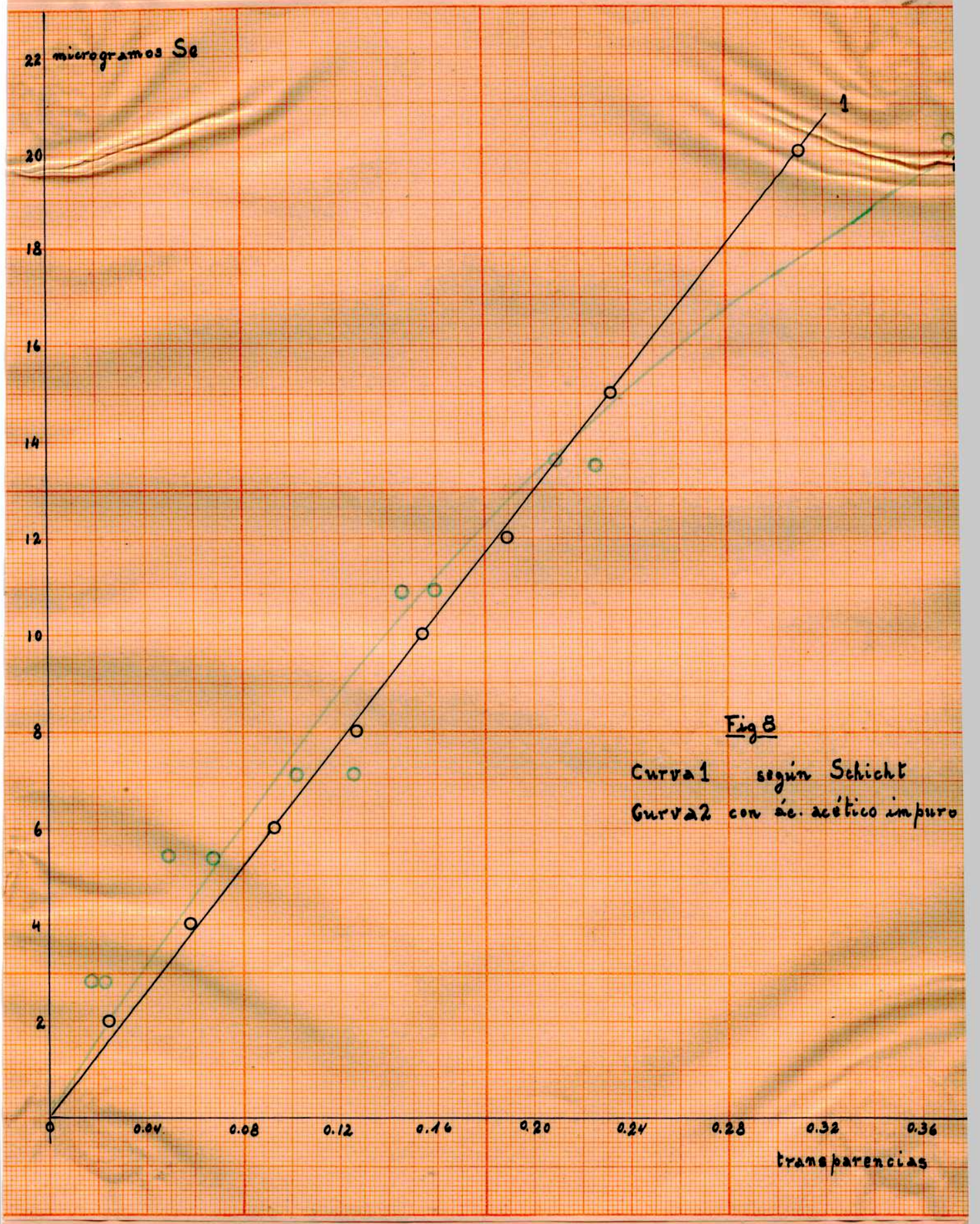


Fig 8

Curva 1 según Schicht

Curva 2 con ác. acético impuro

Entonces procedí a purificar estos ácidos acéticos hirviéndolos a reflujo con agregado de CrO_3 (30 g. para 1,5 kg. de ácido) durante 1½ hora y destilando en un aparato con uniones esmeriladas. Los primeros y últimos 100 cc. los rechacé. Luego redestilé rechazando los primeros y últimos 50 cc. Así obtuve un ácido acético que desarrollaba rápidamente un color limpio y reproducía los datos de Schicht.

Entonces efectué varios ensayos preliminares de aplicación a azufres realizando la combustión, disolviendo y lavando en la forma ya descripta en la parte 4) de este trabajo y siguiendo luego del modo indicado por Schicht. La única diferencia consistió en que el filtrado lo recogía en un recipiente de vidrio Pirex de la forma dibujada en la Fig. 9 que evitaba efectuar trasvase del líquido y reducía así el volumen a evaporar. Asimismo el volumen a evaporar era de más o menos 8 a 9 cc. y demoraba aproximadamente 1 hora para llegar a sequedad. Además, cuando se diluía con la acetona se producía un abundante precipitado constituído por sulfato y cloruro de sodio que luego dificultaba algo la filtración.

Estos motivos me llevaron a buscar un medio para hacer la reacción directamente sobre el líquido de disolución. Examinando el método cualitativo de Feigl y Demant (17) se ve la posibilidad de diluir directamente con ácido acético. En efecto, estos investigadores proceden cualitativamente así: 1 gota de solución que contiene selenio se acidula con 1 gota ClH 2N y se agregan 4 gotas de reactivo (solución al 1% en ácido acético). Por consiguiente, manteniendo la relación de 1 a 2 entre agua y ácido acético el color debe ser estable.

Unos cuantos ensayos preliminares en este sentido confirmaron esto, con lo cual el método se simplificó notablemente. Lo que observé es que había que aumentar la cantidad de reactivo.

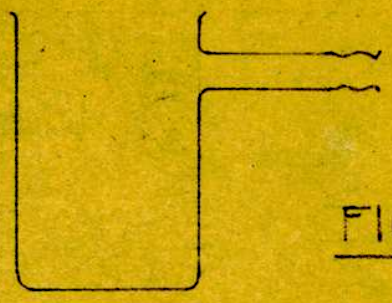


FIG. 9

TABLA XI

FILTRO	LECTURA
S 43	52
47	43
50	24
53	18.5
57	35.5
61	70
66	90
72	95

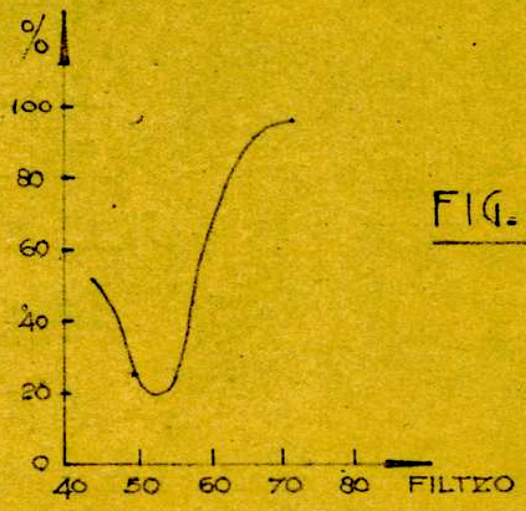


FIG. 10

Para elegir el filtro realicé una serie de lecturas con los filtros S43 a S72, eligiendo nuevamente el S57 por ser entre los de mayor absorción el que presenta más semejanza entre las dos mitades del campo. En la fig. 10 se halla representada la curva de absorción con los datos de la tabla XI.

Para ver la estabilidad del color y cantidad de reactivo necesaria preparé una serie de tubos con 0,25 ml. de solución de selenio con 8,47 γ , 2 ml. de solución bromo-clorhídrica diluída, 4,5 ml. ácido acético, 0,15 ml. solución de fenol, 0,1 ml. de agua y después de agitar puse al baño maría 5', enfrié y procedí a agregar en cada uno la cantidad de reactivo (al 4% en ácido acético) que se indica en la tabla XII. Luego coloqué en la cubeta de 20 mm. de espesor y efectuó las lecturas en los tiempos indicados. En la otra cubeta coloqué una solución con todos los reactivos menos el selenio que se reemplazó por agua.

TABLA XII

Minutos	ml. de solución de difenilhidracina.			
	0,1	0,2	0,4	0,5
4	apenas visible	notable	74	
5				62
7	bien visible		69	
10			65,5	
14				61,2
15			65,8	
19		70		
20	78			60
25			64,8	
30		67		
35				60,1
45			63,3	
70	65,5		62,6	

En las determinaciones hechas posteriormente con 0,5 ml. de reactivo al 4% se controló en numerosos casos la variación de color entre los 20' y 35' comprobándose que ésta era insignificante. Sin embargo, la solución sin selenio colocada en la cubeta toma una ligera coloración pero si se prepara todo almismo tiempo la variación en ambas cubetas es la misma y después de los 20' no sufre variaciones posteriores en más de 15'.

El trazado de la curva tipo se realizó así: coloqué en tubos una cantidad de selenio en solución, agregué 1 ml. de solución bromoclorhídrica de doble concentración que la utilizada corrientemente y luego con agua completé a 2 ml; entonces agregué 4,5 ml. de ácido acético, agité (con los agitadores de bolita representados en la Fig. 2), destruí el bromo con 0,5 ml. de solución de fenol al 1% dejando 2' en reposo (no hay necesidad de poner 5' a baño maría) y finalmente coloqué en cada tubo 0,5 ml. de reactivo al 4% en ácido acético. Al mismo tiempo preparé un testigo a los 20'-25', efectué la lectura en el Pulfrich utilizando cubetas de 20 mm. de espesor y filtro amarillo S57. La tabla XIII muestra los resultados obtenidos usando ácido acético purificado y la tabla XIV los que se obtuvieron con el mismo ácido antes de purificar. Todos estos datos están representados gráficamente en la Fig. 11.

TABLA XIII

Se colocado γ	Transparencias %			Promedio Transparencias %
1,29	89	90,2	90,1	89,8
2,59	84	83,8	83,5	83,8
3,89	77,8	76,8	77	77,2
5,18	68	67,5	68,2	67,8
7,77	53,7	54,3	53,2	53,7
9,08	52,2	51,5	52,3	52,0
10,36	44	44	42,8	43,6
11,35	39,8	40,3	41	40,4
12,95	34,9	35	35	35
14,22	32,2	31,9	33	32,4
15,54	29,5	29,1	30,1	29,5
16,80	27,1	26,3	26,5	26,6
19,40	19,5	19	20,1	19,5
21,95	16,5	17,5	16,7	16,9
0	99	0,02	99,8	

El método se presta pues para determinar hasta 15 γ de selenio en 7,5 ml.de modo que si hay más selenio debe usarse un espesor de 10 mm. o diluir más con ácido acético.

TABLA XIV

Selenio γ	Transparencias %			Promedio Transparencias %
1,82	96	97	94,8	96
2,59	87,5	87,5	87,5	87,5
2,59	89	90,5	90	89,7
3,37	87,7	88	86	87,2
4,15	89	90	89	89,6
4,67	84	82,5	83	83,3
5,18	80,5	81	80,5	80,7
5,18	85	85	84	84,7
6,22	81	81	83,5	81,8
7,77	70,5	71	70,5	70,7
7,77	73	73	73,5	73,1
7,77	73,8	73	75	73,9
8,31	76	76,8	75	76,1
9,33	70	70	70	70
10,35	63,2	63,8	64	63,6
10,35	64	65	65	64,7
11,15	67,5	68	68	67,8
11,90	58	57	57	57,7
12,95	57	58	56,5	57,2
12,95	59,5	58	59,5	59

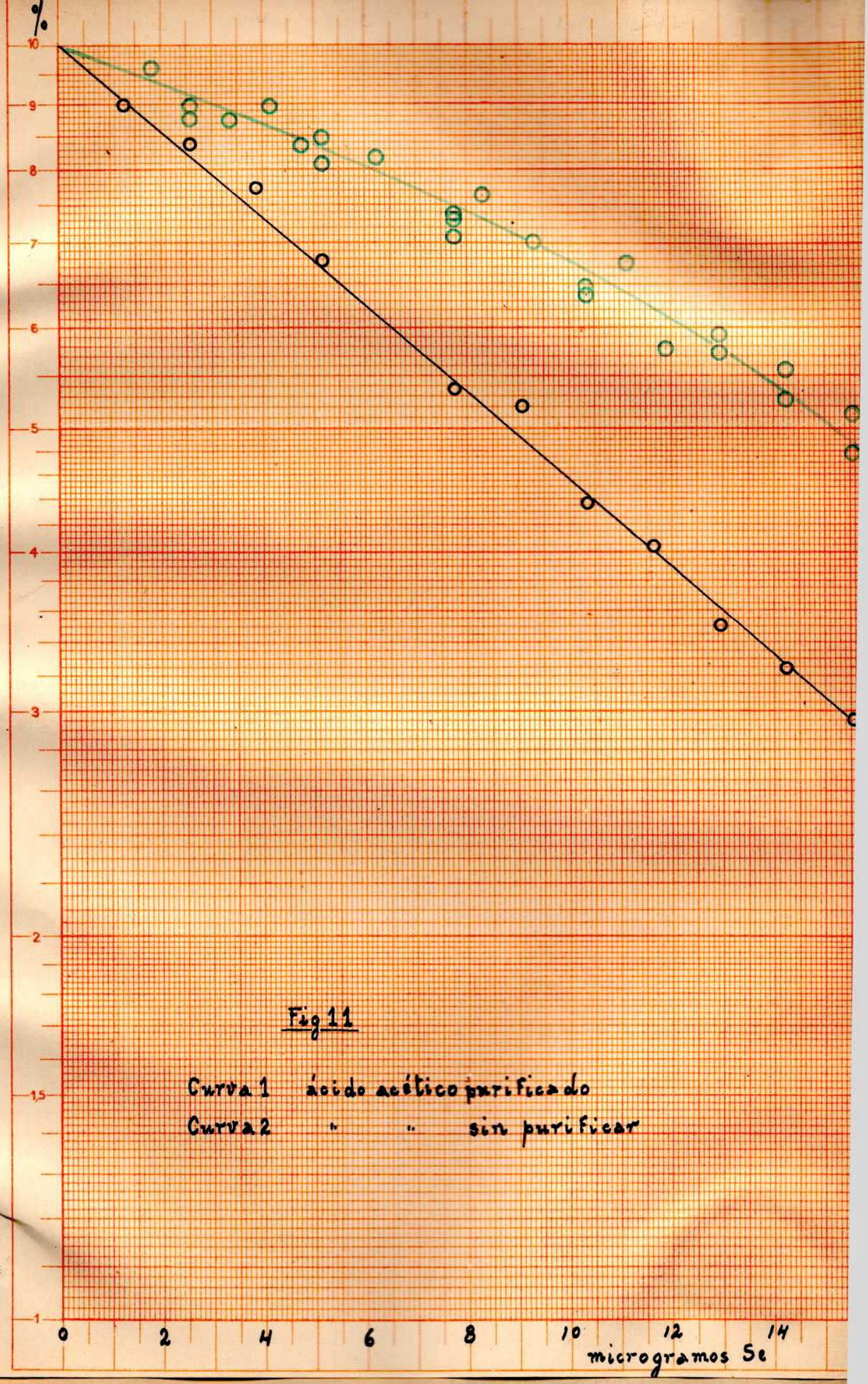


Fig 11

Curva 1 ácido acético purificado

Curva 2 " " sin purificar

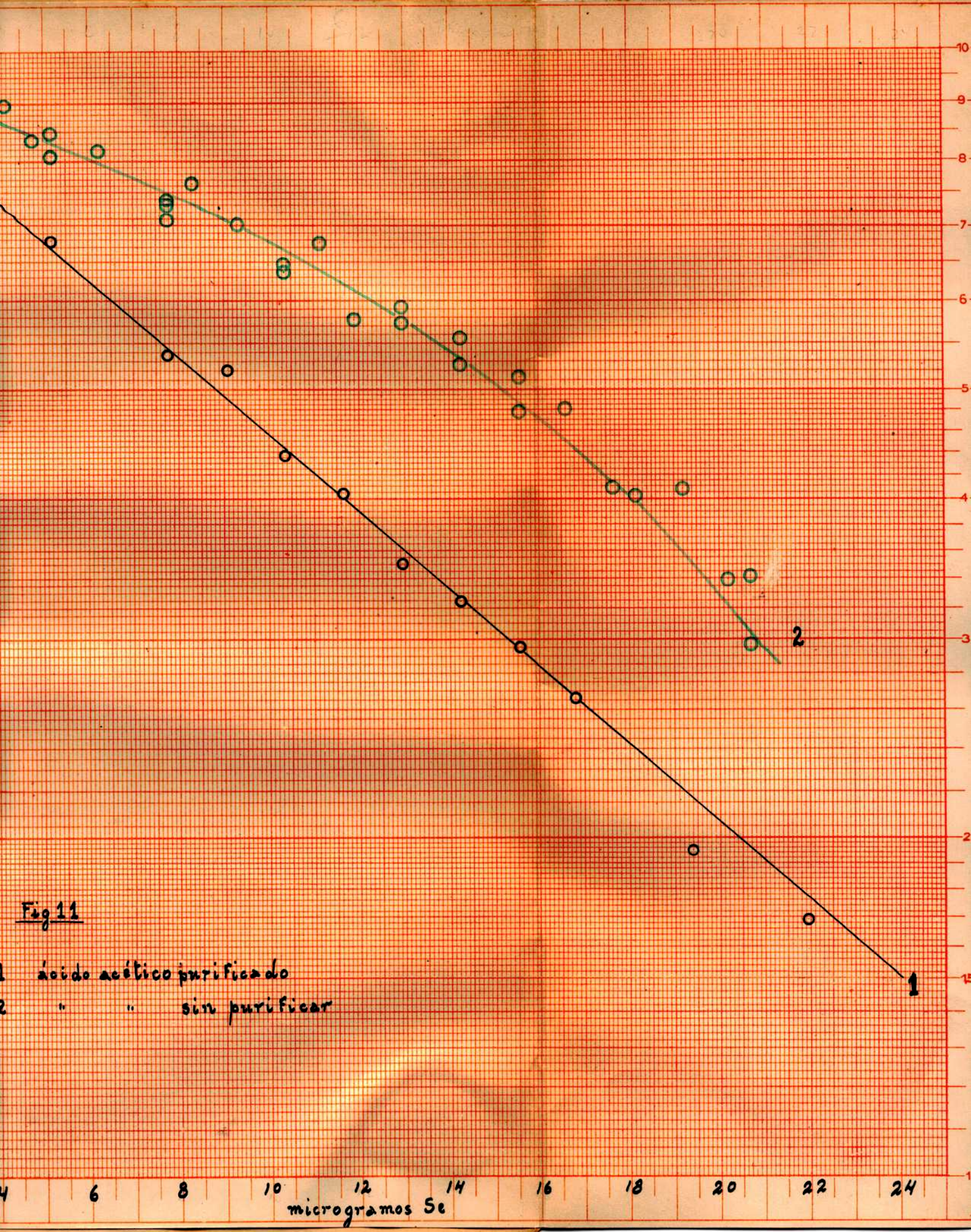


Fig 11

1 ácido acético purificado

2 " " sin purificar

Selenio γ	Transparencias %			Promedio transparencias %
14,2 5	55	55,5	56	55,5
14,25	53	53	52	52,7
15,55	48	47	48	47,7
15,55	52	51	50,5	51,2
16,60	48,2	47	49	48
17,35	40,2	41,5	40,6	40,8
18,15	40,5	39,5	40,5	40,1
19,20	41	41	40	40,7
20,2	33,5	34,5	33,6	33,9
20,7	30,2	28,8	29,8	29,6
20,7	34	34	34,5	34,2

6) Aplicación del método colorimétrico al caso particular del azufre

En el mismo aparato utilizado en 3) se efectuó la combustión de 1 gr. de azufre con selenio agregado, se disolvió el selenio con dos porciones de 1 ml. cada una de solución bromo-clorhídrica diluída, se lavó con 4 porciones de 1 ml. de ácido acético glacial, recogiendo todo en un tubo de titulación al cual se había hecho una marca a 6,5 ml; se llevó al volumen de 6,5 ml con ácido acético, añadió 0,5 ml. de fenol al 1% y dejó 2', agregó 0,5 ml. d e solución de difenilhidracina al 4% en ácido acético glacial, espero 20' y leyó en el Pulfrich utilizando filtro S 57 y cubeta de 20 mm. La tabla XV reune estas determinaciones.

TABLA XV

Se colocado p.p.m.	Se hallado p.p.m.	Diferencia p.p.m.	Error calculado descontando el blanco %
0	0,9	+ 0,9	
0	1,1	+ 1,1	
1,31	2,25	+ 0,94	- 3,8
1,38	1,85	+ 0,47	- 38
1,50	2,25	+ 0,75	- 18
2,86	3,70	+ 0,84	- 4,5
3,97	4,85	+ 0,88	- 2
5,10	5,47	+ 0,37	- 11,5
6,91	8,53	+ 1,62	+ 10
8,21	8,55	+ 0,34	- 6,9
9,96	10,50	+ 0,54	- 5,6
10,15	9,65	- 0,45	- 17,5
13,84	14,65	+ 0,81	- 0,4
15,25	14,50	- 0,75	- 10,0

Es muy posible que la pequeña cantidad de ceniza que vuela al efectuar la combustión sea la causante de que los blancos den valores de 0,9 y 1,1 p.p.m. Los resultados, sin embargo, son comparables a los obtenidos con la volumetría.

En la tabla XVI puede observarse que aplicando este método a los azufres argentinos ha dado resultados muy semejantes. La combustión se realizó sobre 0,200 a 250 gramos salvo en el caso del caliche (Muestra Nº 2130) en que se utilizó 1 gramo.

TABLA XVI

Determinaciones comparativas de selenio en azufres argentinos (a)

Muestra	Método de Marvin y Schumb (b)			Método microvolumétrico			Método colorimétrico		
	1	2	Promedio	1	2	Promedio	1	2	Promedio
1220	60	64	62	67,7	60,5	64,1	68,0	65,1	66,5
2			34	33,9	32,4	33,2	30,4	35,0	32,7
7			32	34,3	35,8	35,0	34,1	34,0	34,0
8			33	34,4	33,2	33,8	33,3	29,3	31,6
10			32,3	30,2	30,1	30,1	30,1	30,8	30,4
29			30,1	30,8	34,6	32,7	29,3	33,7	31,7
2130	0	1,5	0,7	3,1	3,4	3,2	1,1	0,95	1,0

(a) A excepción de la muestra Nº 2130 que es un caliche proveniente de la provincia de San Juan las demas muestras corresponden a azufres con más de 99% de pureza, provenientes de la Azufrera Argentina, situada a 330 Km de San Antonio de los cobres.
(b) Las cifras expresan partes por millón.

RESUMEN DEL METODO DE DETERMINACION

Preparación de la muestra

Si la muestra no es homogénea se funde a 120°-130°, agita, y deja enfriar. Luego se pulveriza de modo que pase totalmente por la malla 100 y mezcla perfectamente.

Cantidad de muestra a tomar

Para analizar azufres con 1 a 5 p.p.m. de Se conviene tomar 2 gramos tanto se aplique el método volumétrico como el colorimétrico.

Si se aplica el método volumétrico en azufres que tienen más de 5 p.p.m. de Se se toma una cantidad tal que contenga entre 5 y 50 microgramos de selenio.

En el caso de utilizar el método colorimétrico hay que tomar una cantidad de azufre con 1 a 15 microgramos de selenio.

Combustión

Se calienta la parte posterior de la navecilla, con una llama pequeña, hasta que el azufre comienza a fundir y enciende. Entonces regulando la corriente de oxígeno se consigue tener una llama de 10 a 15 mm. que se mantiene durante toda la combustión. Terminada ésta, se calienta el tubo de combustión suavemente desde la entrada del oxígeno hacia el filtro para arrastrar todas las gotitas de ácido sulfúrico hasta el mismo y luego se deja enfriar. Una vez frío se retira el tubo de combustión, lava con agua destilada el extremo de salida de los gases y adapta a un tubo de titulación.

Disolución

El selenio se disuelve con dos porciones de 1 ml. cada una de solución bromo-clorhídrica diluída, aplicando succión en cada caso.

Lavado

Si se desea utilizar el método volumétrico el lavado se realiza con 5 ml. de agua destilada en porciones de 1 ml.

En cambio, en el caso de aplicar el método colorimétrico el lavado se efectúa con 4 porciones de 1 ml. de ácido acético glacial (purificado según se indicó oportunamente).

Valoración volumétrica

El exceso de bromo se destruye agregando 3 gotas de fenol al 5% y calentando 5' al baño maría. Se enfría con agua, agrega 1 ml. de solución de yoduro de potasio al 5%, deja 1½ a 2' en reposo, añade 0,5 ml. de solución de almidón al 0,5% y valora con tiosulfato de sodio N/1000 hasta desaparición del color azul. Cuando hay más de 10 γ de selenio el viraje es de azul a amarillo o amarillo rojizo, según la cantidad de selenio presente.

1 ml. $S_2O_3Na_2$ N/1000 = 19,8 microgramos de Se.

Valoración colorimétrica

Se lleva con ácido acético glacial hasta la marca de 6,5 ml., añade 0,5 ml. de solución de fenol y agita bien para destruir todo el bromo. La solución de fenol es al 1%.

Después de un reposo de 2' se agrega 0,5 ml. de solución de difenil hidracina asimétrica (0,4 ml. de difenil hidracina en 10 cc. de ácido acético glacial purificado) y deja en reposo 20'. Al mismo tiempo se prepara un blanco en las mismas condiciones.

La comparación se efectúa en un fotómetro de Pulfrich con cubetas de 20 mm de espesor y filtro S57. Mediante la curva trazada previamente se deduce la cantidad de microgramos de selenio presentes en el azufre tomado.

CONCLUSIONES

1) Se efectuó un estudio bibliográfico sobre los métodos existentes para determinar selenio y en particular sobre los aplicados al caso del azufre.

2) Se estudiaron dos micrométodos volumétricos: el de Klein basado en la reacción de Norris y Fay y el yodométrico directo de Klein. Ambos permiten determinar con suficiente precisión entre 1 y 50 γ de selenio.

3) Se ideó un aparato para efectuar la combustión de 1 gramo o menos de azufre aprovechando el principio aplicado en el macrométodo de Marvin y Schumb que utiliza 50 a 100 gramos de azufre.

4) Se desarrolló un método colorimétrico sencillo, basado en la reacción cualitativa de Feigl y Demant, que permite determinar entre 0,15 y 2 γ de selenio por ml.

5) La aplicación de los métodos estudiados al caso particular del azufre dió buenos resultados, especialmente entre 5 y 50 p.p.m. de Se. Por debajo de 5 p.p.m. los resultados no son tan buenos, pero prácticamente son admisibles en determinaciones de esta clase.

6) La comparación de los resultados numéricos obtenidos con los métodos estudiados y el de Marvin y Schumb, considerado como el mejor método existente en la actualidad, muestra que los primeros a igualdad de exactitud son mucho más simples, llevan mucho menos tiempo y gastan mucho menos cantidad de reactivos.

7) Los azufres argentinos analizados contienen, en general, entre 30 y 35 p.p.m. de selenio.

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

(1) Archibald - Preparation of pure inorganic substances, ed. 1932, pg. 306.

(2) Beilstein - t. XV, 122; t. II,580.

(3) Benesch - Analyst 54, 63 (1929).

(4) Bianchi y Durruty - An. Asoc. Quím. Arg. 31, 153 (1943).

(5) Challis - Analyst 67, 186 (1942).

(6) Cheruskowa y Weissbruth - Z. Anal. Chem. 102, 353 (1935).

(7) Coleman y Mc Crosky - J. Am. Chem. Soc. 59, 1458 (1937).

(8) Coleman y Mc Crosky - Ind. Eng. Chem., A. Ed., 9, 431 (1937).

(9) Congdon y Bray - Chem. News 128, 266 (1924).

(10) Cousen - J. Soc. Glass 7, 303 (1923).

(11) Dana's texbook of Mineralogy, ed. 1932.

(12) Davidson - J. Assoc. Off. Agr. Chem. 22, 450 (1939).

(13) " - id. 25, 468 (1942).

(14) Ditz y Ullrich - Z. anorg. Allgem. Chem. 221, 33 (1934).

(15) Dolique y Roca - Bull. Soc. Chim. 10, 274 (1943).

(16) Evans - Analyst 64, 87 (1939).

(17) Feigl - Qualitative Analysis by spot tests, Second ed. 1939, pg. 229.

(18) Franke y Painter - Cereal Chem. 13, 67 (1936).

(19) Franke, Burris y Hutton - Ind.Eng.Chem.,An.Ed.,8,435(1936).

(20) Goldschmidt y Strock - Nach.Ges.Wiss.,Göttingen, Math.Physik. Klasse, 1, 123 (1935).

(21) Görtner y Lewis - Ind.Eng.Chem.,An.Ed., 11, 198 (1939).

(22) Hodgman y Holmes - Handbook of Chemistry and Physics, 26th. Ed, pg.1279.

(23) Horn - Ind. Eng. Chem., An. Ed., 6, 34 (1934).

(24) Hughes y Wilson - J. Soc. Chem. Ind. 55, 359 T (1936).

(25) J.A.B. - Chemia, 12, 185 (1941).

(26) Klason y Melquist - Z. angew. Chem. 25, 514 (1912).

(27) " " " - C. A. 6, 1660.

(28) Klein - J. Assoc. Off. Agr. Chem. 25, 403 (1942).

(29) Klein - id. id. 24, 363 (1941).

(30) Lag - Z. anorg. allgem. Chem., 42, 280 (1925).

(31) Lenher y Kao - J. Am. Chem. Soc., 47, 2454 (1925).

(32) Lindhe - C.A. 30, 4781.

(33) Losana - Giorn. Chim. Ind. Appl. 4, 464 (1922).

(34) Marino - Zeit. anorg. Chem. 65, 32 (1909).

(35) Marvin y Schumb - Ind. Eng. Chem., An. Ed. 7, 423 (1935).

(36) Mathews, Curl y Osborn - J.Assoc.Off.Agr.Chem., 20, 194 (1934).

(37) Mellor - A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry X, 693 y sig.

(38) Milbauer - C.A., 38, 1968.

(39) Norris y Fay - Am. Chem. J., 18, 705 (1896).

(40) " " " - J. Am. Chem. Soc. 23, 119 (1900).

(41) Pascal - Traité de chimie minérale II, 287 y sig.

(42) " - id. II, 396.

(43) The Pharmacopœia of the United States of America XII, pg. 140.

(44) Pierson - Ind. Eng. Chem., An. Ed., 6, 437 (1934).

(45) Polucktov - C. A. 35, 7877.

(46) Rebière - Comp. Rend. Soc. Biol. 72, 512.

(47) Robinson, Dudley, Williams y Byers - Ind.Eng.Chem., An.Ed. 6,274 (1934).

(48) Savelli - J. pharm. chim., 27, 437 (1938).

(49) Schicht - Tesis para optar al título de Dr. en Química,F.C.E.F.y N. de la Universidad de Buenos Aires, Año 1943.

(50) Schrenk y Browning - J. Am. Chem. Soc. 48, 2550 (1926).

(51) Scott - Standard Methods of Chemical Analysis I, 388 5th.Ed.(1939).

(52) Siyo Hirano - J. Soc. Chem.Ind., Japan, 41 Supl.Binding,266(1938).

(53) Smith - Ind. Eng. Chem. 7, 849 (1915).

(54) Snell y Snell - Colorimetric Methods of Analysis, I, 606.

(55) Stepanov y Remnev - C.A. 34, 5783.

(56) Stoner, Hopkins y Lindhe - Ind. Eng. Chem. 19, 510 (1927).

(57) Strecker y Shartow - Z. anal. Chem. 64, 218 (1924).

(58) Vanino - Präparative Chemie, ed. 1923, II, 666 y 508.

(59) Volkov - C.A. 31, 4225, 6130.

(60) Von Stein - Chemist Analyst, 33, 15 (1944).

(61) Wermimont y Hopkinson - Ind. Eng. Chem., An. Ed., 12,308(1940).

(62) Willard y Fenwick - J.Am.Chem.Soc., 45, 933 (1923).

(63) Yoe - Photometric Chemical Analysis, ed. 1928, I, 365.

(64) Zeiss - La colorimétrie chimique a l'aide du photometre de Pulfrich.

(65) Zen-ichi Shibata - C.A. 32, 881.

I N D I C E

	Página
Generalidades	1
Objeto de este trabajo	2
Métodos para la determinación de selenio	5
1) Métodos gravimétricos	5
2) Métodos volumétricos	5
3) Métodos colorimétricos	7
4) Métodos gasométricos	10
Parte Experimental	
1) Examen de las titulaciones según Norris y Fay micrométodo de Klein	11
2) Examen del método de titulación directo micrométodo de Klein	16
3) Estudio del aparato de combustión	20
4) Comparación de este método con el de Marvin y Schumb	26
5) Estudio de un método colorimétrico	27
6) Aplicación del método colorimétrico al caso particular del azufre	34
Determinaciones comparativas de selenio en azufres argentinos	36
Resumen del método de determinación	37
Conclusiones	39
Bibliografía	40

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1	Tubo de titulación.
" 2	Agitador para el tubo de titulación.
" 3	Primer tubo de combustión.
" 4	Disposición del tubo de combustión y el de titulación para realizar la disolución del selenio.
" 5	Segundo tubo de combustión.

FCEFN-BA

Fig. 6 Detalle del filtro del tercer tubo de combustión.

" 7 Comparación del aparato de Marvin y Schumb con el utilizado en este trabajo.

" 8 Curvas del método colorimétrico de Schicht.

" 9 Receptor del líquido de disolución del selenio que se utilizó para realizar el método colorimétrico de Schicht.

" 10 Curva de absorción obtenida con los distintos filtros de Pulfrich.

" 11 Curvas del método colorimétrico desarrollado en este trabajo.

Fotografía Disposición del aparato de combustión.