

X
UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA ORIENTAL DEL URUGUAY

ANNALES

DE LA

FACULTAD DE QUIMICA

VOL. 6

1 9 6 0

18/xi/961
ej. 2

MICRODETERMINACION DE SELENIO EN COMPUESTOS ORGANICOS

O. MUSTO * y S. DITTRICH *

RESUMEN

La técnica de combustión de Schöniger nos asegura una mineralización cuantitativa del selenio orgánico, obteniéndose así un método rápido y seguro para la determinación de dicho elemento.

La dosificación del ácido selenioso con solución tipo de tiosulfato según Mc Nulty es adaptada con todo éxito a la determinación, lográndose buenos resultados en sustancias conteniendo además de selenio C-H-O-N-Cl-Br-I. Interfiere el azufre.

Varios métodos de determinación de selenio en compuestos orgánicos han sido descritos en la bibliografía, pero cada uno de ellos tiene algún inconveniente, ya sea por el largo tiempo que insume una determinación completa, lo costoso y complicado del equipo, etc.

Wurzschildt y Zimmermann (3) ensayan la determinación con la microbomba de níquel. Kainz y Resch (2) hacen uso también de la bomba mineralizando con piridina, glicol y peróxido de sodio. Asaji Kondo (1) descomponen rápidamente los compuestos con selenio por calentamiento con peróxido de sodio en una microbomba.

Alber y Harand (5) realizan la combustión en un tubo en espiral. Mc Cullough, Campbell y Krilanovich (6) adoptan el método de Winter, de la combustión con llama para halógenos, a la determina-

* Instituto de Investigación Libre y Asesoramiento. Facultad de Química, Montevideo, Uruguay.

ción del selenio. Masami Kan (4) usa un tubo de Pregl para halógenos. Kahawe y Korach (7) hierven la muestra con ácido nítrico y perclórico, recogiendo los vapores donde está el selenio sobre 3 ml. de agua. Es así que ante las ventajas que presenta el método de mineralización de Schöniger (8) hemos tratado de adaptarlo a la determinación del selenio.

En la dosificación, una vez mineralizado, se han buscado las técnicas más sencillas. Elek (1) disuelve en agua, neutraliza con ácido clorhídrico, reduce con hidrazina y pesa como selenio metálico. Kahawe y Korach (7) pesan selenio metálico reduciendo con sulfito de sodio. Son muchos los autores que realizan la determinación gravimétricamente haciendo uso de diferentes reductores.

Suseela (9) hace una determinación volumétrica con sulfato de hidrazina titulando el exceso de reactivo con iodato de potasio y ioduro de cloro en el punto final. Schulek y Koros (10) determinan pequeñas cantidades de selenio agregando cianuro de potasio y bromo, titulando el bromuro de cianógeno formado, iodométricamente. La técnica de dosificación hidrovolumétrica según Mc Nulty (12), citada por Rowley y Swift (11) por lo rápida y exacta y por adaptarse perfectamente a nuestras condiciones, ha sido empleada en este caso.

COMBUSTION

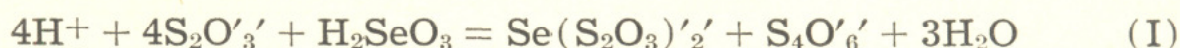
Los ensayos de combustión fueron realizados en un matraz de cuello esmerilado con un ansa de platino adherida al tapón, igual al descrito por Schöniger (8).

Los ensayos demostraron que es imprescindible desalojar en la mejor forma posible el aire del matraz mediante una fuerte corriente de oxígeno, ya que de lo contrario la combustión no es completa, apareciendo además, selenio rojo sublimado en las paredes.

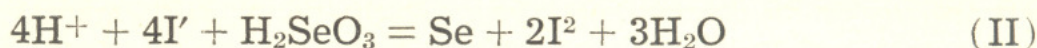
Se vio que 10 ml. de agua destilada son suficientes para absorber los gases de combustión. Después de ésta, se esperan 15 minutos agitando ocasionalmente, luego de lo cual se lava el tapón y el ansa con 20 ml. de agua. En esas condiciones el selenio se habrá oxidado al estado de tetra y exavalente. Se le agregan 5 ml. de ácido clorhídrico 6 N. y se hierve 5 minutos para asegurarnos así la existencia de todo el selenio bajo la forma de ácido selenioso (13). Luego de la ebullición se enfría quedando pronta la solución para la posterior valoración.

DOSIFICACION

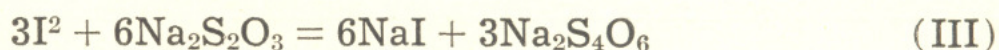
Para la dosificación del selenio que se halla al estado de ácido selenioso, hemos adoptado la técnica oportunamente citada (11) que agrega al ácido selenioso una pequeña cantidad de ioduro de potasio y almidón y se valora con solución tipo de tiosulfato de sodio. La reacción del tiosulfato con el ácido selenioso tiene lugar según la siguiente ecuación:



Pero la presencia de ioduro en el medio produce además la reacción siguiente:



En las condiciones de la experiencia sucede que la reacción del tiosulfato con el ácido selenioso es más rápida que la de aquel con el iodo según la siguiente ecuación:



por lo que la reacción (I) predominará sobre la (III) y el color del iodo con el almidón permanecerá durante toda la valoración, desapareciendo en el punto final. De las dos variantes presentadas al método (II): agregando el ioduro de potasio al principio, o un poco antes del punto final, hemos optado por esta última pues se obtienen resultados más reproducibles y exactos, además de una mayor claridad en el punto final. El agregado al principio del ioduro conduce a resultados ligeramente bajos.

PRUEBA EN BLANCO

Fueron realizadas pruebas en blanco quemando sustancias sin selenio y manteniendo constantes todas las demás condiciones. Notamos en los primeros ensayos ciertas irregularidades en los resultados ya que los gastos de solución de tiosulfato eran desde nulos hasta de varias décimas de mililitro. Además se vio que en aquellos casos en que la prueba en blanco era alta el color azul volvía con gran in-

ensidad y rapidez. Haciendo un ensayo con tiempos variables de ebullición, luego de la combustión, obtuvimos los siguientes resultados:

Tabla I

Ebullición min.	ml. $S_2O'_3'$ N/50
0	0.65
1	0.10
3	0.01
5	0.00

Por lo tanto, realizando una ebullición suave de 5 minutos, se eliminan de la atmósfera del matraz todos los oxidantes volátiles que actuando sobre el ioduro daban pruebas en blanco.

Los ensayos sobre la existencia, luego de la combustión, de sustancias capaces de reducir al iodo, denotaron la ausencia total de reductores. En efecto, realizando la combustión de sustancias sin selenio se vio que una gota de solución de iodo N/100 era suficiente para lograr la coloración azul con el almidón.

PERDIDAS DE SELENIO EN LA EBULLICION

Se hicieron ensayos al respecto con tomas de ácido selenioso, con un contenido en selenio de 3 mg., al cual se le agregaron 5 ml. de ácido clorhídrico 6N. y 20 ml. de agua (volumen total 35 ml.). Se comprobó que con 5 minutos de ebullición suave no existen pérdidas de selenio.

ENSAYOS DE COMBUSTION CON CANTIDADES VARIABLES DE SELENIO

Los resultados obtenidos se hallan en la tabla II.

Observando esos resultados se ve cierta tendencia hacia los datos bajos, sobre todo en aquellos casos en que la cantidad de selenio ensayada es pequeña. Los valores más exactos y reproducibles se obtienen con tomas que contienen entre 1.5 y 2.0 mg. de selenio.

La precisión del método puede ser fijada pues, entre + 0.5 % y - 1.0 %.

Tabla II

Sustancia	Toma mg.	mg. Se aprox.	% Se calc.	% Se hall.	Error %
1 pp'di tolil seleniuro diclorado	2.09	0.5	23.80	23.57	-1.0
2 pp'di tolil seleniuro diclorado	2.38	0.5	23.80	23.69	-0.5
3 pp'di tolil seleniuro	1.58	0.5	30.21	30.09	-0.4
4 pp'di tolil seleniuro	1.67	0.5	30.21	30.14	-0.2
5 pp'di tolil seleniuro diclorado	4.52	1.0	23.80	23.89	0.4
6 pp'di tolil seleniuro diclorado	4.27	1.0	23.80	23.58	-0.9
7 pp'di tolil seleniuro	3.23	1.0	30.21	30.38	0.5
8 pp'di tolil seleniuro	3.56	1.0	30.21	30.16	-0.2
9 pp'di tolil seleniuro diclorado	5.86	1.5	23.80	23.79	-0.0
10 pp'di tolil seleniuro diclorado	6.30	1.5	23.80	23.80	-0.0
11 pp'di tolil seleniuro	4.81	1.5	30.21	30.13	-0.3
12 pp'di tolil seleniuro	5.17	1.5	30.21	30.09	-0.4
13 pp'di tolil seleniuro diclorado	8.20	2.0	23.80	23.78	-0.1
14 pp'di tolil seleniuro diclorado	8.20	2.0	23.80	23.82	0.1
15 pp'di tolil seleniuro	6.99	2.0	30.21	30.19	-0.1
16 pp'di tolil seleniuro	6.41	2.0	30.21	30.00	-0.7

MATERIAL

- 1) Matraz de 250 ml. con tapón esmerilado provisto de un ansa de platino según Schöniger (8).
- 2) Bureta de 10 ml. graduada en 0.02 ml.
- 3) Papel de filtro Whatman N^o 1 o similar (sin cenizas).

REACTIVOS

- 1) Acido clorhídrico 6 N.
- 2) Acido fórmico 85 %.
- 3) Solución de almidón soluble al 1 %.
- 4) Solución de ioduro de potasio al 10 %.
- 5) Solución de tiosulfato de sodio N/50 valorado contra solución tipo de ácido selenioso.
- 6) Solución de ácido selenioso N/50 (1 Se se equivale con 4 S₂O₃). Esta solución se prepara con anhídrido selenioso obtenido según Rowley y Swift (11) purificando el selenio metálico según Noyes y Brays (14).

TECNICA

**Para sustancias pudiendo contener además de selenio:
carbono, hidrógeno, oxígeno, cloro y nitrógeno**

Pesar una cantidad de sustancia que contenga de 1.5 a 2.0 mg. de selenio. Envolverla en el papel de filtro y colocarla en el ansa de platino. Poner en el matraz 10 ml. de agua destilada. Mediante una buena corriente de oxígeno y durante aproximadamente 30 segundos, desalojar el aire del matraz. Efectuar luego la combustión, observando que sea completa, no debiendo quedar residuos carbonosos ni selenio rojo sublimado en las paredes. Esperar 15 minutos agitando ocasionalmente para favorecer la absorción de los gases. Luego de ese tiempo, lavar el tapón y el ansa con 20 ml. de agua destilada, agregar 5 ml. de ácido clorhídrico 6 N. y hervir suavemente durante 5 minutos. Enfriar y agregar 2.5 ml. de solución de almidón al 1%. Dejar caer tiosulfato N/50 hasta 2-3 décimas de mililitro antes del punto final calculado. Agregar 0.5 ml. de ioduro de potasio al 10% y terminar la valoración.

En 75 minutos pueden realizarse 4 determinaciones incluyendo las pesadas.

INTERFERENCIAS

El estudio de las interferencias de los elementos nitrógeno, bromo, iodo y azufre, fueron realizadas, ante la falta de otras sustancias, mezclando el pp'di tolil seleniuro y el pp'di tolil seleniuro diclorado, con sustancias conteniendo aquellos elementos.

Por lo tanto, las conclusiones que se sacan respecto a la determinación del selenio junto a esos elementos, deben ser consideradas teniendo en cuenta el modo en que fueron realizados los ensayos.

Como podrá verse según los resultados obtenidos en la tabla II con el pp'di tolil seleniuro diclorado, el cloro no presente ninguna interferencia en la determinación del selenio.

Respecto al nitrógeno fueron hechas determinaciones mezclando las sustancias con selenio con compuestos nitrogenados lográndose resultados dentro de los límites de precisión del método.

Por lo tanto, al igual que lo establecido por Mc Collough, Campbell y Krilanovich (6) la presencia, además del selenio, de C-H-O-N-Cl

no altera los resultados. Según estos autores no se obtienen buenos resultados con sustancias que además de selenio contengan I-Br y S ya que en la combustión dan compuestos que reducen al selenio tetravalente.

En nuestro caso las dificultades fueron salvadas parcialmente ya que si bien hemos logrado resultados satisfactorios con la presencia de iodo y bromo, no ocurre lo mismo en el caso del azufre. El anhídrido sulfuroso que se forma (aun con la presencia de perhidrol en el matraz absorbedor, o quemando al mismo tiempo yodoformo con la finalidad de que el iodo formado reduzca al sulfuroso), reduce al selenio.

En el caso del bromo y del iodo debe procederse de la siguiente manera:

A) **Para sustancias con iodo.**— Efectuar la combustión y absorber de la misma manera que en el caso anterior. Esperar 15 minutos. Lavar con 20 ml. de agua el tapón y el ansa. Llevar a ebullición suave hasta eliminar todo el iodo formado. Enfriar. Agregar 5 ml. de ácido clorhídrico 6 N., 5 ml. de agua y hervir 5 minutos. Enfriar y valorar del mismo modo.

B) **Para sustancias con bromo.**— Realizar la absorción con 10 ml. de agua destilada y 1 ml. de ácido fórmico 85 %. Inmediatamente de terminada la combustión agitar fuertemente el matraz durante 5 minutos para asegurar el contacto del líquido con los vapores. Esperar 10 minutos agitando un poco, lavar con 20 ml. de agua, agregar 5 ml. de ácido clorhídrico 6 N., hervir 5 minutos y valorar de igual forma.

Referencias

- (1) *Analyst*, 6 (9), 583-585 (1957).
- (2) *Mik Acta*, 40, 332 (1953).
- (3) *Fortschr Chem. Forsch*, 1, 485-507 (1950).
- (4) *Ann. Rept. Takeda Research Lab.*, 11-54-9 (1952).
- (5) *Mikrochemie*, 228, 243-50 (1939).
- (6) *Ind. Eng. Chem.* Anal. Ed.*, 18, 638 (1946).
- (7) *Mik. Acta*, 36-37, 781 (1951).
- (8) *Mik. Acta*, 123 (1955).
- (9) *Z. Anal. Chem.*, 147, 13 (1955).

- (10) Z. Anal. Chem., 139-20-4 (1953).
- (11) Anal. Chem., 27, 818 (1955).
- (12) Anal. Chem., 19, 809 (1947).
- (13) Dr. Friz Ephraim, p. 561, "Química Inorgánica", 2ª ed. Esp. Barcelona. Manuel Marin 1940.
- (14) **Noyes and Brays**: "Qualitative Analysis for the Rare Elements", p. 47. Macmillan, New York, 1927.