

47  
5-6

S.M.

SM  
C<sup>a</sup>5  
19

J. Ferrer Hernandez

❦ ❦ ❦ ❦ ❦ ❦ ❦ ❦ ❦ ❦ ACCION  
DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO  
SOBRE EL SELENIO EN PRESENCIA  
DE ÓXIDOS METÁLICOS ❦❦ ❦❦ ❦❦

---



MAHÓN = 1906

---

Establecimiento tipográfico de Bernardo Fábregues

NUEVA, 25



ACCIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO  
SOBRE EL SELENIO  
EN PRESENCIA DE ÓXIDOS METÁLICOS



1056217

SM C\*5 19

Reg. por su autor D. J. Ferrer Hernández.

Año 1906.

546.1

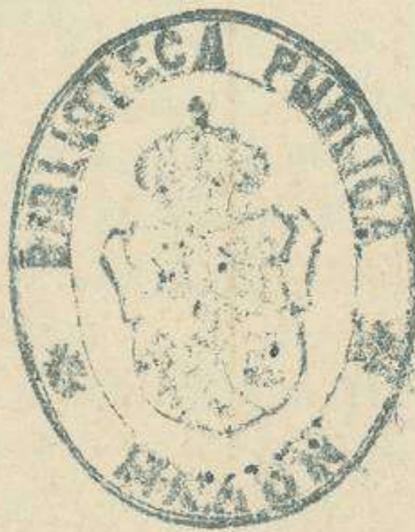
FER

J. Ferrer Hernandez

\* \* \* \* \* ACCION  
DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO  
SOBRE EL SELENIO EN PRESENCIA  
DE ÓXIDOS METÁLICOS \* \* \*

---

---



MAHÓN = 1906

---

---

Establecimiento tipográfico de Bernardo Fábregas

NUEVA, 25

B-497A

J. Zetter Bermudez

ACCIÓN  
DEL PEROXIDO DE HIDROGENO  
SOBRE EL SLENTO EN PRESENCIA  
DE OXIDOS METALICOS

Tesis aprobada con la calificación de Sobresaliente en el ejercicio para Doctor en la Facultad de Ciencias, sección físico-químicas, en 3 Julio 1906, por los Catedráticos de la Universidad Central, señores:

- D. Victorino García de la Cruz, Presidente.
- D. Juan Fages y Virgili.
- D. Eugenio Piñerua Alvarez.
- D. José Muñoz del Castillo.
- D. Ramiro Suarez Bermudez, Secretario.



# Acción del Peróxido de Hidrógeno

sobre el Selenio

en presencia de óxidos metálicos

**A**L tratar de elegir tema para esta tesis doctoral y siguiendo los consejos de mi querido maestro Dr. Fages, me dediqué á leer las revistas científicas que de la ciencia química tratan, donde con más facilidad podría hallar materia para este trabajo, que en los libros corrientes donde sólo aparece ya, lo consagrado y aprobado por la experiencia.

En el "Zeitschrift für Anorganische Chemie," correspondiente al 8 de Julio y 21 de Noviembre de 1904, encontré unos trabajos de A. Gutbier y W. Wagenknecht y A. Gutbier y F. Resenscheck, referentes á la acción del agua oxigenada sobre el anhídrido teluroso y el teluro en solución fuertemente alcalina, según cuyos autores pasan dichos cuerpos á ácido telúrico; y teniendo en cuenta las grandes analogías que entre el Selenio y el Teluro existen, creí interesante investigar la acción que ejerce dicho oxidante sobre el Selenio metálico y el anhídrido selenioso.

El Selenio y el Teluro forman parte de la familia de los metaloides anfígenos de Dumas, teniendo, sobre todo el Selenio, grandes analogías con el Azufre. Las propiedades de ambos metaloides son muy parecidas, aunque haya autores que separen el Teluro de esta familia, fundándose en el carácter debilmente ácido del anhídrido teluroso, que tiende á las propiedades de los óxidos metálicos, ya que forma sales en las que actúa como catión, y siendo estas combinaciones exotérmicas.

El anhídrido telúrico es estable aun á elevada temperatura, mientras que el selénico no es conocido.

Respecto á los ácidos, ó mejor dicho, á las sales, se observan también ciertas diferencias, pues mientras los sulfatos y seleniats alcalinos son isomorfos y anhidros, el telurato cristaliza en diferente sistema y tiene una molécula de agua de cristalización. En las sales de la serie magnésiana existe también el isomorfismo entre sulfatos y seleniats, diferenciándose sus formas cristalinas de las de los teluratos.

Fundándose en estas diferencias que separan el Teluro del Selenio y Azufre, hay autores que lo colocan al lado del Platino y Osmio (1) en vista del isomorfismo entre teluratos y osmiats y de la propiedad de combinarse los cloruros de Teluro con una molécula de clorhídrico, formando aniones complejos, análogos á los que el platino forma en los cloroplatinats. Y otros (2) que lo colocan al lado del antimonio, fundándose en el estudio de sus compuestos hidrogenados y en la existencia de un emético de Teluro, análogo al de antimonio.

A pesar de estas diferencias no se pueden negar las grandes analogías que existen entre ambos metaloides y, prescindiendo ya de otras propiedades, concretémonos á la acción de los oxidantes, que dan como resultado de su oxidación casi los mismos productos, ya se trate de uno, ya de otro de dichos cuerpos.

Ambos arden en el aire ó en atmósfera de oxígeno, transformándose, lo mismo que el azufre, en compuestos oxidados al minimum de idéntica fórmula y constitución.

---

(1) Muthmann—Z. ph. Chem. 8-395—1831.

(2) Klein—C. R.—102—47—1886.

El Ozono (1) en contacto del agua transforma el Teluro en ácido telúrico sin pasar por el óxido inferior.

El ácido nítrico oxida el Selenio y el Teluro, transformándolos en anhídridos selenioso y teluroso respectivamente, quedando el Teluro, por el carácter algo básico de su óxido, unido al ácido nítrico, formando una sal disociable por el agua.

El agua regia con el Selenio da anhídrido selenioso con indicios de selénico (2); y con el Teluro, una mezcla de anhídrido teluroso y telúrico.

El ácido sulfúrico disuelve el Teluro tomando color purpúreo, é hirviendo es reducido y el Teluro pasa á compuesto al *mínimum*.

Los oxidantes más enérgicos, como: fusión con nitro, corriente de cloro en solución alcalina, bromo en solución alcalina de selenitos, dicromato potásico, peróxido de plomo y manganeso, oxidan ya el elemento, ya los compuestos al *mínimum*, transformándolos en combinaciones al *máximum*.

Respecto á la acción del agua oxigenada sobre los compuestos de Selenio y Teluro, hay poco hecho. Sobre el Teluro, tenemos los trabajos ya citados de Gutbier, Wagenknecht y Rensscheck, según los cuales el Teluro y los Teluritos en solución fuertemente alcalina y con agua oxigenada de 10 % y 15 % se transforman en Teluratos, oxidación que no lograron obtener en soluciones amoniacales; y los de Thenard, según el que, una disolución neutra de agua oxigenada no ejerce acción alguna sobre el Teluro metálico.

De la acción de dicho oxidante sobre el Selenio sólo he visto en el «Tratado de Química inorgánica de Moissan», en la monografía del Selenio, que éste, cuando está finamente dividido, se transforma por la acción del agua oxigenada en ácido selénico, propiedad citada por Fonzes-Diacon en su tesis doctoral «Contribution á l'étude des seleniures métalliques»; y que por la acción de dicho agente de oxidación, algunos selenitos se transforman en seleniatos.

A fin de tener en cuenta todos los trabajos anteriores refe-

---

(1) Maillfurt—C. R.—94 1186—1882.

(2) Fischer—An. Ph. Chem Pagg. 67—412—1846.

rentes á la acción que me proponía estudiar, me procuré la memoria de Fonzes-Diacon, y en ella ví que al hacer el estudio de cada uno de los seleniuros preparados por dicho autor, sólo en los de sodio, zinc, manganeso, plomo, cobre y mercurio, cita la acción del agua oxigenada, que transforma los tres últimos directamente en seleniats y á los tres primeros los descompone dejando Selenio rojo en libertad, que por la acción más prolongada del oxidante, se convierte en ácido selénico, en el caso de que el seleniuro sea el de zinc ó manganeso, no citando ninguna acción ulterior cuando trata del seleniuro alcalino. De modo que sólo en el caso en que resulta el Selenio mezclado con los óxidos ó hidratos de zinc y manganeso, es cuando pasa á formar compuestos al máximo por la acción del agua oxigenada, y desde luego pensé que estos óxidos metálicos podrían muy bien influir en el resultado de la reacción, ya que ellos con el agua oxigenada pasan á peróxidos, y entre ellos, el de zinc es fácilmente descompuesto. Así es que si bien al principio sólo pensaba estudiar la acción del agua oxigenada sobre el Selenio, en vista de los resultados obtenidos por Fonzes-Diacon, me decidí á hacer el estudio de dicho oxidante sobre el Selenio, en presencia de diferentes óxidos metálicos.

He operado con Selenio puro Merck, ya simplemente pulverizado, ya precipitado por el anhídrido sulfuroso, después de haberle transformado en anhídrido selenioso, ó bien, y ha sido el caso más general, con soluciones alcalinas de Selenio, de hermoso color rojo. Esta disolución debe ser preparada en el acto de usarla, pues el Selenio que está en parte en forma de seleniuro, es precipitado por el oxígeno del aire, á no ser que se opere con soluciones muy concentradas en álcali, en cuyo caso se conservan bastante tiempo sin descomponerse.

El iniciar la disolución es relativamente fácil, pero el completarla es bastante difícil, á no ser que se empleen grandes cantidades de disolvente, pues parece que se establece un equilibrio químico entre Selenio, seleniuro y álcali, y que sólo variando la concentración de potasa ó sosa, varía la solubilidad del Selenio en el líquido. De aquí que aproveché la acción de masa, aumentando la concentración en álcali lo más posible, para alcanzar la completa disolución con la menor canti-

dad de disolvente. Para practicar esta disolución he puesto álcali en exceso y muy poca cantidad de agua, de modo que sólo recubriese el Selenio y la potasa ó sosa y he calentado algún tiempo; de este modo hallándose el Selenio siempre en presencia de una disolución saturada de álcali, pasa por completo á seleniuro y á selenito y al diluir el líquido, todo él queda disuelto. El color de la disolución es sumamente intenso; la solución que contiene 1 gramo de Selenio en 100<sup>cc</sup> es completamente opaca.

No he podido procurarme agua oxigenada de 30 % Merck, para obtener disoluciones de diferente concentración en oxidante, así es que he empleado la comercial titulada de 10 volúmenes pero que valorada con el permanganato potásico volumétricamente, ha variado su riqueza entre 6 y 8 volúmenes de oxígeno activo.

Expuesta ya la acción de los oxidantes sobre el Selenio y el Teluro, é indicados los materiales de que he partido para mis investigaciones, pasaré á ocuparme de ellas, dividiendo el trabajo en dos partes, según que el agua oxigenada en frío produzca, como primera acción, un precipitado rojo de Selenio ó verifique la oxidación sin previa separación de dicho componente

En la primera parte, incluyo el estudio de la acción de este agente de oxidación sobre el Selenio metálico en presencia de diferentes óxidos metálicos y en la segunda su acción sobre algunos seleniuros en solución alcalina.

## I

El estudio de la acción del agua oxigenada sobre el Selenio, lo he hecho en líquido ácido, debilmente alcalino y fuertemente alcalino, aunque en este último caso ya se puede considerar la oxidación efectuada en presencia de la potasa ó de la sosa.

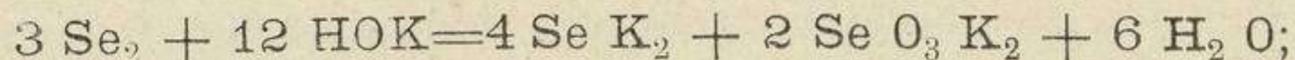
El Selenio finamente pulverizado ó el obtenido por reducción del ácido selenioso mediante el gas sulfuroso, después de calentado hasta transformarlo en Selenio negro para poder recogerlo fácilmente, no reacciona en frío con el agua oxigenada; y si calentamos, hay descomposición del oxidante; pero el Selenio

no sufre modificación alguna, ni disminuye de volumen, de modo que aparentemente ó no hay oxidación ó ésta es muy escasa.

Para comprobarlo investigué el Selenio en el líquido, después de la descomposición de todo el oxidante. El Selenio podía estar al máximum ó al mínimum; traté el líquido con ácido clorhídrico concentrado y lo llevé á la ebullición, para que el ácido selénico, si existía, pasase á selenioso, pues sólo en esta forma es reducido por el anhídrido sulfuroso. Al líquido, después de frío, se añadió unas gotas de solución concentrada de bisulfito sódico y aun después de hervir no dió precipitado rojo de Selenio, comprobación de que en el líquido no había Selenio, ni al estado de ácido selenioso, ni de selénico.

He intentado oxidarle en líquido alcalino, añadiendo unas gotas de potasa á la solución de agua oxigenada, hasta reacción francamente alcalina, y sólo en caliente hay desprendimiento de oxígeno, no actuando éste sobre el Selenio, pues resulta no haber nada de dicho metaloide en el líquido separado por decantación del Selenio que queda en la cápsula.

En vista de que el Teluro en líquido fuertemente alcalino se oxida, aumenté la cantidad de potasa, añadiendo al Selenio unos 5<sup>cc</sup> de solución de potasa de reactivos y luego agua oxigenada. En frío no hay reacción; en caliente hay desprendimiento de oxígeno, sin que el Selenio sufra modificación aparente, y el líquido queda debilmente rojizo, debido á pequeña cantidad de Selenio que queda disuelto en el líquido alcalino; esta coloración no desaparece, añadiendo más agua oxigenada. En el líquido encontré con el bisulfito Selenio al mínimum. Viendo que el agua oxigenada no decoloraba el líquido y teniendo en cuenta que el Selenio se disuelve en las soluciones alcalinas, según la siguiente ecuación química:



y que, dando con el bisulfito, no un precipitado franco, sino una ligera coloración rojiza, pero perfectamente visible, á pesar del color rosáceo del líquido, que no dejaba dudas sobre la presencia del compuesto al mínimum, pensé que bien

pudiera ser el selenito que normalmente se forma al disolverse Selenio en legías alcalinas, y que, aunque en el caso actual era poca la concentración en álcali, algo debía haberse disuelto como lo indicaba la coloración del líquido.

Para ver si la presencia del anhídrido selenioso era debida ó nó á la acción oxidante del peróxido de hidrógeno, repetí la misma experiencia, tomando las mismas cantidades de potasa y Selenio y diluyendo el todo con agua destilada, hasta igual volumen que en el caso anterior; calentando el líquido se torna rosáceo y en él puede comprobarse la presencia del ácido selenioso y poco más ó menos en la misma cantidad que en el caso en que se empleaba el oxidante, y por lo tanto, se deduce que éste, en las condiciones en que se ha operado, no ejerce acción alguna sobre el Selenio metálico.

Para seguir el estudio, preparé una solución de Selenio en legía de potasa al 50 %, diluyendola luego en cada operación, para operar con diferentes concentraciones en álcali.

En las disoluciones en que la concentración en álcali no es mayor de 15 %, al añadir el oxidante hay descomposición del seleniuro formado y aparece Selenio rojo en libertad. La reacción en frío no pasa de esta descomposición, que ya sabemos es la que tiene lugar por la acción del oxígeno del aire sobre las disoluciones alcalinas de Selenio, con la diferencia de que el metaloide se deposita negro en vez de rojo. Calentando hay desprendimiento de oxígeno, pero antes de que la descomposición del oxidante empiece, el Selenio rojo pasa á negro, se aglomera y flota formando masas escoriformes en el líquido rosáceo que queda, resistiendo así la acción del agua oxigenada.

Empleando concentraciones sucesivamente crecientes en álcali y bastante exceso de agua oxigenada, he podido deducir, después de varias experiencias, que la solución alcalina, para que la oxidación del Selenio sea total, ha de tener una riqueza en potasa ó sosa de 30 % por lo menos, á fin de que el Selenio que queda en libertad, en vez de transformarse en negro y conglomerarse por la acción del calor, se disuelva de nuevo en el líquido y pueda ser fácilmente oxidado.

De entre todas las experiencias expondré las últimas que hice, ya en comprobación de las anteriores, ya al mismo tiempo,

para determinar la cantidad de agua oxigenada que se necesita para la oxidación. Empleé las siguientes soluciones: Una disolución alcalina de Selenio en las proporciones de: 3 gramos de Selenio, 100 de potasa y 200<sup>cc</sup> de agua. El volumen resultante, después de frío el líquido, fué de 224<sup>cc</sup>; de modo que en los 100<sup>cc</sup> había 44,5 gr. de potasa y en 5<sup>cc</sup> 0,067 gr. de Selenio y 2,23 de potasa.

Otra solución alcalina formada por 100 gr. de potasa en 100<sup>cc</sup> de agua. El volumen del líquido resultante fué de 136<sup>cc</sup> ó sea una concentración en álcali de 73,5 %. Cada 5<sup>cc</sup> contenía 3'67 gramos de álcali.

El agua oxigenada empleada, valorada volumétricamente por el permanganato potásico, resultó ser de 6 volúmenes ó sea 1,8 %.

Calculé la cantidad de esta solución de agua oxigenada que necesitan 5<sup>cc</sup> de la solución de Selenio para pasar á seleniato alcalino, y resulta que 0,067 gr. de Selenio necesitan 0,087 gramos de agua oxigenada que están en 4,8<sup>cc</sup> de la solución.

5<sup>cc</sup> de solución de Selenio + 30<sup>cc</sup> de solución de HOK + 20<sup>cc</sup> de agua oxigenada. La reacción se inicia inmediatamente con fuerte desprendimiento gaseoso, y calentando un poco al final, el líquido queda algo amarillento, habiendo desaparecido todo el Selenio. Concentración en álcali, 44 %; y 4 veces el volúmen calculado de agua oxigenada.

5<sup>cc</sup> sol. de Se + 25<sup>cc</sup> sol. de HOK + 15<sup>cc</sup> sol. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Concentración de potasa, 45 %; y 3 veces el volúmen calculado de agua oxigenada. La oxidación es completa

5<sup>cc</sup> sol. de Se + 15<sup>cc</sup> sol. de HOK + 10<sup>cc</sup> sol. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Concentración en potasa, 44 %; 2 veces el volúmen calculado de agua oxigenada. En estas condiciones tarda mucho en iniciarse la reacción y hay que calentar bastante para que ésta sea completa, de aquí que el Selenio se ennegrezca en parte, pero no llega á aglomerarse y es totalmente oxidado, oxidación que se favorece con la agitación.

5<sup>cc</sup> sol. de Se + 10<sup>cc</sup> sol. de HOK + 5<sup>cc</sup> sol. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Concentración en álcali 48 %. Volúmen de agua oxigenada calculado. La oxidación es incompleta.

Operando con dos veces el volumen calculado de agua oxigenada y concentración en potasa 35 % la oxidación es incompleta; pero si empleamos tres veces el volumen calculado, entonces puede disminuirse la concentración en álcali á 30 % como minimum y operar añadiendo el oxidante por pequeñas porciones, pues si se agrega de una vez, la oxidación no es completa. Mayor cantidad de oxidante no influye en la concentración de álcali.

En todas mis experiencias, aun en las que concurrían mayores circunstancias favorables para la completa oxidación del Selenio, ha quedado una pequeña porción sin oxidar, formando un polvo negro que, por el reposo, se reúne en el fondo de la cápsula; hecho análogo al citado por Gutbier y Resenscheck en la oxidación del telurio y atribuido á la acción reductora que la misma agua oxigenada ejerce sobre los compuestos oxigenados de estos metaloides.

El álcali solo influye por la concentración y no por la cantidad total en que se halla, puesto que tomando las siguientes cantidades:

5<sup>cc</sup> sol. de Se + 30<sup>cc</sup> sol. de HOK + 35<sup>cc</sup> de agua + 30<sup>cc</sup> sol. de H<sub>2</sub> O<sub>2</sub> la oxidación es incompleta, quedando bastante metaloide libre, teniendo sin embargo la misma cantidad de potasa que en el primero de los casos anteriormente citados, pero siendo su concentración solo de 24 %.

Acidulados los líquidos resultantes de las diversas oxidaciones con ácido clorhídrico de 1,12 de densidad, que no reduce los seleniatos á selenitos, y añadiendo unas gotas de solución saturada de bisulfito sódico, dieron, unas veces en frío, otras calentando hasta la ebullición, un precipitado rojo de Selenio reducido. Hervido el líquido hasta que todo el Selenio pase á negro y se conglomere, se filtró y evaporó á pequeño volumen; en este líquido se investigó el Selenio al maximum, hirviéndolo con ácido clorhídrico de 1,20 de densidad, para reducirlo al minimum, y al añadir el bisulfito alcalino no dió precipitado ni calentando hasta la ebullición del líquido. El Selenio estaba sólo en forma de selenito alcalino. Si en vez de potasa empleamos la sosa, los resultados son los mismos si las condiciones en que se verifica la reacción son idénticas, ya se emplee uno ú otro álcali.

El Selenio no se disuelve en el amoniaco concentrado y el agua oxigenada no ejerce acción alguna sobre él, en líquido fuertemente amoniacal.

Ya sabemos que el Teluro en las mismas condiciones, pero con agua oxigenada de 10 % pasa á ácido Telúrico; en vista de que el Selenio con agua oxigenada de la llamada de 10 volúmenes sólo se oxidaba hasta llegar á ácido selenioso, he ensayado la oxidación del Teluro con el agua oxigenada comercial, siguiendo al mismo tiempo las instrucciones que Gutbier y Re-senschek dan en el *Z. anorg. Chemie*.

Para obtener Teluro puro, sometí el comercial á la acción del ácido nítrico, calentando hasta su completa oxidación; el líquido amarillento resultante diluido en agua, precipitó el anhídrido teluroso formado, blanco y voluminoso; recogido este precipitado, después de lavado, se disolvió en ácido clorhídrico y de esta solución se precipitó el Teluro negro, metálico, por medio del gas sulfuroso.

El Teluro puro, así obtenido, se puso en suspensión en un poco de agua y se añadió potasa sólida á fin de obtener una solución concentrada en álcali, y se calentó hasta la completa solución del Teluro, quedando el líquido de una hermosa coloración roja, debida al telururo potásico formado. A este líquido se añadió agua oxigenada en pequeñas porciones, que produjo fuerte efervescencia en frío, hasta la completa oxidación del Teluro, añadiendo potasa sólida cuando la concentración del líquido era menor de 30 %, pues en este caso el agua oxigenada no actúa sobre el Teluro. Una vez el líquido incoloro, se calentó hasta la ebullición añadiendo más oxidante para completar la oxidación, quedando un líquido incoloro y un pequeño precipitado negro, del que ya he hecho mención al tratar del Selenio.

He operado del modo indicado, en vez de operar con solución alcalina de Teluro y solución más ó menos concentrada en potasa, para evitar tener que manejar grandes masas de líquido, dada la concentración de la solución de peróxido de hidrógeno, y de este modo el agua de dicha solución sirve á la vez como disolvente del álcali y del Telururo potásico formado.

Esta misma forma de operar he usado en la oxidación del Se

lenio, encontrando resultados idénticos á los anteriormente indicados.

El liquido resultante de la oxidación después de frío y separado por filtración del pequeño precipitado de Teluro metálico, se aciduló con ácido nítrico puro y concentrado, poco á poco, para evitar una reacción demasiado violenta; poco antes de neutralidad, se separa el telurato potásico en forma de un precipitado mucilaginoso, soluble en exceso de ácido nítrico. Del líquido claro por enfriamiento se separó el ácido telúrico en forma de hermosos cristales; recogidos y lavados con ácido nítrico, se disolvieron en agua y de esta solución acuosa se obtuvo el ácido telúrico cristalizado por evaporación á baño maría del disolvente.

Los cristales recogidos son de ácido telúrico, puesto que calentados con ácido clorhídrico dan cloro, caracter de los compuestos al máximum de Selenio y Teluro.

Vemos pues que el Teluro en estas condiciones pasa á ácido telúrico por la acción del agua oxigenada, mientras que el Selenio sólo se transforma en ácido selenioso.



El Selenio finamente pulverizado y mezclado íntimamente con hidrato bórico, no se oxida por medio del agua oxigenada; en frío no hay reacción; en caliente hay descomposición del agua oxigenada, el liquido se pone algo obscuro, pero el Selenio sigue sin alteración y no se encuentra Selenio en el líquido filtrado. Operando con Selenio precipitado no he obtenido resultados más satisfactorios

Estos son los mismos resultados que he obtenido con el agua oxigenada y Selenio, ya en disolución ácida, ya alcalina, con concentraciones en álcali inferiores á 30 %, pues como se recordará, al calentar el Selenio rojo primitivamente precipitado, en este último caso, se aglomeraba y pasaba á negro en cuya forma permanecía, inalterable á la acción del agua oxigenada. He intentado ensayar la oxidación con el Selenio rojo precipitado y el hidrato bórico, sin resultado, ya que sufría la misma transformación; pues aunque mezclado con el hidrato bórico, al añadir el oxidante y calentar, puesto que en frío no había

reacción, el Selenio se separó del hidrato y se aglomeró. En el caso actual no se podía evitar este inconveniente, como en el caso en que se oxidaba en presencia de la potasa, pues el hidrato bórico es poco soluble en agua, y la solución saturada de esta tierra alcalina no disuelve el Selenio que queda libre.

Fonzes-Diacon al tratar de la preparación del seleniuro cálcico por medio del hidrógeno seleniado y el calcio-amonium, cita que al separar el seleniuro cálcico del amónico, que son el resultado de la acción de dicho gas sobre el compuesto cálcico, calentándolos en una corriente de Nitrógeno, parte del seleniuro amónico se disocia y queda el seleniuro cálcico fuertemente coloreado por el Selenio que lo impregna. He pensado que este Selenio finamente dividido y entre cuyas partículas se encuentran otras de un cuerpo extraño, tal vez no se aglomeraría y su oxidación sería más fácil.

El único medio que creo aplicable para obtener Selenio rojo, en disposición de que en el mismo líquido sea luego oxidado por el peróxido de hidrógeno, es la acción de este mismo cuerpo sobre la solución alcalina de Selenio, puesto que si lo obtuviéramos por reducción con el sulfuroso, introduciríamos un reductor que luego sería necesario eliminar. El cuerpo que en este caso convenia interponer entre las partículas de Selenio precipitado es el hidrato bórico.

He empleado el procedimiento más sencillo, el primero que se me ocurrió para conseguir el objeto que me proponía, que ha sido, obtener una solución alcalina de Selenio, agregar hidrato bórico y luego agua oxigenada.

Se añade á la solución alcalina de Selenio, de concentración en álcali menor de 30 %, hidrato bórico y el todo toma un color pardo rojizo; diluyéndolo en agua, se deposita un precipitado más ó menos rojizo, mezclado con otro blanco del hidrato bórico en exeso, quedando un líquido de color rojizo. Si á la mezcla de seleniuro é hidrato, se añade agua oxigenada y se agita, queda un líquido incoloro, formándose un precipitado voluminoso rojo, que se deposita muy rapidamente en grandes copos, y que como se ve, es de aspecto completamente diferente al ligero precipitado granujiento que da la solución alcalina de Selenio por el mismo procedimiento.

En frío la acción del agua oxigenada no es más enérgica. En caliente y añadiendo más agua oxigenada si es menester, hay desprendimiento gaseoso y el precipitado va decolorándose, pasando por rosáceo, hasta el blanco.

En el líquido separado del precipitado hay Selenio al *mínimum*.

Neutralizado el todo con ácido nítrico, se recoge el precipitado que queda, mezcla de sulfato y seleniato bórico; el sulfato es procedente del ácido sulfúrico que lleva el agua oxigenada. Después de lavar el precipitado se puso en maceración en una solución concentrada de carbonato sódico, que en frío descompone el Seleniato bórico, formando seleniato alcalino y carbonato bórico.

La solución alcalina, acidulada con ácido clorhídrico y tratada por una solución concentrada de bisulfito sódico, no dió precipitado, ni calentándola á la ebullición.

El líquido hervido con clorhídrico concentrado, desprende Cloro, reconocible por sus caracteres organolepticos y mejor por medio de un papel impregnado de ioduro potásico y engrudo de almidón. Después de frío precipita en rojo por el bisulfito alcalino. Hay Selenio al *máximum* y por lo tanto, el resultado de la oxidación es seleniato bórico.

---

Si en vez de emplear el hidrato bórico, empleamos el estrónico, se obtienen idénticos resultados, siendo el producto de la oxidación seleniato estrónico, mezclado con sulfato de la misma base, mientras que en el caso anterior eran sales de bario las que se obtenían.

---

La acción del hidrato cálcico es idéntica á la de los óxidos bórico y estrónico, formándose también, al añadir agua oxigenada á la mezcla de la disolución alcalina de Selenio é hidrato cálcico, el precipitado rojo claro, coposo, idéntico á los anteriores, que en este caso es una mezcla de Selenio é hidrato cálcico.

Neutralizado el resultado de la oxidación con ácido clorhídrico, queda un líquido trasparente, estando el Selenio y el

Cálcio en disolución. Evaporada ésta á baño maría, dió primero una masa cristalina acicular de sulfato cálcico que, después de varios lavados, contenía aun Selenio al máximum, encontrándose éste en gran cantidad en las aguas madres. Evaporadas éstas dieron unos cristales tabulares, solubles en agua. Su solución acidulada con ácido clorhídrico y tratada por bisulfito sódico, no dió precipitado, ni después de calentada á la ebullición. Hervida con ácido clorhídrico concentrado, hay desprendimiento de Cloro y el Selenio es precipitado por el bisulfito alcalino. En dicha solución se reconoció también la presencia del Calcio, de donde se deduce que estos cristales son de Seleniato cálcico.

Operando de igual manera, pero empleando como óxido metálico el óxido magnésico, forma éste con la solución alcalina de Selenio un precipitado pardo rosáceo claro, que con el agua oxigenada, da un precipitado idéntico á los anteriores de un color cárneo. Así como en los casos anteriores, en frío no ejercía acción el oxidante y no se veía desprendimiento gaseoso alguno, en este caso se nota un ligero desprendimiento de oxígeno, que aumenta con el calor, quedando al final un líquido incoloro y un precipitado blanco.

Separado este líquido del precipitado, investigamos los componentes de cada uno de ellos, estando el precipitado formado exclusivamente de óxido magnésico y el líquido de sulfato y selenito alcalinos.

Acidulado el resultado de la oxidación, quedó un líquido transparente que, evaporado á baño maría, dió cristales de sulfato magnésico; decantado el líquido cada vez más rico en Selenio, llegó á convertirse en una masa cristalina formada en gran parte por Seleniato magnésico.

La masa parda terrosa que deja depositar la solución de Selenio al añadir óxido zíncico, pasa á rosácea por la acción del agua oxigenada en frío, iniciándose la reacción, como en el caso en que se empleaba el óxido magnésico, á la temperatura ordinaria. La reacción es más rápida en caliente.

Neutralizado con ácido clorhídrico, dió un líquido transparente que por evaporación dejó, primero, las sales correspondientes de potasio y zinc, con algo de Selenio; y por último quedó una masa radiada, soluble en agua, en cuya solución se reconoció el Selenio al máximum por el procedimiento ya citado y el zinc por el precipitado blanco que da con el sulfhídrico en solución acética.



En los casos anteriores, es racional suponer que al actuar el óxido ó hidrato metálico sobre la solución alcalina de Selenio, debe formarse en mayor ó menor cantidad el seleniuro correspondiente, cantidad que dependerá, en virtud de un equilibrio químico, de la concentración en álcali que tenga el líquido y de cuya formación depende la parcial decoloración de éste y la formación del pozo coloreado que en todos los casos se forma. En el caso de que se emplee el óxido aluminico, como el seleniuro aluminico es inestable en presencia del agua, descomponiéndose en óxido aluminico y ácido selenhídrico, propiedad que se utiliza con ventaja para obtener dicho gas en el estado de mayor pureza, resulta que al añadir la alúmina á la solución alcalina de Selenio, no hay decoloración del líquido y la alúmina va al fondo del vaso, formando un pozo blanco. Al añadir agua oxigenada hay descomposición del seleniuro alcalino, quedando Selenio rojo en libertad; el aspecto de este precipitado es más pulverulento que el que se forma en presencia de las tierras alcalinas y del óxido de zinc; siendo como en estos casos, bastante pesado, depositándose facilmente. Añadiendo más oxidante y calentando, el precipitado va decolorándose poco á poco y, por último, queda blanco en un líquido incoloro.

El precipitado que se forma al añadir agua oxigenada á la solución de Selenio en presencia del óxido aluminico, no es, solamente de Selenio, pues como vemos, tiene propiedades diferentes del Selenio precipitado rojo. Como sólo á la presencia de la alúmina puede atribuirse este cambio de propiedades en el precipitado, que lo asemejan á los que se obtienen en presencia de las tierras alcalinas y del óxido de zinc, investigué

en él el aluminio, tratándolo con ácido clorhídrico en caliente, que lo transformó en un polvo negro, suelto, pesado formado por Selenio metálico, quedando en disolución el aluminio, si es que lo había en el precipitado rojo de que hemos partido; el líquido ácido, alcalinizado con amoníaco, dió un precipitado blanco, coposo de hidrato alumínico.

La alúmina que quedó en el fondo del vaso antes de añadir el agua oxigenada, no ejerce ninguna acción en el momento de la precipitación, pues se la vé intacta entre el precipitado rojo formado, y éste se produce con todos sus caracteres, si previamente separamos el hidrato alumínico exedente; siendo más ó menos pulverulento, según que el líquido haya estado menor ó mayor tiempo en contacto con la alúmina, ó si no se haya calentado ó haya habido elevación de temperatura. De modo que la alúmina que se precipita con el Selenio es la que se encontraba en disolución en el líquido alcalino. Como no he visto citada la propiedad del agua oxigenada de precipitar la alúmina de sus soluciones alcalinas, traté de comprobarla, y para que la presencia del Selenio no pudiera influir ó modificar la acción, tomé solución alcalina de hidrato alumínico y al añadir agua oxigenada, sobre todo si antes se había calentado ó si se operaba en caliente, se forma un precipitado blanco, coposo, de alumina. Operando en idénticas condiciones con una disolución alcalina de óxido zíncico, el agua oxigenada precipita también el óxido de zinc.

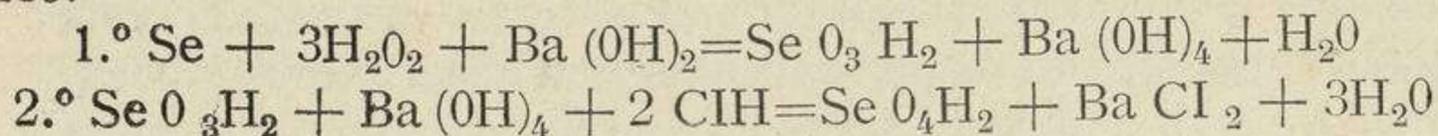
Neutralizado con ácido clorhídrico el resultado de la oxidación del Selenio en presencia del óxido de aluminio y evaporado el líquido transparente que queda á baño maria, dió, primero, cristales de cloruro potásico y alumbre con algo de Selenio, y el líquido restante por evaporación produjo una masa cristalina, en la que he encontrado el Selenio en forma de ácido selenioso, no habiendo conseguido transformarlo en ácido selénico, con gran exceso de oxidante.

De lo que antecede se deduce que el agua oxigenada obra de diferente manera sobre el Selenio, según los cuerpos que se hallan en su presencia, no reaccionando en el caso de hallarse sólo, ya en líquido ácido, ya en líquido alcalino; y pasando á

ácido selenioso ó selénico, según los hidratos metálicos que introducimos en el acto de la oxidación. Cuando hacemos la oxidación, en líquido fuertemente alcalino, si bien queda Selenio en libertad en el momento de añadir el agua oxigenada, éste va siendo cada vez en menor cantidad á medida que la concentración en álcali aumenta; de modo que podemos considerar la fijación del oxígeno que cede el peróxido de hidrógeno, no sobre el Selenio libre, sino sobre el seleniuro potásico ó sódico formado; y si la concentración en álcali es ya de 40 %<sub>o</sub>, entonces no queda Selenio libre; pasando el líquido, al añadir bastante agua oxigenada, de rojo oscuro y opaco á incoloro, después de fuerte efervescencia. En este caso, pues, la acción es sobre los seleniuros, y éstos se oxidan normalmente pasando sólo á selenitos.

En los otros casos la oxidación se verifica sobre el Selenio finamente dividido y vemos, que unas veces pasa á seleniato y otras, la oxidación se detiene en el grado inferior, no pasando de selenito. La oxidación se verifica siempre en las mismas condiciones, empleando la misma cantidad de Selenio y oxidante; de lo que se deduce que los hidratos metálicos, que hasta ahora considerábamos que sólo tenían una acción de presencia y podemos decir, casi mecánica, de mantener el Selenio finamente dividido, ejercen además una acción química, pues, en presencia de los hidratos bárico, estróncico, cálcico, magnésico y zíncico ó sea de los hidratos de los óxidos que pueden pasar á peróxidos, la oxidación del Selenio va á su grado más elevado, mientras que en el caso de que sea el óxido alumínico, que no dá peróxido, la oxidación no pasa de su grado mínimo. Recordando que en el caso de que se emplee el óxido bárico ó magnésico, en el líquido separado del precipitado antes de acidular el conjunto, hay Selenio en forma de selenito alcalino, puede, en los casos en que haya formación de peróxido, considerarse la oxidación dividida en dos períodos; uno á favor del oxígeno activo del agua oxigenada, parte del cual se une al hidrato correspondiente, formando hidrato de peróxido, y otro en que al acidular, el peróxido se descompone y el oxígeno excedente se une al selenito primitivamente formado, pasando éste á seleniato.

Estas oxidaciones pueden representarse por las siguientes ecuaciones químicas, en el caso que se emplee el hidrato bárico.



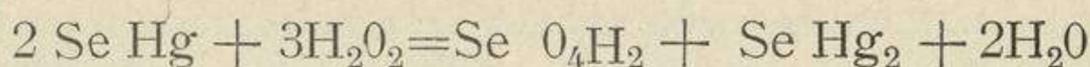
## II

Los seleniuros metálicos, á diferencia de los sulfuros, por la acción de los oxidantes se convierten en compuestos oxidados al minimum y sólo los seleniuros precipitados de zinc, mercurio, manganeso, plomo y cobre pasan á seleniatos por la acción del agua oxigenada. Yo en esta parte casi me limitaré al estudio de la oxidación del Selenio en presencia de los óxidos de los metales citados, excepto del de zinc del que se ha tratado, y cuya oxidación se verifica sobre los seleniuros formados, ya que no queda Selenio en libertad; y expondré los resultados que he obtenido algo diferentes de los que cita Fonzes-Diacon en su tesis doctoral. He operado en estos casos, lo mismo que en los anteriores, empleando la solución alcalina de Selenio y el óxido metálico correspondiente.

La solución alcalina de Selenio, adicionada de óxido mercuríco, forma instantáneamente un precipitado negro de seleniuro mercuríco, dificilmente atacado por el ácido nítrico y el líquido queda incoloro. Al añadir agua oxigenada hay reacción bastante enérgica en frío, en la que todo el oxidante se descompone, pero sin conseguir la oxidación completa del seleniuro, aun añadiendo gran exceso de peróxido de hidrógeno con relación al empleado para la misma cantidad de Selenio en otras oxidaciones. Aparentemente no ha habido más acción química que la descomposición del oxidante, ya que queda como antes un líquido incoloro y un precipitado negro idéntico, en aspecto y volumen aparente, al primitivo.

Separado el líquido del precipitado y ensayado cualitativamente, sólo dió precipitado con el bisulfito sódico, después de haberlo calentado á la ebullición con ácido clorhídrico concen-

trado; en el líquido había ácido selénico. El precipitado negro es fácilmente atacado por el ácido nítrico, transformándose en un cuerpo blanco, que, después de lavado, tratado con ácido clorhídrico deja Selenio en libertad y en el líquido queda ácido selenioso, reducible por el bisulfito alcalino, y mercurio al máximo en forma de bicloruro, precipitable por el cloruro estannoso, caracteres todos del selenito mercurioso, procedente de la oxidación del seleniuro mercurioso por el ácido nítrico. La acción del agua oxigenada sobre el seleniuro mercúrico en líquido alcalino, puede expresarse por la siguiente ecuación química.



La solución alcalina de Selenio y el hidrato férrico, dan una mezcla de color rojo claro que no se modifica por la acción del agua oxigenada en frío. Calentando hay reacción y por ebullición el precipitado se vuelve pardo. Acidulado el todo con ácido clorhídrico, queda un líquido amarillento y un precipitado soluble en parte en ácido clorhídrico, quedando un residuo que se disuelve en ácido nítrico; esta solución evaporada á sequedad y disuelto el residuo en agua, después de acidulada con el ácido clorhídrico, precipita Selenio rojo con el bisulfito. En el líquido amarillento, se ha demostrado también la presencia sólo de Selenio al minimum.

La oxidación en presencia del hidrato férrico es incompleta y el resultado de la oxidación es la formación de ácido selenioso.

---

Con el bióxido de manganeso la solución alcalina de Selenio toma color negro y al añadir agua oxigenada hay descomposición en frío, producida seguramente por la acción catalítica que el bióxido de manganeso ejerce sobre el agua oxigenada, quedando al fin un precipitado negro de bióxido de manganeso, soluble en ácido clorhídrico con desprendimiento de Cloro y pasando todo el Selenio al líquido en forma de selenito alcalino.

Si en vez de usar el bióxido, se usa una sal manganosa pa.

ra que, en contacto con el líquido alcalino, deje el óxido manganeso en libertad, da éste con la solución de Selenio un precipitado más ó menos rojizo que, al añadir el oxidante, se transforma en negro por la peroxidación del óxido manganeso y entonces la reacción sigue como antes se ha indicado.

Fonzes-Diacon cita que el seleniuro de manganeso cristalizado, por la acción del agua oxigenada, deja Selenio rojo en libertad, con separación de óxido de manganeso; y que, por la acción prolongada de este oxidante, el Selenio se transforma en ácido selénico. En las condiciones en que yo he operado no he visto aparecer Selenio rojo, y el producto de la oxidación no pasa de Selenio al minimum. Dicho autor no indica que óxido de manganeso se separa, ni en que condiciones de acidez ó alcalinidad opera, aunque es de suponer que la acción del agua oxigenada sobre el seleniuro de manganeso la verifique en líquido alcalino, ya que, en el caso de la oxidación del seleniuro de zinc, hace constar que también hay reacción en líquido ácido; en estas condiciones se precipita el bióxido de manganeso, y en virtud de su acción catalítica, la descomposición del agua oxigenada es bastante rápida y no puede obtenerse una acción prolongada del oxidante á no ser que se empleen grandes cantidades del mismo.

---

En la mayor parte de los procedimientos para obtener el ácido selénico, se pasa por la forma transitoria de seleniato de plomo, precipitando el producto de la oxidación por el nitrato de plomo, y luego se descompone dicho seleniato, estando en suspensión en el agua, por una corriente de sulfhídrico. De aquí que haya estudiado con detenimiento la oxidación del Selenio en presencia del óxido de plomo, puesto que si en efecto el seleniuro formado, se transforma en seleniato por la acción del agua oxigenada, podríamos obtener por este medio, cómoda y fácilmente, dicho compuesto oxidado de Selenio.

El Selenio en presencia del óxido de plomo no es oxidado por el agua oxigenada en solución ácida; y en líquido ligeramente alcalino sólo en parte, ya que en el líquido separado por filtración del óxido de plomo y del Selenio no oxidado, da con

el bisulfito alcalino tenue precipitado rojo, después de haberlo acidulado con ácido clorhídrico.

Si á la solución alcalina de Selenio se añade óxido de plomo, pasa de roja á negra y dejándola posar, queda un precipitado negro de seleniuro de plomo y un líquido completamente incoloro.

Al añadir agua oxigenada, hay reacción en frío y el precipitado negro va desapareciendo, quedando por último uno amarillento de óxido de plomo. El final de la reacción se percibe perfectamente, pues á pesar de los colores intermedios más ó menos pardos, según las proporciones de seleniuro y óxido que forman el precipitado, se distingue bien la desaparición completa del seleniuro. El agua oxigenada gastada en esta oxidación es menor que la que hemos necesitado para efectuar la oxidación del Selenio en presencia de otros óxidos metálicos. Si, una vez efectuada la oxidación, seguimos añadiendo más oxidante, se forma á cada nueva adición, un precipitado amarillo rojizo de óxido de plomo que por ebullición queda completamente amarillo.

Si después de verificada la oxidación, se añade ácido nítrico hasta neutralidad y luego cantidad suficiente para disolver todo el óxido de plomo, queda un precipitado blanco, coposo, que pasa á cristalino, formando pequeños cristales aciculares, algo solubles en el agua. Este precipitado, después de recogido y lavado, se puso en suspensión en agua y se trató por sulfhídrico hasta que todo el plomo estuvo al estado de sulfuro; se separó el precipitado, y el líquido, después de hervido para desalojar el sulfhídrico, sin lo cual el acidular con clorhídrico precipitaría sulfuro selenioso, si el Selenio estaba al minimum, dió con el bisulfito sódico, en caliente, un abundante precipitado rojo de Selenio reducido. He comprobado la sola existencia de selenito, hirviendo el precipitado obtenido por medio del ácido nítrico, con solución concentrada de carbonato sódico, que lo transforma en sal alcalina soluble y carbonato de plomo, que queda como residuo insoluble. El líquido alcalino, acidulado con ácido clorhídrico y tratado por bisulfito precipita en rojo; separado el precipitado, el líquido no precipita más Selenio, ni después de hervido con ácido clorhídrico

concentrado. El precipitado insoluble en el líquido alcalino, se comprobó que era carbonato plúmbico. El producto de la oxidación, después de neutralizar, es, pues, selenito plúmbico.

La oxidación del Selenio en líquido alcalino, en presencia de los óxidos cúprico, bismútico, argéntico y cobaltoso, conduce á la formación de ácido selenioso y la oxidación solo es completa en presencia del óxido cúprico.

### Conclusiones

De los trabajos experimentales anteriormente expuestos se pueden sacar las siguientes conclusiones:

1.º El Selenio, en líquido ácido ó debilmente alcalino, no es oxidado por el agua oxigenada.

2.º El Selenio, en solución alcalina, cuya concentración en álcali fijo sea mayor de 30 ‰, se transforma por la acción del agua oxigenada en selenito alcalino. En presencia del amoníaco no se verifica la oxidación.

3.º Los selenitos, en líquido alcalino, no son oxidados por el agua oxigenada comercial.

4.º El Selenio precipitado rojo, en presencia de los hidratos bárico, estróncico ó cálcico, ó de los óxidos magnésico ó zíncico, pasa por la acción del agua oxigenada á ácido selénico. Dichos óxidos obran químicamente pasando primero á peróxidos y descomponiéndose luego al acidular el líquido.

5.º En presencia del óxido alumínico, que no da peróxido, el Selenio precipitado rojo sólo pasa á selenito.

6.º En solución alcalina y con agua oxigenada comercial los seleniuros de mercurio, hierro, manganeso, cobalto, plomo, bismuto, cobre y plata, son oxidados, pasando á selenitos excepto el de mercurio que pasa á seleniato-ion quedando este anión disuelto en el líquido alcalino. La oxidación sólo es completa en presencia de los óxidos de manganeso, plomo y cobre.

7.º Las soluciones alcalinas de zinc, aluminio y plomo son en parte precipitadas por el agua oxigenada comercial.

Madrid 11 Junio 1906.

**Jaime Ferrer y Hernandez.**







