

UNAM



54

TESIS-BCCT

840
M065





INSTITUTO DE GEOLOGIA
BIBLIOTECA

codigos
100

59



THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

AGU 30 1943

Escuela Nacional de Ciencias Químicas



El Selenio como Catalizador en el Método de Kjeldahl y otras Modalidades



*Emilio Monroy
Van Rooten*

890
MoGs

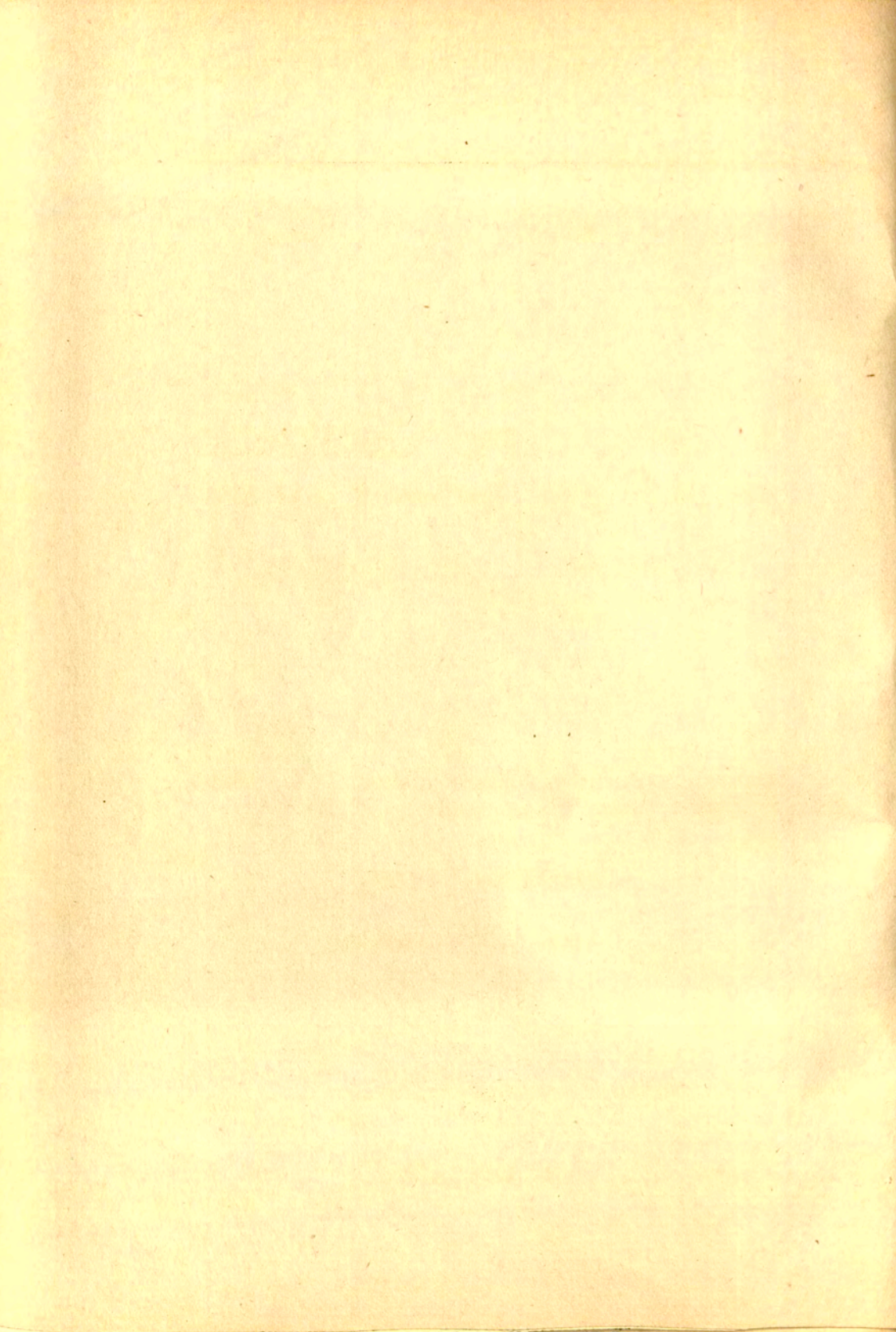


MCMXLIII



BIBLIOTECA

CLASIF. M/R 1943 I
ADQUIS. E 100
FECHA _____
PROCED. _____



Escuela Nacional de Ciencias Químicas

El Selenio como Catalizador en el Método de Kjeldahl y otras Modalidades

Tesis que para su examen Profesional de Químico
Farmacéutico Biólogo presenta el Alumno:

Emilio Monroy

Van Rooten



BIBLIOTECA

MCMXLIII

890
Mo65

El Selenio como Catalizador
en el Método de Kieselbach
y otras Metodologías

Este es un libro de la colección profesional de Química
Formada por libros presentados al público

Antonio Navarro
Van. Prouten



MCMXXIII

*Con inmenso cariño y gratitud
a mi madre*

*A mis hermanos
con cariño.*

1159

Deseo hacer constar mi agradecimiento al Sr. Profr. Dn. José Suárez Isla por su dirección y consejo para el buen término de este trabajo; al Sr. Profr. Dn. Fernando Orozco por su valiosa ayuda; a la Dirección de la Escuela Nacional de Ciencias Químicas, por haberme permitido trabajar en dicho plantel y a todas las personas que en diversas formas me prestaron su colaboración.

*A mis maestros,
con todo respeto y agradecimiento.*

*A todos mis amigos
y compañeros.*

SUMARIO:

PREFACIO

DE MI INTERES POR ESTE ESTUDIO

CAPITULO I

PRELIMINARES

I DE LA CATALISIS EN GENERAL

II DATOS ACERCA DEL SELENIO

CAPITULO II

DESTRUCCION DE LA MATERIA ORGANICA

CAPITULO III

DESTILACION DEL AMONIACO

CAPITULO IV

DOSIFICACION DEL AMONIACO

CAPITULO V

CONCLUSIONES

PREFACIO.

De mi Interés por este Estudio.

PREFACIO.

DE MI INTERES POR ESTE ESTUDIO.

Siendo alumno del Sr. Prof. Dn. Ricardo Caturegli, éste nos proporcionó en el laboratorio con objeto de su estudio, un nuevo catalizador que despertó inmediatamente mi interés. Este catalizador reducía en una forma ostensible el tiempo de destrucción de la materia orgánica comparándolo con el sulfato de cobre, que por la forma en que venía usándose lo convertía en un método, por decirlo así, alásico.

Es indudable la importancia de conocer mejor este método para determinar nitrógeno. Basta considerar lo frecuente que es dosificar este elemento, no sólo en la materia organizada sino también en la inorgánica; y así es como vemos emplearse el método de Kjeldahl originalmente propuesto más o menos modificado en el análisis metalúrgico. El nitrógeno, ya disuelto o combinado, influye en las propiedades físicas de las ligas en manera tan notoria que hace imprescindible su cuanteo en lo que al acero se refiere. Hay casos en que la estructura microcristalina se resiente tan fuertemente con la presencia de este elemento, que nos es posible el investigarlo al metaloscopio.

El conocimiento del comportamiento del nitrógeno, así como el de otros gases ha creado una nueva técnica en la metalurgia moderna. Si el nitrógeno juega un papel tan importante en la metalurgia. ¿Qué no podremos decir de su influencia en la química agrónoma, en la industria química o bien en los procesos vitales?

Para su dosificación muchos procedimientos y reacciones qui-

micas han sido aprovechados: el calor suave y el fuerte, la acción catilítica de las substancias minerales y la de las encimas (ureasa) y otros muchos que no viene al caso mencionar.

El método de Kjeldahl que desde un principio se reveló como de gran ayuda ha sido muchas veces modificado, pero no siempre con ventajas por lo que si bien es cierto que lo ya escrito sobre este punto es mucho, decidí seguir esta investigación.

Capítulo I.

PRELIMINARES.

I.—De la Catálisis en General.

II.—Datos Acerca del Selenio.

DE LA CATALISIS EN GENERAL.

El método de Kjeldahl para la determinación del nitrógeno de la materia orgánica requiere que ésta sea previamente destruida en su totalidad lo que se logra acelerando la reacción por medio de catalizadores, de ahí que para la mejor comprensión y estudio de lo que es la catálisis es conveniente que recordemos antes ciertas nociones fundamentales de química general.

Objeto de la Química.— Es una ciencia de observación y generalización, que se ocupa del estudio de la materia y sus transformaciones.

Reacción química.—Es todo proceso donde hay formación de nuevas especies moleculares. Las reacciones se producen con absorción o liberación de energía, revelable en forma de calor, de ahí que se denominen endotérmicas y exotérmicas.

Ecuación química.—Toda reacción se expresa por medio de una ecuación en cuyo primer miembro se colocan las sustancias que reaccionan y en el segundo las sustancias obtenidas. Pero el rendimiento, el cambio de energía y en general, el mecanismo de la reacción no aparecen en una ecuación química.

Afinidad.—Es la tendencia de dos sustancias a reaccionar químicamente y la fuerza que une a los átomos de las moléculas formadas.

Velocidad de reacción. Ley de las masas.—Una transformación química no es instantánea, sino que se realiza en un tiempo determinado. En casos de química inorgánica este tiempo es muy pequeño, la reacción se realiza tan rápidamente, que no hay posibilidad de medir su velocidad. En química orgánica la velocidad es por lo general suficiente-

mente lenta para poder establecer el tiempo de transformación. Podemos medir en un tiempo dado cuanta substancia se transforma, y si X es la cantidad de substancia y T el tiempo empleado, $V = T \div X$ representará la velocidad de reacción en la unidad de tiempo. La velocidad de reacción depende de muchos factores, como son temperatura, presión, masa de substancias reaccionantes y otros más. Si se mantienen todos los factores constantes, salvo uno, podrá estudiarse la relación de la variabilidad de éste con el cambio de la velocidad de reacción, y así variando únicamente la concentración molecular se ve la importante influencia de este factor. Esta influencia queda expresada en la ley de acción de masas de Guldbrg y Waage, de un carácter general, que dice: "La magnitud de una acción química es proporcional a la masa activa de cada una de las substancias reaccionantes, considerando como masa activa la concentración molecular de estas". La velocidad de reacción será pues. $V = K. Ca. Cb$, en donde Ca y Cb son las concentraciones moleculares de dos substancias reaccionantes y K es la llamada constante de velocidad de reacción.

Equilibrio químico.—Cuando las substancias originadas durante la reacción actúan para dar los productos originales se establece un equilibrio cuando las velocidades de las dos reacciones son iguales. Este equilibrio se desplaza cuando una de las substancias está en concentración muy superior a la indispensable en la reacción, ya que así prácticamente no habrá reacción inversa. (1)

CATALISIS EN GENERAL.

Definición.—El concepto de lo que es la catálisis ha ido cambiando desde que este término fué introducido desde 1836 por Berzelius y a estas fechas no se halla unificado todavía, de ahí la dificultad tan grande de proporcionar una definición correcta. Las definiciones que dan algunos autores son, incompletas (2) en tanto que otros prefieren no darla (3) a pesar de las grandes ventajas que aportaría una definición correcta y exacta para el estudio de la catálisis. Tomando en cuenta las condiciones formuladas por la mayoría de investigadores (4), para usar debidamente este término propongo la siguiente definición:

- 1.—Curso de Química Biológica, Delafeu y Marenzi (1941) págs. 1-13.
- 2.—Catalysis in Organic Chemistry, Sabatier Paul (1923) pág. 1.
- 3.—Catalytical Action, Falk (1922) Cap. I.; La Catálisis Química, Eduardo Victoria. 1912) pág. 44.
- 4.—Delafeu pág. 14, Falk pág. 19.

"Catálisis es el mecanismo en virtud del cual se modifica en forma notable la velocidad de una reacción por adición ínfima de una sustancia que se encuentra inalterada al final de la misma, sin que en ésta el equilibrio final se haya modificado".

Estudio de la catálisis.—Contrariamente a lo propuesto por Falk, de considerar no los fenómenos y sus teorías en particular sino abarcarlos todos en conjunto y relacionarlos con cuantas ramas de la ciencia estén conectados (5), prefiero enumerar los distintos descubrimientos que al respecto han tenido lugar incluyendo con este desarrollo histórico las hipótesis que se han ido formulando. Así pues sigo los métodos didácticos tradicionales. Las dificultades de exposición que el plan de Falk encierra, así como el gran error de querer sistematizar y encerrar todos los fenómenos catalíticos en unos cuantos procesos, por no decir uno solo, son las causas primordiales para esta determinación. (6).

Historia.—La palabra catálisis (Káta-Lúw) tomada del griego significa disolver o desatar. Fué primeramente empleada en las obras Alchemia, de Libavius (1611, Frankfort), pero no en el mismo sentido en que hoy se la toma. (7) El que introdujo la concepción de 'catálisis fué Berzelius en 1836 para designar "una fuerza oculta que irradiaba del interior de la sustancia" y a la que atribuía los fenómenos de contacto o de presencia descubiertos con anterioridad. Ya Plinio, Geber, Basilio Valentin (1450), Paracelso y otros tenían conocimiento de que ciertas reacciones se beneficiaban por la presencia de ciertas sustancias que eran ajenas a dichas reacciones, mas dichas operaciones catalíticas no eran conocidas como tales. Pero desde que Kirckhof (1811) observara la inalterabilidad de los ácidos minerales presentes en la hidrólisis del almidón, aumentaron las aportaciones científicas de esta índole. Thénard en 1818 descubrió la descomposición del agua oxigenada en solución alcalina en presencia de manganeso, plata, platino, oro o fibrina. En 1817 Davy demostró que por medio del platino incandescente se puede oxidar una mezcla ya de hidrógeno, monóxido de carbono o ácido cianhídrico con aire o bien alcohol etílico también con aire. A partir de este momento es considerable el número de investigadores que se dedicaron a enriquecer esta rama de la ciencia: Dulong, Dobereiner, Mitcherlich, Ostwald, etc. (8) Desgraciadamente por lo poco que se conocía acerca de

5.—Falk págs 13, 14 y 15.

6.—Vitoria págs. 373 y 380.

7.—Sabatier pág. 2; Vitoria 12.

8.—Sabatier pág. 2; Vitoria pág. 12.

este capítulo, lo que se deduce de lo escrito por Berzelius (9), dió en denominarse catálisis todo aquello carente de explicación y fundamento en el mecanismo de muchísimas reacciones (10). No obstante esto, fué enorme la ventaja que el término de catálisis aportó al crear nuevos horizontes a los hombres de ciencia. Fueron tales los conocimientos y adelantos adquiridos que sólo varios lustros después decía Ostwald: "Probablemente no hay reacción química que no pueda ser influenciada catalíticamente y no hay sustancia, elemento o compuesto que no pueda actuar como catalizador" (11).

A este investigador se debe la segunda condición para que una sustancia sea considerada como catalizador y es la de que modifique la velocidad de la reacción, ya que Berzelius únicamente requería que dicha sustancia no se alterara cualitativa o cuantitativamente al final de la reacción (12).

Además Ostwald acepta como catalizadores no sólo las sustancias que aceleran la velocidad, sino las que la retardan. Entre estas últimas nos encontramos con aquellas sustancias que por combinarse con el catalizador en forma estable lo envenenan, son pues nocivos. Fué Turner en 1824 quien observó esto por primera vez. Menos estudiados son aquellos catalizadores que aunque negativos son benéficos y a los que yo daría el nombre de estabilizantes. Así vemos emplearse al ácido cítrico como fijador al 1 por ciento en las pastillas de agua oxigenada (32 por ciento) y urea (67 por ciento) (13).

Características principales de los catalizadores (14).

1.—*Un catalizador suele encontrarse inalterado, terminada la reacción que cataliza.* Por definición, debería la acción catalítica, durar indefinidamente, más no sucede así. Por envenenamiento designase el que un catalizador deje de obrar catalíticamente. Esto se debe a impurezas que lo alteran (15), más una vez purificado de ellas, lo que debe hacerse conforme métodos particulares de regeneración ya estudiados y determina

9.—Falk pág. 12

10.—Falk pág. 13.

11.—Falk pág. 2; Vitoria pág. 59.

12.—Vitoria pág. 44.

13.—Apuntes de la Farmacia Química Inorgánica, del Prof. Eugenio Alvarez, pág. 31.

14 —Delofeu y Marenzi, pág. 14; Falk pág. 1.

15.—Sabatier pág. 10-12; Victoria Pág. 50 52.

dos, puede un catalizador seguir sirviendo. Aunque los catalizadores desde el punto de vista químico no hayan cambiado, pueden variar en su condición física (16). Así Trillat hizo observar que a medida que usaba el catalizador repetidamente se activa su acción (17). Debíase esto a que el alambre de platino, en este caso, se recubría de un polvo fino, con lo que aumentaba su superficie. De manera similar, los cristales de pirolusita, bióxido de manganeso, que se usan en la obtención catalítica de oxígeno a partir del clorato de potasio, se pulverizan con el tiempo (18). Como vemos el que el catalizador no se altere, al menos estructuralmente, es convencional en algunos casos.

2.—*No inician una reacción, sino que alteran la velocidad de una transformación que se produce por sí misma.* Es cierto que hay casos en que la reacción acelerada no se percibe a la temperatura ambiente, pero ello se debe exclusivamente a su extrema lentitud, pues por razones termodinámicas, la reacción debe ocurrir (19).

3.—*Los catalizadores suelen actuar en una masa muy pequeña con relación a las masas de las sustancias que modifican.* Aquellas sustancias que actúan acelerando una transformación química, pero de las que se requieren fuertes cantidades, no son consideradas como catalizadores (20). Entre estas sustancias están los disolventes, que pueden cambiar grandemente la velocidad de la reacción que se verifica en su seno. La influencia que ejercen es específica para cada caso particular.

4.—*El equilibrio de una sustancia no es modificado por un catalizador, pues las velocidades de las dos reacciones directa e inversa, son alteradas en la misma forma.* La práctica confirma la teoría y así vemos que el valor de K (relación de las velocidades opuestas) no varía. Por ejemplo, la acción del yodo con el hidrógeno llega a un estado de equilibrio con el ácido yodhídrico formado, estado de equilibrio que es el mismo cuando este ácido se disocia en yodo e hidrógeno. Si agregamos musgo de platino como catalizador se acentúa la velocidad, pero el término o equilibrio de la reacción queda el mismo, que es el de un 19 por ciento de ácido yodhídrico descompuesto a la temperatura de 350 grados C., esté o no presente el catalizador. Si el catalizador alterara este equilibrio se podría lo-

16.—Vitoria pág. 218.

17.—Vitoria pág. 31, 383-385.

18.—Vitoria pág. 86.

19.—Delafeu y Marenzi pág. 14.

20.—Sabatier pág. 11.

grar el movimiento continuo, que es repudiado como absurdo (Ostwald, Nernst, Reychler, Mellor, etc.) (21). Se deduce pues de lo dicho que el estado de equilibrio es independiente de la naturaleza, cantidad y estado del agente catalítico (22).

NOTA.—El estudio completo de la mecánica química, tanto dinámica como estática, está comprendido en la Parte Cuarta de la Catálisis Química de E. Vitoria, págs. 253-285; y en el Capítulo IV de Catalytical Action por Falk, págs. 56-59.

Factores que alteran la velocidad en las reacciones catalíticas. La velocidad de las reacciones catalíticas ya de por sí modificadas según el catalizador empleado, puede ser influenciada a su vez por los siete siguientes factores:

1.—*Temperatura.* En aquellas reacciones en que toman parte los bio-catalizadores, término con que se designan los fermentos, hormonas, vitaminas, toxinas venenos, antitoxinas, contravenenos, (23) un aumento de diez grados C. trae consigo un aumento de la velocidad al doble o triple (24). En las demás reacciones puede decirse que la velocidad aumenta al cuadrado, cubo o cuarta potencia según la temperatura aumenta al doble, triple o cuádruple (25).

2.—*Presión.* Influye poco y sólo es de tomarse en cuenta cuando las sustancias reaccionantes se hallan al estado gaseoso.

3.—*Cantidad del catalizador.* Un aumento de la masa o bien de la superficie aceleran la reacción. Esto último es aprovechado para mezclar el catalizadores con materia inerte, pero que aumenta la superficie catalizadora, sobre todo cuando el catalizador es de alto costo.

4.—*Recipiente.* Las paredes de la vasija también influyen en la catálisis (26).

5.—*Estado del catalizador.* Influye no sólo en la velocidad sino en el efecto catalítico que produce. Así tenemos al alambre de platino oxidante en la catálisis de Trillat y al musgo del mismo metal como cataliza-

21.—Vitoria.—Págs. 277-279.

22.—Falk pág. 19.

23.—Vitoria pág. 53; 326-336.

24.—Delafeu y Marenzi pág. 15; Sabatier pág. 25.

25.—Vitoria pág. 375-377.

26.—Vitoria pág. 378.

dor hidrogenante de hidrocarburos no saturados en la catálisis de Sabatier y Sanderens.

6.—Asimismo, el poder catalítico varía con el método de preparación y de regeneración seguidos para el uso de catalizador.

7.—*Disolventes.* Al variar el disolvente se altera en grado sumo no sólo la velocidad sino también el equilibrio final.

Naturaleza de los catalizadores. La cantidad de catalizadores es enorme. Ya hemos dicho que los disolventes no quedan comprendidos entre las sustancias que funcionan como catalizadores por requerirse grandes cantidades de ellos y por variar el equilibrio final. Las sustancias poseedoras de acciones catalíticas se clasifican para su estudio en: (a) Elementos o catalizadores simples, (b) Oxidos, (c) Acidos minerales, (d) Bases, (e) Cloruros metálicos, (f) Halogenuros, (g) Sales oxigenadas, (h) Amoníaco y derivados, (i) Diversos compuestos orgánicos y (j) Biocatalizadores. También, aunque con menos éxito se les clasifica en catalizadores sólidos, líquidos y gaseosos (27).

Clasificación de los fenómenos catalíticos. Ninguna de las clasificaciones hasta ahora propuesta es satisfactoria, lo que es fácil de comprender dada la gran diversidad de acciones catalíticas existentes. Mas habrá que esforzarse en clasificarlas ya que hechos aislados engendrarían una terrible confusión. Considerando distintos factores dispondríamos de las siguientes clasificaciones.

- 1.—Tomando en cuenta el estado de agregación del catalizador con las sustancias reaccionantes se clasificarían en
 - a).—Catálisis de fase homogénea.
 - b).—Catálisis de fase heterogénea o de contacto.
- 2.—Agrupándolas según el efecto catalítico que producen tendríamos
 - a).—Catálisis hidrogenantes.
 - b).—Oxidantes.
 - c).—Combinaciones.
 - d).—De Polimerizaciones.
 - e).—De Síntesis, etc.

Esta es la clasificación usada por Sabatier en su libro sobre Catálisis en química orgánica.

27.—Vitoria pág. 68.

- 3.—Agrupándolas según el influjo que sobre la velocidad de reacción ejercen dividiríamos los fenómenos catalíticos en
- a).—Catálisis positivas.
 - b).—Catálisis negativas.
- 4.—Considerando la naturaleza y composición química de los catalizadores; habría catálisis originadas por
- a).—Compuestos minerales.
 - b).—Compuestos orgánicos.
 - c).—Compuestos biológicos.

Clasificación que acepta E. Vitoria.

En otras clasificaciones se habla de disoluciones sobresaturadas (Otswald); del agua y del sistema coloidal como catalizadores (L. J. Simón); de compuestos orgánicos muy inestables y que serían catalizadores (Oscar Loew) o bien de acciones monocatalizadas, dicatalizadas conforme a el número de catalizadores que requiere la reacción para llevarse a cabo. (Henri y Larguier).

Mecanismo de la catálisis. Muchas han sido las hipótesis formuladas mas basténos saber que ninguna de ellas, por firme que se nos presente, explica todas las acciones y fenómenos catalíticos. En este resumen citaré solamente aquellos fenómenos que sean explicables por las teorías más aceptadas. Estas se pueden ordenar en dos grupos. El primero que comprende las teorías físicas de la catálisis no acepta cambios químicos del catalizador, le asigna pues un papel pasivo. El segundo está constituido por la teoría química, siendo ésta la que presenta de todas las teorías, mayor fundamento. Se le ha denominado también teoría estequiométrica.

Teorías físicas de la catálisis. Opinión ordinaria entre los autores es de que existen cuerpos cuyo influjo es de pura presencia en las reacciones. Esta influencia requiere una explicación y el fenómeno se atribuye a una causa puramente física (28), por ejemplo al calor, al contacto, a la superficie, etc. Una serie de hechos favorece este criterio (29). Una sustancia porosa tiene la facultad de fijar un volumen gaseoso muy superior al suyo; este fenómeno tiene lugar con gran desprendimiento de calor. Faraday en 1833 al estudiar este suceso dá a luz su teoría de la condensación, aplicable a los fenómenos de adsorción y absorción que presentan los coloides. Aunque para explicar la catálisis por medio de la teoría de

28.—Vitoria pág. 345.

29.—Loc. cit. pág. 379.

la condensación se considera que el gas se licua, aumentando así su energía cinética y su afinidad química, que por ser grande el calor liberado durante la condensación y que este sería el determinativo de la catálisis (30), hecho que es favorecido por ser la mayor parte de las reacciones exotérmicas, los recientes conocimientos sobre las condiciones de superficie estudiados por Langmuir (1921) han dado lugar a que se desechen estas teorías y se acepte que las fuerzas que rigen la interfase y que regulan los fenómenos de adsorción, tensión superficial, evaporación, cristalización, etc., no difieren de las fuerzas que causan la formación de los compuestos químicos (31). Langmuir esclarece que las fuerzas ejercidas son químicas y no físicas. Las fuerzas químicas actúan por medio de sus valencias primarias y secundarias. Considera que los átomos superficiales del catalizador tienen sus valencias libres y que a esto se deba el que en las superficies son mayores las fuerzas electromagnéticas. Estas valencias se combinan con el gas o cualquier otro compuesto que siempre tomaría una orientación definida. Generalmente se forma así una capa monomolecular de la sustancia absorbida, pudiéndose formar varias aunque no tan frecuentemente. Esto se comprueba porque la emisión de electrones disminuye, fenómeno que es fácilmente mesurable haciendo llegar monóxido de carbono a una espoja de tungsteno. Tomando en cuenta estas valencias libres ya sean primarias o secundarias, queda explicada la especificidad de los distintos catalizadores, especificidad que no podía ser explicada por la teoría de Faraday. En esta ocusión siempre que los gases sean disociables se hallarán estos como iones y no al estado molecular (Ramsay, Schiels y otros). De las diferentes teorías físicas hasta hoy sustentadas la teoría de Langmuir es la más aceptable ya que la práctica ha confirmado ciertas hipótesis basadas en ella.

Otras teorías han sido formuladas. Así Liebig considera que la acción catalítica se debe a una inestabilidad de las moléculas del catalizador produciéndose vibraciones que provocan la energía química que aceleraría la reacción. Aunque negándolo, en resumen considera compuestos químicos lábiles. Pozzi Escot considera al catalizador como un transformador de las vibraciones térmicas del éter cósmico en oscilaciones de energía química modificadas. Hay además formación de compuestos lábiles cuya energía puede ser cinética o potencial. Entre los compuestos lábiles cinéticos están las quinonas, aldehidos, etc. y entre las de energía potencial los azoicos, los nitratos de alcoholes polivalentes (nitroglicerina)

30.—Ramsay, Deway, Le Chatelier y otros.

31.—Falk pág. 141-149.

na), etc. Como se ve los argumentos de Liebig y de Pozzi Escot carecen de fuerza. (32).

Partiendo del hecho de que la luz acelera las halogenaciones y de las oxidaciones logradas por Pougnet por medio de los rayos ultravioleta, ha nacido la teoría de la radiación que tiene numerosos adeptos (Walker, Barendrecht, Kruger, Mc. Lewis, etc.) quienes mediante la aplicación conveniente de radiaciones infra-rojas han logrado acelerar ciertas reacciones. (33)

Como factor catalítico tenemos también a la electricidad por medio de la cual se logra sintetizar el ozono, amoníaco y óxidos de nitrógeno a partir de los elementos que los forman. (34).

Podemos observar que la teoría física por sí sola no satisface, mas hemos de admitir su influjo inmediato en la catálisis.

Teorías químicas de la catálisis.—Esta teoría nos da una explicación general del fenómeno y es la única capaz de explicar la catálisis en un sistema monofásico. La teoría tiene por base la formación de compuestos químicos inestables que sirviendo de pasos intermedios determinan la dirección y aumentan la velocidad de la reacción. Por medio de esta teoría podemos explicar la condensación de los gases por la esponja metálica, ya que aquellos como si fuesen una solución penetrarían en ésta a cierta profundidad formando compuestos temporales. Vemos pues que esta explicación es similar a la teoría de Langmuir. La catálisis aparece pues como el resultado de un fenómeno químico ayudado por el catalizador que da con uno de los elementos del sistema primitivo un compuesto temporal cuya reacción o descomposición con la otra sustancia reaccionante determina la transformación del sistema, siendo regenerado el catalizador a su condición original y en condiciones de llevar a cabo la reacción indefinidamente. (35) Muchos son los que juzgan como improbable el que todas las catálisis obedezcan a este mecanismo y como objeción de primera fuerza plantean el desconocimiento de los compuestos intermedios. Por ser inestables no han sido aislados en todos los casos, más ya son muchísimos los conocidos y creo que únicamente será cuestión de tiempo el conocerlos en su totalidad. Tomando en

32.—Vitoria pág. 387-389.

33.—Theory of Contact Catalysis. W.D. Bankroft. (Artículo insertado en el libro *Catalysis in Organic Chemistry* por P. Sabatier).

34.—Vitoria pág. 379.

35.—Falk pág. 38-55, Vitoria págs. 341—407, Sabatier 42—57.

consideración los efectos o bien el mecanismo de la catálisis se pueden clasificar desde el punto de vista de la teoría química en:

1.—*Catálisis recíprocas*.—Con este término designase el fenómeno consistente en la aceleración de la formación de un compuesto originado por dos sustancias que de estar aisladas la una de la otra solo lo formarían en pequeña proporción.

2.—*Catálisis inducida*.—Supongamos un sistema químico que aunque tiende a reaccionar permanece en equilibrio más si otro sistema que reacciona análogamente pero con rapidez se asocia al primer sistema, éste también reaccionará con igual rapidez sin que aparentemente el segundo influya. A esto puede llamarse catálisis inducida y como ejemplos frecuentes tenemos las llamadas auto-oxidaciones a las que se les domina también eremacausias. (36).

3.—*Auto catálisis*.—Se denomina así a toda aquella catálisis en que una de las sustancias resultantes funciona como catalizador pudiendo ser este positivo y negativo. (37).

4.—*Catálisis oxidativas*.—Todas estas catálisis se deben a la formación de peróxidos y aunque el mecanismo sea aparentemente el mismo que en las autooxidaciones no debemos considerar a estas últimas como causantes de fenómenos catafíticos. Para una mejor comprensión de lo anteriormente dicho lo ampliaremos al hablar del peróxido de cerio en su papel catalizador en el método de Kjeldhal. El comportamiento del oxígeno en estas reacciones ha sido muy discutido y para su estudio, se han llevado a cabo numerosas investigaciones. De estas han tenido origen diversas teorías siendo las principales aquellas que tienen por asiente el desdoblamiento continuo de una molécula de oxígeno. (Teoría de Loew) en un ión positivo y otro negativo. El ión positivo daría origen al ión antozono y el negativo azono (Schoenhein y Brodi, 1840); iones que al unirse con las distintas sustancias con las que se combinan formarían compuestos que Traube en 1882 denominó respectivamente holóxidos y peróxidos. Para llegar a estas conclusiones la mayoría de los autores se valieron del agua oxigenada para su estudio, considerando ya su obtención, descomposición o comportamiento frente a diversas sustancias casi todas ellas al estado coloidal. (38).

36.—Sabatier pág. 45-48; Vitoria págs. 487—438.

37.—Falk pag. 28.

38.—La Catálisis Química, Vitoria pág. 481.

Se han dado otras explicaciones para aclarar cual es el mecanismo de la catálisis y así vemos que la influencia iónica en los fenómenos catalíticos ha recibido notable generalización con los trabajos de Hans Euler. Este investigador se basa en la teoría de Arrhenius, ya que aplicando las variaciones que sufre la presión osmótica de una substancia ionizada a la ley de acción de masas de Guldberg y Waage, se ve que la velocidad de reacción es proporcional a la presión osmótica, quedando así eliminadas las anomalías que se habían observado en catálisis monofásicas v.g. la inversión de la sacarosa. Iguales puntos de vista a los de Euler fueron obtenidos por Stieglitz al estudiar los imido ésteres (1910). Hago notar que este autor acepta la formación de compuestos intermedios. Según esta teoría nos encontramos que toda substancia que interviene sobre la presión osmótica puede fungir como catalizador. (39).

Ninguna teoría satisface todas las exigencias o libra airoosamente las objeciones que se le hacen, más lo que sí resulta es el hecho práctico de disponer de un medio sumamente eficaz de acelerar las reacciones químicas.

Que el selenio aumenta la velocidad de destrucción de la materia orgánica no cabe lugar a duda, fácil es demostrarlo, más no conforme tan solo con el efecto, trataré de profundizar las causas que intervienen en este fenómeno. Para ello se hace necesario el conocer mejor a este metaloide y por eso es que a continuación doy un resumen que comprende aquellos compuestos que presentan más interés desde el punto de vista de este estudio.

ALGUNOS DATOS ACERCA DEL SELENIO.

Clasificación periódica.—Su número atómico es 34 y le corresponde como peso atómico la cifra de 79.2. De propiedades similares al oxígeno, azufre y teluro.

Origen.—Se encuentra en la naturaleza acompañando al azufre, elemento mineralizador por excelencia. El mineral de mayor importancia en que se encuentra es la zorgita, selenurio doble de plomo y cobre, que contiene hasta un 30% de selenio. (41).

39.—Vitoria pág. 437-447.

40.—Vitoria pág. 408—425.

41.—Traité de Chimie Mineral.—Pascal.—Tomo II.—Selenio por A. Damiens, págs. 287—401.

Obtención.—Su preparación industrial crece día a día dadas sus nuevas aplicaciones. Recientes estadísticas de E. U. A. lo demuestran. (42) “Su extracción del ácido sulfúrico donde se halla disuelto como ácido selénioso o selénico es sencilla”, nos dice Personne. Basta diluir para que precipite selenio rojo insoluble, el ácido sulfúrico cinco veces su volumen con agua y hacer pasar una corriente de anhídrido sulfuroso. (Joss, Ditz, Kankauser). (43).

Historia.—Fue justamente en el lodo de las cámaras de plomo donde Berzelius en 1830 descubrió el selenio cuando trabajaba para las fábricas de Gripsholm. (44).

PROPIEDADES FÍSICAS

Características del átomo.—Parece poseer una gran riqueza en rayos H para la reflexión de las partículas. La absorción puede ser de 9 a 15 cms, (Kirch y Patterson —Sitz. Akad. Wiss.— 124, 491, 1925).

Isótopos.—Astron demostró que hay seis isótopos, de los que daremos los pesos atómicos y las letras que les corresponden.

Número	Letra	Peso atómico
1	f	74
2	c	76
3	e	77
4	b	78
5	a	80
6	d	82

Alotropía.—Según las condiciones de preparación se presenta bajo aspectos físicos diferentes. color, cristalización, etc. Saunders y Mitscherlich distinguen las siguientes formas alotrópicas de selenio:

- 1.—Selenio vitroso o negro, que es la forma comercial.
- 2.—Selenio amorfo rojo.
- 3.—Selenio cristalizado rojo.
- 4.—Selenio metálico o gris.
- 5.—Selenio coloidal, considerado como variedad amorfa por Saunders. (45).

42.—Loc. Cit. 288.

43.—Loc. Cit. 289.

44.—Loc. Cit. 290.

45.—Journal of Physical Chemistry.— 4,459,1900.

Alotropía dinámica.—Este elemento presenta además una alotropía dinámica consistente en una distinta conductibilidad eléctrica que es la denominada propiedad foto-eléctrica

Peso molecular.—Según el disolvente empleado en la determinación por el método crioscópico se obtienen distintos pesos moleculares.

Selenio coloidal.—Puede obtenerse por dos caminos, el químico y el físico.

Métodos químicos.—Por reducción del ácido selenioso o selenitos por medio de azúcares se obtiene selenio coloidal, pudiendo emplearse también como reductores el tricloruro de titanio, anhídrido sulfuroso, sulfito y tiosulfato de sodio, ácido hipofosforoso; también se obtiene el selenio al estado coloidal por hidrólisis de sus derivados bromados y por último bajo la acción del ácido sulfúrico sobre el seleno-sulfato de sodio. (46).

Métodos físicos.—Se provoca la precipitación en el seno de un disolvente por adición de un cuerpo extraño que disminuya su solubilidad. (47).

Este selenio coloidal tiene propiedades foto-eléctricas a la luz ultravioleta. Las soluciones coloidales son poco estables, la floculación se favorece por la congelación, por los electrolitos; siendo la velocidad de floculación proporcional a la concentración del sol. Ciertos electrolitos estabilizan su estado coloidal y aún otros neutralizan el efecto precipitante del cloruro de magnesio (Kruyt y van der Willigen — Verslag. Akad).

Solubilidad del selenio.—Es soluble en sulfúrico concentrado al que comunica color verde. Según Aurbach (Chem. Koll. Zeit. 38-343-1926), el selenio da con el ácido persulfúrico soluciones verdes donde está al estado molecular de Se_2 . Los líquidos calentados a 130 C. se transforman en amarillos por formación de átomos libres. La adición de agua realiza la floculación. (48) El azufre y el selenio son miscibles en toda proporción.

46.—Meyer.—Ber. 46,3081,1913.

47.—Pascal.—II Tomo pág. 305.

48.—Pascal.—II Tomo pág. 305.

PROPIEDADES QUIMICAS

Frente a los elementos.—Insensible a la oxidación a la temperatura ordinaria el selenio arde en caliente con flama azul y desprendimiento de olor a rábano podrido. Forma además seleniuros con muchísimos compuestos. Los halógenos lo atacan.

Acción frente a los cuerpos compuestos inorgánicos.— La afinidad del selenio por el hidrógeno lo hace un agente bastante poderoso de deshidrogenación (Dills y Karsten) (49). Es atacado por los óxidos enérgicos como el agua oxigenada. El agua es descompuesta por el selenio aún a la temperatura de 160°. Con el anhídrido sulfuroso forma un polvo amarillo de fórmula $\text{SO}_3 \text{Se}$. (50) Con los ácidos oxigenados del azufre presenta una acción muy particular. Soluble en ácido sulfúrico al que colora en verde (Hilger), el agua no lo reprecipita, se halla como Se_3 y Se_4 , parece formar un compuesto de fórmula (SO_3Se) .

Propiedades químicas del selenio frente a compuestos orgánicos.— Reacciona con el acetileno, naftaleno, benceno y otros hidrocarburos. Dehidrogena los hidrocarburos pesados y puede favorecer la oxidación de la vaselina. (Mizushima y Yamada). Forma selenofenoles, selenonurofenoles y diselenonurofenoles, se une a las fosfinas orgánicas. En numerosos compuestos orgánicos hoy conocidos su analogía con los compuestos sulfurados es bien ostensible. La sustitución del azufre por el selenio no afecta la estructura cristalina del compuesto pero aumenta mucho su facultad de dispersión.

Reacciones cualitativas.—Con la codeína da azul que para al verde amaranto y de este da verde olivo. Con la aspidoespermina da coloración violeta.

Cuanteo del selenio.—Se basan los distintos métodos en la fácil reducción de los compuestos de selenio a la forma elemental de éste, la cual una vez desecada se pesa.

COMPUESTOS DEL SELENIO.

El selenio forma muchísimos seleniuros, halogenuros y oxihalogenuros de composición varia.

49.—Loc. cit. 318.

50.—Loc. cit. pág. 318.

Oxidos de selenio y sus ácidos.—Se han creído aislar los siguientes óxidos SeO , Se_3O_4 y se ha aislado SeO_2 . No puede decirse lo mismo del SeO_3 .

SeO₂.—Da con el agua ácido selenioso. Es oxidante frente a los reductores: ácido sulfhídrico, amoníaco, tiosulfato de sodio, hidrazina, hidroxilamina, hidrosulfito, etc. Se une al ácido sulfúrico dando sobre todo sulfóxido de selenio de fórmula SO_3Se . En presencia de tricloruro de aluminio forma compuestos con el benceno y el fenol. Se une tanto con el ácido como con la piperadina para dar un compuesto de adición que en el último caso tiene por fórmula la siguiente según Marino $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_1\text{SeO}_2$.

Acido selenioso.—Tiene una acción oxidante. La ejerce sobre el ácido sulfuroso, tiosulfuroso y selenosulfúrico. Con el ácido sulfhídrico se precipita selenio rojo cuyo color varía con el calor, luz, duración de la operación y la presión (Gubier y Lahman). El ácido selenioso puede combinarse con el anhídrido sulfuroso con formación del ácido selenotriiónico $\text{Se}_2\text{SO}_6\text{H}_2$. No se forma ácido selenosulfúrico $\text{HO-SO}_2\text{-SeH}$. El ácido selenioso da éteres, actúa a 100°C sobre el ácido oleico sobre los glicéridos, aceite de ricino, sobre diversas bases orgánicas.

SeO₃.—Gerichten dice haberlo obtenido por la acción de la esponja de platino, sobre una mezcla de oxígeno y anhídrido selenioso, afirmación que permanece dudosa. Rhunboldt y otros lo obtuvieron haciendo pasar oxígeno sobre selenio en un aparato especial de alta frecuencia.

Acido selénico.—Es un oxidante que numerosos cuerpos reducen como son el azufre, el selenio, el clorhídrico, el yodhídrico, el fierro. Disuelve al oro y a la plata, al paladio lo disuelve en frío. El ácido fórmico, oxálico, malónico, pirúvico lo reducen. El ácido sulfuroso actúa de una manera cuantitativa si la solución es suficientemente diluída. En solución concentrada deja de haber reducción para cierta concentración de ácido sulfúrico (Benger —Journal Am. Chem. Soc. 39-217111917). Forma numerosas sales complejas. Permite la síntesis de numerosas sustancias orgánicas ya que se combina con el benceno y xilenos. Da éteres.

Sistema oxígeno, azufre, selenio (y el hidrógeno para los ácidos). Se conocen los siguientes compuestos: SO_3Se , SO_3SeO_2 ó SO_5Se (sulfato de ácido selenioso), SeSO_7H_2 ó $\text{SeO}_4\text{SO}_3\text{H}_2$ (ácido seleno sulfúrico), todos ellos al estado de libertad. Se conocen sales de los siguientes ácidos más estos no se han logrado aislar. SeSO_3H_2 (ácido selenosulfúrico)

que corresponde al tiosulfúrico, $\text{SeS}_2\text{O}_6\text{H}_2$ ácido selenoditiónico, $\text{SeS}_3\text{O}_6\text{H}_2$ ácido selenotritánico, $\text{SeS}_4\text{O}_6\text{H}_2$ o ácido selenotetratánico. De todos estos el compuesto SO_3Se se descompone a temperaturas mayores de 35°C . El $\text{SeO}_4.\text{SO}_3.\text{H}_2$ pierde oxígeno a altas temperaturas formando ácido sulfúrico y anhídrido selenioso.

Usos del selenio como catalizador.—El ataque relativamente fácil del selenio por agentes químicos muy variados hace que posea un poder catalítico muy extendido. Favorece la fijación del cloro y el bromo. Se usa para la hidratación del carbono. Favorece la acción de la solución de bisulfito de calcio para la obtención de la celulosa siendo los rendimientos mejores requiriéndose menores temperaturas. Su acción se explica por la formación intermedia de seleniotitanatos. Acelera el ataque del aluminio por el ácido clorhídrico. Por otra parte el selenio puede jugar el papel de estabilizador del anhídrido sulfúrico (Oddo y Sconzo) (51) y actuar catalíticamente en la oxidación del gas sulfuroso (Volkoff-Zellstoff und Papier 5,355,1925) (52).

BIBLIOGRAFIA

- Delafeu V. y Marenzi A. D.—Curso de Química Biológica. 1940.
Falk M.—Catalytic Action. 1922.
Pascal.—Traité de Chimie Minerale. II Tomo. Selenio por A. Damiens. 1935.
Sabatier-Reid.—Catalysis in Organic Chemistry. 1923.
Vitoria E.—La Catálisis Química. 1912.

51.—Gazz. chim. ital. 57, 83, 1927.

52.—Pascal Tomo II.—pág. 322.

Capítulo II.

Destrucción de la Materia Orgánica.

DESTRUCCION DE LA MATERIA ORGANICA

Dosificación de nitrógeno total.—Los procedimientos de cuanteo de nitrógeno total más usuales son los de Dumas y el Kjeldahl, éste desplazó al de la cal sodada debido a Will y Warrentrapp y dado a conocer en 1841 (1). El método de Dumas se usa con fines de investigación científica y el Kjeldahl en cuanteos industriales.

Historia.—Huntz y Rogsky idearon la transformación del nitrógeno de las sustancias orgánicas en amoniaco por acción del ácido sulfúrico concentrado y en caliente. Kjeldahl lo aplicó para cuantear el nitrógeno de la cebada, malta, cerveza, etc. Aunque en un principio el método fué rechazado por inseguro más tarde se le adoptó universalmente. La aplicación del método es sin embargo limitada ya que sus resultados siempre tienden a ser bajos.

Finalidad de esta investigación.—De un orden eminentemente práctico en el que se busca una disminución del tiempo empleado en el análisis y la simplificación en la marcha operatoria sin detrimento alguno de la exactitud requerida.

Descripción del método.—La sustancia se mineraliza por medio del ácido sulfúrico en caliente. Se diluye este una vez que la destrucción ha tenido lugar y el sulfato de amonio se descompone por medio de una solución de sosa y el amoniaco que se desprende se destila y recoge para su cuanteo en una solución ácida de tenor conocido.

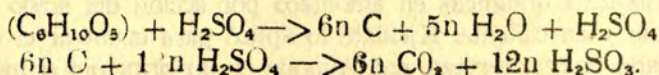
Destrucción de la materia orgánica. Mecanismo.—Se le asignan también los nombres de digestión, carbonización o mineralización. Es una

1.—L'Ammoniaque ses nouveau procédés de fabrication.—P. Truchot pág. 274.

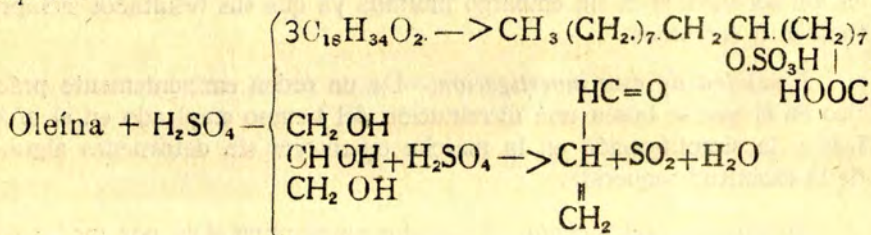
oxidación avanzada en que el carbono e hidrógeno ganan cargas positivas formándose bióxido de carbono y agua. Sabemos nosotros que toda oxidación puede llevarse a cabo bien por oxigenación o por deshidrogenación. Aquí se trata de una oxigenación donde la fuente productora del oxígeno es el ácido sulfúrico, el que primeramente tiene una acción deshidratante sobre la materia organizada. La acción oxidante de este ácido aumenta con la temperatura, con el aumento de la energía calorífica cedido a la reacción, con la influencia del aire y en general de oxidantes y por último con la presencia de los catalizadores. El anhídrido sulfuroso así originado reduce al nitrógeno que en su mayor parte es proteico a amoníaco, el que inmediatamente reacciona con el ácido mineralizador para formar la sal de sulfato ácido de amonio.

Reacciones.—Por ser la materia orgánica objeto de nuestro estudio no un compuesto químico definido sino una mezcla de diversas sustancias no habrá reacciones específicas, pero sí podemos dar las relativas a los tres grandes grupos en que puede quedar clasificada toda materia orgánica desde el punto de vista químico.

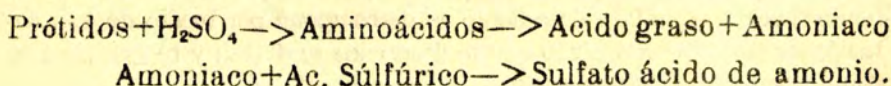
Glúcidos —



Lípidos —



Prótidos.—



Estas reacciones quedan confirmadas por el papel desempeñado por el ácido sulfúrico en la síntesis orgánica (2). Krenigs obtuvo piridina de la piperidina. Entre los derivados del antraceno se sintetiza la alizarina

2.—La Catálisis Química.—Vitoria, pág. 122.

(di-oxi antraquinona α y β) y sus homólogos con intermedio del ácido sulfúrico. De igual manera se obtiene el ácido ftálico a partir de nitrobenceno, reacción que es catalizada por sales mercúricas o tierra de infusorios (3). Bassman emplea el ácido fumante como bromófero. Si se emplea con un 50 por ciento de SO_3 se usa en la síntesis de Juvalta en que el ácido ftálico se transforma en el compuesto tetrahalogenado. El ácido sulfúrico toma parte en la famosa síntesis de Skraup, en la obtención del paraaldehído y productos de él derivados (aldehídos aromáticos con la acetona). En todas estas síntesis el ácido sulfúrico funciona a la vez como deshidratante y oxidante.

Errores del método.—Son de dos orígenes las causas que los producen: el físico y el químico. La principal causa física es el arrastre mecánico de la materia orgánica por los densos vapores de anhídrido sulfúrico. Las pérdidas de origen químico son de cuatro categorías.

- 1.—Si hay nitratos, nitritos, derivados azoxi, hidrazo y azoicos, estos compuestos no son reducidos a amoníaco por el anhídrido sulfuroso.
- 2.—El sulfato de amonio por un exceso de calentamiento se descompone volatilizándose el amoníaco.
- 3.—Ocasionalmente el ataque por ácido sulfúrico conduce a compuestos heterocíclicos de nitrógeno que más tarde no serán atacados por la sosa.
- 4.—Hay una oxidación del amoníaco a nitrógeno el que en esta forma se escapa.

Modificaciones.—Afortunadamente controlando las condiciones de trabajo estas pérdidas se reducen a un mínimo muy aceptable. Todas las modificaciones hechas al método Kjeldahl tienden a subsanarlas, a simplificar el método y a disminuir el tiempo en que éste se lleva a cabo.

Método de estudio.—Para el estudio de la acción oxidante del ácido sulfúrico Milbauer (4) ha propuesto estudiarla desde los siguientes puntos de vista:

- 1.—Considerando únicamente los catalizadores; 2.—Los agentes oxidantes; 3.—Una elevación de temperatura; 4.—Adición de un deshidratante, y 5.—Mezcla de los anteriores.

3.—Catalytical Action.—Falk pág. 22; Vitoria pág. 122.

4.—Milbauer (C.A. 500, 1939).

NOTA.—No incluye Milbauer el estudio de aquellas sustancias que debido a su alto contenido en nitratos o derivados requieren de una secuela especial en el método operatorio por lo que a continuación la incluyo. Esta modificación tiene por objeto la reducción del nitrógeno contenido en los compuestos mencionados. La reducción puede tener lugar previamente a medida que la materia orgánica se destruye. Veamos una y otra.

1.—*REDUCCION PREVIA O INMEDIATA.*—Como elemento reductor Kruger usa el cloruro estanoso en solución concentrada de clorhídrico. Young y Silvani, Florentin y Vanderbergue, aprovechan esta reacción y cuanteadando el exceso de sal estanosa con solución de yodo determinan la riqueza de nitratos en la muestra. Flamand y Prager se valen del zinc como reductor y Jodlbauer completa la acción de este metal por adición de ácido fénico. Davarda propone hacer la reducción en medio alcalino. En el A. O. A. C. se recomienda el tiosulfato de sodio hidratado.

2.—*REDUCCION MEDIATA.*—Pueden seguirse con este fin dos procedimientos:

a.—*Adición de una sustancia reductora.* Ya Kjeldahl había demostrado la exactitud de su método añadiendo azúcar como reductor de los nitratos. Bhat obtiene resultados satisfactorios usando como agente reductor la celulosa de algodón (5). La sustitución empleada por Bhat no aporta ventaja alguna ya que la celulosa es de difícil manejo comparada con la sacarosa, además ésta puede obtenerse con facilidad químicamente pura por recristalizaciones, ventaja de que carece la celulosa.

b.—*Formación de un compuesto orgánico nitrado o nitroso susceptible de transformarse en sal de amonio.* Se añade un compuesto orgánico, por lo general derivado del núcleo bencénico, y por el que los radicales nítricos y nitrosos presentan gran afinidad. La inserción tendrá lugar conforme la oriente el radical carboxílico o alcohólico que constituye la sustancia añadida; en estos nitrobenenos así obtenidos la totalidad del nitrógeno pasa a amoniaco. Generalmente las sustancias adicionadas son el fenol, el

ácido salicílico, el ácido benzoico y el ácido pirogálico.. El empleo de dichas sustancias ha sido preconizado por Jodlbauer, v. Asboth, Arnold Wendermeyer, Sisley y Davy, y otros muchos.

Por carecer de nitratos y nitritos la materia orgánica con la cual trabajé no empleé ninguna de estas modificaciones, pero por su sencillez la propuesta por Kjeldahl es la más recomendable.

De los catalizadores usados en el método de Kjeldahl.

Podemos decir que los catalizadores propuestos son los mismos que se han usado en la obtención industrial del ácido sulfúrico. Su mecanismo en el método de Kjeldahl y en la obtención por el proceso de contacto de dicho ácido es idéntico (5'). El número de catalizadores de por sí elevado aumenta considerablemente con las mezclas que pueden efectuarse entre ellos. Quedan aquí incluidos algunos de los peróxidos que aunque son agentes oxidantes el metal de que están constituidos posee propiedades catálicas. En los métodos siguientes que son los más usados, a veces se alteran las cantidades o concentraciones de los compuestos según la sustancia que se analiza.

Método de Ulsh.—Este investigador recomienda el cloruro de platino en solución al 4 por ciento, del que bastan unas gotas, pero aun así resulta costoso.

Método de Wilfrath.—Introduce el uso de óxidos metálicos al emplear el óxido de mercurio. Tiene la desventaja de que hay formación de mercuriaminas que deberán ser descompuestas por adición de un sulfuro, hidrosulfito, hiposulfito, hipofosfito ya que de otra manera no destilaría el amoníaco con ellas combinado.

Arnold recomienda el uso del sulfato de cobre como catalizador el que por su fácil adquisición y por servir de indicador, ya que forma el hidróxido respectivo en solución alcalina, es sumamente empleado. El análisis microquímico en la orina siguiendo la misma técnica se debe a Pincusen (6). Para dosificar el nitrógeno total en la sangre es por lo general empleada la adaptación Folin-Fairmer (7).

5.—Bhat. (Chemical Abstract, 6211, 1941).

5'.—La Catálisis Química; E. VICTORIA págs.

6.—Tratado de análisis químico por J. Cásares Gil, II Tomo, págs. 824 y 936 (1927).

7.—Blood and Urine Chemistry R. B. H. Gradwohl págs. 72.

Le Prince y Lecoq mencionan al ácido oxálico como catalizador. Este es de todos los catalizadores el que carece de base o fundamento ya que es eminentemente reductor y no oxidante. La práctica confirma la teoría ya que el método requiere no menos de seis a siete horas para la destrucción de la materia orgánica (8).

Todos estos métodos de análisis han sido desplazados por aquel que tiene como fundamento el empleo del selenio o compuestos derivados de él. Desde 1923 Beet y Furzey (Chemical Abstracts 3742, 1923) (9), propusieron el uso del selenio como catalizador en la destrucción de la materia orgánica. En el año de 1937 aparece en la A. F. F. pág. 38 un artículo de estos mismos investigadores. Las publicaciones acerca de este catalizador incrementan en número y así vemos que a partir de esta fecha muchísimos autores lo estudian. A continuación mencionamos a los principales investigadores.

1938.—H. C. Gosiwami, Nagoshi y Nakagama, Lindermann, Wienigers, L. Palfray, B. Jelinek, J. Milbauer, S. Rowland, H. Roth, Maekajima y Ickeda, Dumazert, C. S. Piper.

1939.—Bradstreet, Milbauer, Williams, J. Vene, D. J. Gloyd, Sreenivasan y Sadasivan.

1940.—H. Schoderan y D. Seidel.

1941.—Bradstreet, G. R. Tristran.

Algunos libros de análisis ya mencionan el uso del selenio como catalizador (10).

Todos los investigadores encuentran el empleo del selenio halagador en sus resultados no sólo como catalizador sino por la exactitud de las dosificaciones con él logradas.

2.—*De las sustancias oxidantes usadas en el método de Kjeldahl.*

El uso de permanganato de potasio, el bióxido de manganeso, el agua oxigenada y otros oxidantes queda restringido puesto que parte del amoníaco se oxida a nitrógeno según lo demuestran estudios hechos por Delepine y Kempf. De emplearse estas sustancias se usarán de ellas pequeñas cantidades quedando así eliminada esta causa de error.

8.—Guide Pratique d'Analyses Alimentaires, pág. 9 y 10.

9.—Palfray (C. A. 2451, 1938)

10.—Analytical Chemistry Tomo II, Treadwell-Hall (1935), pág. 75.

3.—*De las sustancias que elevan la temperatura de ebullición del ácido sulfúrico.*

Son estas el sulfato de sodio anhidro, el ácido fosfórico y el pentóxido de fósforo. Cuando se usan estos dos últimos el vidrio del matraz se corroe por lo que se prefiere el sulfato de sodio que presenta además la ventaja de ser más barato. En el comercio no se encuentra el sulfato de sodio anhidro, solamente se halla el hidratado. Por ser esta una sustancia eflorescente se puede extenderla en una bandeja y dejar que se evapore el agua de cristalización. Si se requieren mayores cantidades, tomando en consideración la curva de su solubilidad en agua, puede también obtenerse el sulfato anhidro. Si para la destrucción de materia orgánica es mucho el sulfato de sodio quedando sobresaturada la solución, el sulfato de amonio se descompondrá. Débese respectivamente el descubrimiento y confirmación de esta aseveración a P. A. W. Self y E. Corpiaux (11).

4.—*De la adición de un compuesto de acción deshidratante.*

La adición de un deshidratante que coadyuve en esta acción al ácido sulfúrico es frecuentemente empleada. Con este fin se emplea el ácido ortofosfórico concentrado variando su concentración con respecto al ácido sulfúrico según el método seguido.

PLAN DE INVESTIGACION

Para poder apreciar la acción catalítica del selenio tenía yo que compararla con la de otros catalizadores. Como punto de partida consideré como un cien por ciento el tiempo requerido para la destrucción de la materia orgánica lograda con ácido sulfúrico enteramente solo. Por adición de sulfato de sodio a éste y a mezclas catalizadoras podría apreciar su influencia por el aumento de temperatura así obtenido. Los datos cuantitativos aportados usando el método de Arnold servirían de guía, en cuanto a exactitud se refiere. Mi intención era también la de conocer catalizadores recientemente propuestos como son el sulfato ferroso y el peróxido de cerio. Asimismo, quise observar el distinto comportamiento de todos estos métodos y catalizadores frente a sólidos y líquidos, ya que es evidente que actuarían sobre ellos diferentemente.

Destrucción de la materia orgánica en líquidos.—Después de haber estudiado la destrucción en sólidos inicié el estudio sobre sustancias lí-

11.—Teoría y Práctica del Análisis Químico Mineral E. Saz. Tomo II pág. 116.

quidas. Escogí el estudio en leche y orina por dos motivos: 1.—Por lo frecuente que es determinar en estas secreciones el nitrógeno total ya que es un dato de gran utilidad, y 2.—Por ser la leche una sustancia cuyo contenido en nitrógeno es pobre y la orina bastante rica. Así de haber anomalías podría verse si estas eran proporcionales al contenido de nitrógeno (12).

Observaciones.—La destrucción de la materia orgánica en estas sustancias no puede llevarse a cabo con una fuerte cantidad de calor ya que por su alto contenido en albúminas los líquidos producen una arosidad tal que el matraz de Kjeldahl se vomita con excesiva facilidad. Traté de eliminar la espuma por adición de vaselina de petróleo pero este hidrocarburo se sulfonó y carbonizó. Además como flotaba dada su poca densidad la masa esponjosa que en estas condiciones formó la vaselina no sufrió casi ataque alguno por parte de la mezcla destructora. Pude también observar que para que la destrucción de la materia orgánica tenga lugar es necesario que el agua se elimine primeramente por evaporación ya que si se recurre a la ebullición, la pérdida por arrastre mecánico de partículas se acrecenta de manera muy notoria. Como la evaporación toma mucho tiempo en efectuarse en la destrucción de la materia orgánica que se encuentra en los líquidos no influye en gran manera la naturaleza de la sustancia usada como catalizador, puesto que su acción se retarda. Habiendo llegado a esta conclusión suspendí el estudio del selenio como catalizador en el método Kjeldahl para determinaciones en líquidos orgánicos.

Destrucción de materias orgánicas sólidas por el método de Kjeldahl.—El estudio lo verifiqué en una sustancia de contenido pobre y en otra de rico contenido en nitrógeno por la razón expuesta en la página anterior. Como sustancia pobre en nitrógeno usé una mezcla de distintas harinas (maíz, arroz, trigo, haba, soja, catecú) y como sustancia rica en proteínas empleé carne de res previamente desecada. La deshidratación la verifiqué siguiendo la misma técnica que la que se usa para la obtención del antígeno de Bordet-Ruelens, empleado en la reacción de Wassermann. Las cantidades que pesé de estas sustancias fueron 1 gr. y 0.5 gr. respectivamente para las pruebas, que verifiqué por cuadruplicado para cada sustancia y mezcla destructora con objeto de poder promediar los resultados obtenidos, siempre y que éstos fuesen aceptables.

Material usado en la destrucción.—La pérdida de ácido sulfúrico por 12.—Geddes y Milton (Chim. Absts. 5523, 1939). Encuentran que no existe relación entre el contenido de proteínas y la magnitud de los errores.

ebullición con el consiguiente arrastre mecánico de partículas es corregido obstruyendo la boca del matraz por medio de un embudo, esta modificación fué primitivamente usada por Kreusler que fué quien la dió a conocer. El ácido condensado en el embudo arrastra al resbalar las partículas que a causa de la espuma quedaron adheridas, a las paredes. Estas partículas son sumamente molestas pues a veces hay un gran número de ellas las que tendrán que digerirse para no falsear el análisis y como muchas son las veces que la mezcla catalizadora está ya transparente, la total y completa destrucción se retarda. Conviene pues impedir estas adhesiones ya inclinando o agitando convenientemente el matraz de Kjeldahl. Para ejecutar esta operación es necesario el uso de guantes. Una vez terminada la destrucción de la materia orgánica y para poder usar intermitentemente las parrillas que por estar precalentadas, calientan mucho mejor, se sienta el matraz de Kjeldahl en una bandeja con arena. Aunque traté de que todas las parrillas que empleé en este estudio generaran la misma cantidad de calor fué imposible lograr este objeto. Por la escasez de resistencias en estos momentos no se pudieron conseguir todas iguales. El grosor del material refractario de los barros de las parrillas era distinto y presentaba una pérdida de calor diferente. El tiempo de destrucción variaba conforme la parrilla estuviera o no precalentada. Por último, al variar el diámetro de los matraces Kjeldahl, el espacio que queda entre ellos y la parrilla es causa de que la energía calorífica se irradie de distinta manera. Usé cuatro parrillas especialmente diseñadas para el caso y de forma cóncava, las que numeré con objeto de controlar lo más posible los factores anteriormente citados. La enumeración iba de la parrilla que liberaba mayor cantidad de energía a la que calentaba en menor grado y consideré en cada una de ellas el tiempo de la destrucción de la materia orgánica, más el tiempo que doy como empleado es un promedio de los distintos resultados así obtenidos. Después de haber hecho estas aclaraciones que son aplicables a todas las mezclas destructoras empleadas en este estudio, doy los datos concretos referentes al comportamiento del ácido sulfúrico en mineralización de sustancias orgánicas.

Destrucción de la materia orgánica por medio del ácido sulfúrico.—

Requiere algunas horas de calentamiento variando el tiempo con la fuente de energía calorífica. Durante este tiempo las pérdidas debidas a la constante evaporación del ácido son grandes por lo que hay que reponerlo, para ello se deja enfriar el matraz ya que de otra manera se estrellaría por la adición de sulfúrico frío. Esta precaución demanda un tiempo determinado por lo que el ataque a la materia orgánica sufre un atraso

prologándose unas horas más. Sin tomar en cuenta estos lapsos de enfriamiento el tiempo que se requiere calentar como término medio es el de 5 y 1/2 horas, con la desventaja de necesitarse de 3 a 4 veces mayor cantidad de ácido sulfúrico que la normalmente empleado (20 c. c.) y dada la gran duración del ataque el vidrio del matraz se corroe durante la mineralización. Como las pérdidas por arrastre mecánico se hallan en razón directa de la temperatura y el tiempo empleado en la destrucción, son explicables los datos erróneos y disímiles que arroja el análisis cuando se emplea únicamente ácido sulfúrico. La destrucción se lleva a cabo a una temperatura alrededor de 325 grados C.

Tiempo.—5 a 6 1/4 horas.

Destrucción empleando ácido sulfúrico y sulfato de sodio.

Cantidades. 10 grs. de sulfato de sodio.
20 c. c. de ácido sulfúrico.

La adición al sulfúrico de sulfato de sodio, al mismo tiempo que reduce el lapso de destrucción (de una tercera a una cuarta parte), mejora los resultados al dosificar el nitrógeno. Aquí no es necesaria la adición de más ácido y la ebullición es más uniforme al principio de la digestión. Esta se lleva a cabo a una temperatura de 428 grados C. o un poco más. El punto de solidificación de la mezcla es de 247 grados C., presentándose los fenómenos de sobrefusión y de rechupe con frecuencia, siempre y que se deje solidificar la mezcla sulfúrica.

Tiempo de destrucción con esta mezcla 75 a 90 mins.

Destrucción empleando como catalizador el sulfato de cobre.—Entre el comportamiento de esta sustancia en el método de Kjeldahl, y el mecanismo con que actúa en el procedimiento de Deacon para la obtención de cloro debe existir un paralelismo puesto que en ambos funge como catalizador oxidante. En la obtención industrial del cloro se ha logrado esclarecer que el cobre fija el oxígeno atmosférico para liberarlo al ácido clorhídrico oxidándolo. En la destrucción de la materia orgánica ocurre algo semejante

Por variar la cantidad de esta sustancia con los autores usé el término medio para su estudio. Ya que las cantidades recomendadas eran las

13.—Wallach y Wurst en pan condensado el fenil metilol (Benzaldehído) con dimetil amileno obteniendo por deshidratación una leucobase del verde malaquita usando como catalizador el sulfato monopotásico. Esta constancia es pues un deshidratante.

de 0.5 y 1 gr. pesé 0.750 gr. Fuera de esta variante seguí el método clásico, es decir, que además del sulfato de cobre añadí al ácido sulfúrico 10 grs. de sulfato de sodio anhidro. Por lo general este método se lleva a cabo después de calentar dos o tres horas en parrillas comunes y corrientes, pero en las parrillas fabricadas expreso la destrucción de la materia orgánica sólo tomó media hora. Claramente se puede aquí observar el influjo que sobre la digestión de sustancias orgánicas ejerce la intensidad calorífica.

Tiempo de destrucción con esta mezcla: 24-29 mins.

Destrucción empleando el sulfato férrico como sustancia catalítica.

R. B. Bradsteet propone sustituir el sulfato de cobre por el sulfato ferroso (14). F. M. Stubblefield y E. E. De Turk desechan todos los demás métodos propuestos con anterioridad y recomiendan el uso de la siguiente mezcla (15).

10 grs. de fosfato ácido dipotásico.
(6 12 grs de la sal hidratada).
6 grs. de sulfato férrico.
0.6 gr. de mercuriometálico.
25 c.c. de ácido sulfúrico.

Con esta mezcla el tiempo de destrucción queda reducido a 30 mins. según estos autores. El fosfato ácido de potasio tiene la facultad de impedir que al calentar, salte la materia orgánica. Creen dichos autores que la sustancia debe ser insoluble en ácido sulfúrico para que obre catalíticamente, propiedad que goza el sulfato férrico. Desechan pues, estos autores el que haya catalizadores que en fase homogénea puedan obrar catalíticamente, y que los fenómenos catálíticos siempre se lleven a cabo por contacto. Esto constituye de por sí un grave error visto desde el punto de vista teórico, veámoslo ahora desde el punto de vista práctico.

La mezcla catalizadora que empleé fué la siguiente:

0 5 gramos de sulfato ferroso.
10 gramos de sulfato de sodio anhidro.
20 c c. de ácido sulfúrico.

14.—Chem. Abit. pág. 500, 1939.

15.—Chem. Abit. pag 5782, 1939.

El tiempo de destrucción con esta mezcla fué el 75 mins. Es decir tardó 2.5 veces más que el sulfato de cobre. Además debido a su color y a su insolubilidad es sumamente difícil apreciar cuando la destrucción ha terminado y al diluir con agua el sulfato tarda mucho en solubilizarse. Cuando se destila el precipitado de hidróxido ferroso por ser sumamente gelatinoso dificulta la operación. Ya M. Foerster había hecho observar que el empleo del zinc como reductor de las sustancias conteniendo nitratos ocasionaba todas estas desventajas por lo que recomendó como sustancia reductora al tiosulfato de sodio (16).

El óxido de mercurio en el método de Kjeldahl.

Wilfarth fué quien introdujo el empleo de los óxidos metálicos como catalizadores en el método de Kjeldahl y recomendó especialmente al óxido de mercurio. Por hallarse impurificado de nitratos el óxido preparado por vía seca, deberá usarse el obtenido por vía húmeda. En algunos métodos se recomienda el mercurio metálico más es evidente que su manejo presenta mayor dificultad que el óxido o el sulfato mercúrico. Desde el punto de vista químico es indiferente el uso de cualquiera de estas dos últimas sustancias, más no así desde el punto de vista práctico y económico, ya que el óxido es más barato y fácil de conseguir. El ión mercurio, pues considero que a la temperatura en que la destrucción de la materia orgánica tiene lugar, sus sales están totalmente dissociadas, junto con el selenio es de los catalizadores que con mayor provecho pueden usarse en el método de Kjeldahl.

La mezcla catalizadora que empleé fué la siguiente:

- 0.5 grs. de óxido de mercurio.
- 10 grs. de sulfato de sodio anhidro.
- 20 c. c. de ácido sulfúrico.

y el tiempo de destrucción de la materia orgánica fué el de 18 mins.

El mercurio en otros fenómenos catalíticos.—Se comporta frente al agua oxigenada como un catalizador acelerante en el desprendimiento de oxígeno. Puesto el mercurio en contacto con el agua oxigenada forma un peróxido de color amarillo rojizo según estudios hechos por Bredig, Weimeyer y Antropoff. Pero lo más curioso del fenómeno es que el oxígeno se desprende periódicamente, es decir, a veces con fuerza y otras con flojedad. Es pues un fenómeno análogo al notado por Ostwald en el compor-
16.—L'Amoniaque, por Truchat pág. 1288.

tamiento del cromo y su solubilidad en los ácidos (17). El mercurio se usa como catalizador en la síntesis del ácido ftálico, en la oxidación de las aminas terciarias aumentando el rendimiento de un 10 por ciento a un 60 por ciento. Ruft, que reconoce la fuerza catalítica de muchos cloruros (de sulfurilo, arsenioso) nos dice que el efecto catalizador del cloruro mercúrico en la reacción reversible que existe entre el ácido sulfúrico y el cloruro de sulfurilo es de efectos muy notables.

*El peróxido de cerio como catalizador en la destrucción de la ..
materia orgánica.*

Recientemente han sido propuestos nuevos catalizadores para efectuar la mineralización de la sustancia orgánica. Gnesin propone el uso del telurio (18), el óxido de vanadio lo propone Oeffele, el ácido molibdico ha sido también propuesto. Los dos primeros se usan como catalizadores oxidantes en la síntesis orgánica (19) y (20).

Para la determinación del nitrógeno total el peróxido de cerio ha sido recomendado (21). Su adquisición no es fácil, pero del oxalato de cerio (22) puede obtenerse por calcinación y oxidación fácilmente el peróxido. Los resultados que obtuve con esta sustancia fueron los siguientes:

I.—Con la mezcla de la siguiente composición el tiempo de destrucción orgánica fué el de 35 mins.

300 mgs. de peróxido de cerio.
10 grs. de sulfato de sodio.
20 c. c. de ácido sulfúrico.

II.—Por adición de óxido de mercurio, a pesar de haber reducido a la cuarta parte la cantidad de peróxido usada, se redujo el tiempo de ataque a la tercera parte (12 mins.)

75 mgs. de peróxido de cerio.
300 mgs. de óxido de mercurio.
10 grs. de sulfato de sodio.
20 c. c. de ácido sulfúrico.

17.—La Catálisis Química de E. Vitoria págs. 83 y 87.

18.—Crem. Abst. pág. 4101, 1938.

19.—Catalysis in Organic Chemistry. Sabatier Paul pág. 57.

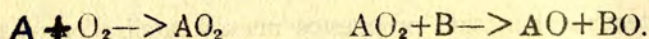
20.—Preparación de productos químicos y químico-farmacéuticos Rojahn—Giral pág. 296-1942.

21.—Clinical Colorimetry with the Pulfrich Photometer. W. Krebs. pág. 72.

22.—Treadwell-Hall.—Tomo I. pág. 520.

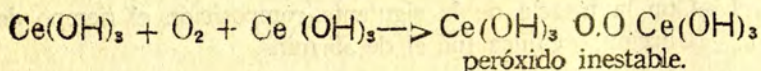
El mecanismo de la acción oxidante del cerio en el método de Kjeldahl puede explicarse hasta cierto grado conociendo como actúa el cerio en otros fenómenos catalíticos, que damos a conocer a continuación. Servirá esto además para diferenciar las llamadas autocatálisis de las catálisis oxidativas (página 27 de esta misma tesis).

Hay sustancias que al contacto del aire forman fácilmente peróxidos que pueden liberar el oxígeno a otra sustancia, pero sin reducirse totalmente.

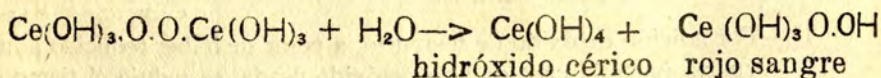


Llámanse a esto auto catálisis, más como el óxido de la sustancia no puede regenerar al peróxido en realidad no ha habido catálisis alguna. Si la sustancia es regenerada a su primitiva condición si puede formarse otra vez el peróxido, como la repetición de esta reacción puede llevarse a cabo indefinidamente podemos llamar a esto con toda corrección catálisis.

Una sal de cerio disuelta en la presencia de carbonato de potasio es un auto-oxidante incoloro



Este peróxido es hidrolizado formándose un nuevo peróxido esta vez



El peróxido de color rojo sangre, cuando se pone frente a una sustancia oxidable es oxidada por él. Al arsenito de potasio lo oxida formándose por reducción del peróxido un hidrato cérico amarillo y al establo estable. No ha habido aquí fenómeno catalítico ya que la reacción que tuvo lugar fué rigurosamente estequiométrica. Pero si se añade glucosa esta reducirá al hidrato cérico a ceroso, pudiendo recomenzar el ciclo de las reacciones. Esto si es catálisis (21).

La especificidad de los catalizadores queda pues perfectamente aclarada desde el punto de vista químico.

21.—Sabatier págs. 46-48.

El selenio, el selenito de mercurio, la mezcla catalizadora de Beet y Furzey.

Primeramente propuesto por Beet y Furzey (Chemical Abstracts 3742,1923) el selenio ha sido objeto de estudios posteriores. Gosivami recomienda el uso de 50 mg. de selenio, 100 mg. de mercurio y 500 mg. de sulfato de cobre. (C. A. 79,1938), Osborn y Krassitz, Taylor demuestran en 1932 y 1933 que una mezcla de óxido mercúrico y selenio constituyen un excelente catalizador (Treadwell-Hall, 1935), Nagoshi y Nakagawa dan una formula parecida, a la mencionada anteriormente (C. A. 882, 1938), Palfray (C. A. 2451, 1938) y Wienigers (C. A. 5937, 1931) obtienen resultados satisfactorios con la mezcla propuesta por Beet y Furzey, Lindemann los aprueba (C. A. 1606, 1938), Hubert Roth acepta el uso del selenio en la dosificación de productos agrícolas, Nakajima y Ikeda modifican ligeramente la mezcla propuesta originalmente y al dosificar encuentran los resultados más altos que los hallados cuando se usa el sulfato de cobre, (C. A. 4186, 2938), Dumazert estudia comparativamente los resultados obtenidos cuando usando selenito de mercurio para la destrucción de materia orgánica en el método de Kjeldahl y los que arroja el análisis por el procedimiento de Dumas y concluye diciéndonos que prácticamente no hay diferencia alguna entre los datos determinados por una y otra secuela operatoria (C. A. 5159, 1938), Piper confirma todas las ventajas asignadas al uso del selenio (C. A. 8982, 1938), Williams y Gloyd, (C. A. 5696, y 9037 de 1939) respectivamente estudian la acción catalítica del selenio en cueros obteniendo una disminución notable en el tiempo de la digestión así como un ligero aumento en el por ciento del colágeno; J. Vere sintetiza cuatro nuevos compuestos nitrogenados de la serie alcanfórica en los que dosifica el nitrógeno, los resultados hallados concuerdan con los calculados, usando como catalizadores selenio y mercurio, G. R. Triran (C. A. 6146, 1941) determina el nitrógeno contenido en el caucho usando como catalizador seleniato de sodio. De todos los estudios emprendidos se destacan los de Joroslav Milbauer quien sin lugar a duda es el investigador que más profundamente y de manera novedosa haya estudiado el ataque por sulfúrico a la materia orgánica. En un principio usa una mezcla de anhídrido selenioso y anhídrido fosfórico reduciendo el tiempo a 3.5 por ciento únicamente considerando como un cien por ciento al tiempo que se requiere para efectuar la digestión con ácido sulfúrico solo. (C. A. 3292, 1938) Mas tarde completa su aporte científico con un estudio minucioso acerca de la acción de 45 mezclas catalizadoras de las que menciona la literatura química. Encuentra que una

corriente de aire a través del ácido sulfúrico reduce el tiempo la mayoría de las veces de 1 a 20 por ciento, dependiendo esta reducción del tiempo del catalizador con que se esté investigando. (C. A. 500, 1939). Hace notar que de 30 años a esta parte se requiere una mayor temperatura para obtener un ataque apreciable de la materia orgánica por el ácido sulfúrico enteramente solo. Esto se debe a que antiguamente el contenido del ácido sulfúrico en partículas de platino sumamente pequeñas era mucho mayor que el contenido en el ácido hoy empleado.

Cuando por primera vez trabajé con la mezcla de Beet y Furzey empleé la cantidad que estos autores aconsejan y como en los primeros momentos de calentamiento se sublimó parte del selenio comprendí que si lo remanente actuaba catalíticamente era porque había exceso de él. Al rebajar la dosis el tiempo no sufrió mengua alguna por lo que decidí estudiar más ampliamente este asunto.

Acción del selenio en la destrucción de materia orgánica.—Como mezcla destructora usé 20 c. c. de ácido sulfúrico y 0.3 grs. de selenio que es la cantidad generalmente usada. Observé que la formación de espuma era escasa. El arrastre mecánico de partículas de sustancia organizada aumentó debido a la volatización del selenio, pero como fué corto el tiempo de ataque las pérdidas no fueron grandes. Debido a la fuerte cantidad de selenio el sulfúrico se colora intensamente de amarillo por lo que no es fácil apreciar si la totalidad de materia orgánica ha sido destruída. Si se comparan los tiempos de mineralización del ácido sulfúrico solo y de la mezcla seleno-sulfúrica se pone de relieve la influencia catalítica de este metaloide.

Tiempo.—25-35 mins.

Destrucción con ácido sulfúrico, sulfato de sodio y selenio.—Por adición de 10 grs. de sulfato de sodio el tiempo de ataque disminuyó a pesar de que la sublimación de catalizador aumentó por efecto del alza de temperatura. El tiempo se redujo exactamente a la mitad.

Tiempo.—13-15 mins.

Resultados obtenidos usando el selenito de mercurio.—Empleé 500 mgs. de una mezcla formada por 9 partes de sulfato de sodio y 1 parte de selenito de mercurio. En realidad se usaron como catalizador 50 mg. de selenito de mercurio a los que corresponden 12.5 mg. de selenio y 33 mg. de óxido de mercurio. El tiempo de ataque fué largo comparativamente, considerando el resultado de otros métodos.

Tiempo.—40-45 mins.

Resultados obtenidos usando el selenito de mercurio y sulfato de sodio.—La adición de 10 grs. de sulfato de sodio redujo el tiempo a la mitad del requerido para la digestión.

Tiempo 20-25 mins.

Mineralización por medio de la mezcla de Beet y Furzey.—Estos autores recomiendan el uso de 10 grs. de una mezcla así compuesta:

Sulfato de potasio	907 partes
Sulfato de mercurio	141 partes
Selenio	28 partes
	<hr/>
TOTAL	1076 partes

Con objeto de no pesar fracciones y tener que hacer un número mayor de cálculos, la mezcla catalizadora con que llevé a cabo esta investigación tenía por fórmula:

Sulfato de sodio anhidro	91 partes o 84.26%
Sulfato mercúrico	14 partes o 12.96%
Selenio	3 partes o 2.87%
	<hr/>
Total	108 partes o 99.99%

Cuando se usan 10 grs. y 5 grs. de esta mezcla tiene lugar una sublimación del selenio que para menores cantidades casi no tiene lugar. En el cuello del matraz de Kjeldahl se condensa la mayor parte del selenio sublimado variando su color con la cantidad de mezcla usada. A grandes cantidades resulta un sublimado negro y a medida que disminuye la cantidad de selenio se forman los colores rojo bermellón, rojo anaranjado, amarillo anaranjado y amarillo. El disminuir la cantidad de catalizador aporta varias ventajas (22). Según R. B. Bradstreet los valores obtenidos usando cantidades mayores de 0.25 grs. de selenio son bajos. Para llegar a esta conclusión efectúa análisis en compuestos nitrogenados sintéticos en los que es fácil calcular su contenido en nitrógeno. Entre los compues-

tos que Bradstreet estudió figura la acetanilida, el ácido antranílico, la p. nitroanilina, y el m. dinitrobenceno (C.A. 51,1941). Como las pérdidas son evidentemente debidas al arrastre mecánico de las partículas de la materia analizada por la volatilización del selenio una disminución del catalizador corregirá los errores causados por su exceso. La variación del tiempo que produce esta disminución del catalizador queda establecida en la siguiente tabla.

CANTIDAD DE MEZCLA	SULFATO DE SODIO A COMPLETAR 10 GRs.	TIEMPO TOTAL	TIEMPO DE CALENTAMIENTO	TIEMPO DE DESTRUCCION.	VELOCIDAD
10.00gr.	00.00grs.	6.30 — 7.00	2.15	4.30	100%
5.00 "	5.00 "	7.30 — 7.40	"	5.20	84%
2.50 "	7.50 "	8.30 — 9.00	"	6.30	69%
1.00 "	9.00 "	11.00 — 12.00	"	9.15	49%
0.50 "	9.50 "	14.00 — 18.00	"	14.15	32%
0.25 "	9.75 "	22.00 — 24.00	"	21.15	22%

Tiempo total. —Comprende el tiempo de calentamiento y el de destrucción, y es el lapso de tiempo comprendido desde que se sienta el matraz en la parrilla hasta que la mezcla sulfúrica queda transparente, indicio de que toda la materia orgánica ha sido destruída.

Tiempo de calentamiento.—Es el tiempo necesario para que la mezcla alcance la temperatura de ebullición. Consideramos que en él no hay destrucción de la materia orgánica.

Tiempo de destrucción.—Es la diferencia entre el tiempo de destrucción total y el de calentamiento.

Se completa a 10 grs. con sulfato de sodio para que la cantidad de substancia permanezca senciblemente constante y no se altere el punto de ebullición de la mezcla sulfúrica.

Quando se usan cantidades mayores de 2.5 grs. la sublimación es considerable; cuando se emplean cantidades de 1 gr. o menos los tiempos de ataque aumentan notablemente. El uso de 2.5 gramos de la mezcla no presenta estas desventajas ya que el tiempo de destrucción logrado con esta cantidad difiere únicamente en 2 mins. del tiempo total mínimo (6.45 mins.), y no hay sublimación del selenio. Por las razones aludidas deduje que los más conveniente es usar las siguientes cantidades:

75 mgs. de selenio
350 mgs. de sulfato mercúrico
10 grs. de sulfato de sodio.

Se obtienen los mismos resultados si en lugar de 350 mgs. de sulfato mercúrico se emplean 300 mgs. de óxido mercúrico.

... *Mecanismo del selenio como catalizador en la Kjeldahlización.*—En el capítulo primero de esta tesis se habló ampliamente de las diferentes teorías que explicaban la acción catalítica de ciertas sustancias. Hicimos observar que las teorías físicas no satisfacen por sí solas todas las exigencias y que la teoría química a pesar de que da una explicación general del fenómeno es juzgada por algunos autores como improbable. Vimos que las opiniones y criterios se dividen y que son presentadas varias teorías junto con una serie de trabajos experimentales que las favorecen. Provoxa esto un estado de confusión que solo logra desorientarnos. Sin embargo profundizándolas se puede encausarlas en un mismo principio. El problema queda resuelto con solo considerar a los catalizadores como máquinas químicas. De lo anteriormente dicho resulta que un catalizador es un transformador o transportador de las distintas energías físicas (calorífica, cinética, luminosa, eléctrica, potencial, etc.) a energía química. Los compuestos químicos intermedios representan las diferentes fases o posiciones que toma la máquina en su trabajo. Se explica así como el catalizador no altera el equilibrio final de la reacción, como se halla inalterado al terminar ésta y el que actúe sobre masas muy superiores a la suya.

Desde éste punto de vista conviene dividir el estudio de la catálisis en dos partes. La primera parte comprende el estudio de la transformación de las distintas energías físicas en energía química junto con las ecuaciones y fórmulas que la rigen y la segunda parte abarca el estudio de los compuestos intermedios e inestables que facilitan dicha transformación.

El mecanismo del selenio variará según el estado físico en que se encuentre en el medio sulfúrico. Al calentar una mezcla de 20 c.c. de ácido Sulfúrico y 300 mg. de selenio se obtiene una solución amarilla y perfectamente transparente. Por consiguiente puede hallarse el selenio disociado, al estado coloidal, o formando un compuesto o mezcla de compuestos de dicho color.

Si se halla disociado actuará conforme los trabajos de Arrhenius y

Stieglitz lo han ya aclarado, (pág. 30 de ésta tesis). Auerbach dice que el color amarillo del ácido sulfúrico se debe al hecho de hallarse el selenio ionizado, ya que solo a temperaturas menores de 130°C. el selenio se encuentra disuelto impartiendo un color verde al sulfúrico.

Del selenio al estado coloidal.—Muchas son las sustancias que adquieren la propiedad de obrar catalíticamente por el solo hecho de pasar del sistema cristaloides al coloides. Los múltiples trabajos de Bredig y su escuela a este respecto y que son un magnífico aporte científico lo demuestran.

Del estudio del sistema coloidal y en especial de los coloides metálicos (23) no hay objeción alguna por la cual el selenio no pueda hallarse en el medio del ácido sulfúrico concentrado bajo la forma coloidal, más la comprobación de este aserto se dificulta ya que para ello se requieren la determinación de algunas constantes físico-químicas o verificar la presencia del fenómeno de Tyndall, de los movimientos brownianos, etc. Hay sin embargo en favor de esta hipótesis el hecho de la distinta precipitación del selenio de la mezcla sulfúrica conforme se diluye ésta con agua a diferentes temperaturas ya que la precipitación es en todo similar a la que presentan otros coloides por cambio de disolvente.

De los compuestos intermedios del selenio en la destrucción orgánica

Se ha comprobado que durante la destrucción la mayor parte del selenio elemental que se le adicionó el sulfúrico ha sido oxidado por este a ácido selenioso. El proceso de esta reacción es desconocido pero seguramente se forma en primer término uno de los ácidos mencionados en la página 32 de esta tesis, el que se desdobra en ácido selenioso y un ácido sulfurado cuyo grado de oxidación es menor que el del sulfúrico. Si en ausencia de materia orgánica se añade selenio elemental, anhídrido selenioso o ácido selénico al ácido sulfúrico y se calienta el ácido selenioso es la única forma estable. La transformación del selenio en ácido selenioso ya tiene lugar a temperatura ambiente y en una atmósfera exenta de oxígeno, precaución necesaria pues este influye bastante en esta reacción. El telurio que se maneja de manera similar solo reacciona a temperaturas mayores de 200°C. El equilibrio $Se \rightleftharpoons SeO_3H_2$ varía con la temperatura, con la ausencia o presencia de materia orgánica y con la presencia de óxido mercúrico.

23.—La catálisis química, E. Vitoria págs. 249-257.

La materia orgánica reduce el ácido selenioso a selenio elemental pero como este es oxidado por el ácido sulfúrico con una velocidad de reacción mucho mayor siempre hay una predominancia de ácido selenioso el que actúa como catalizador acelerante en tanto que el selenio metálico actúa como catalizador inhibidor. Se ha podido comprobar que la velocidad de la destrucción de la materia orgánica no aumenta mientras existe solo uno de ellos por lo que se concluye que debe haber un equilibrio entre estas dos sustancias para que la destrucción puede ser catalizada. Este equilibrio varía con la proporción del hidrógeno y carbono que contiene la materia orgánica y va de 1.5% a 7.4 por ciento de selenio elemental a una temperatura de 228°C. El nitrógeno proteico reducido por los vapores sulfurosos a amoníaco, forma sulfato de amonio que actúa como el catalizador negativo más enérgico que se conoce para el selenio. Se explica así las diferencias halladas en el tiempo de destrucción de una misma masa de sustancias de diferente contenido en nitrógeno total. Si se agrega óxido mercúrico a esta mezcla catalizadora el selenio se oxida a ácido selenioso y este pasa después en su totalidad a ácido selénico, haya o no materia orgánica. (24).

BIBLIOGRAFIA.

- Association of Official Agricultural Chemists.—Official And Tentative Methods of the.
 Chemical Abstract.— 1938, 1939, 1940, 1941.
 Casares Gil.—Tratado de Análisis Químico.
 Falk M.—Catalytic Action. 1922.
 Fresenius R. —Traité d'Analyse Chimique Quantitative, Parte II.
 Gradwohl R.B.H. —Blood and Urine Chemistry.
 Gudiño Alicia.—Tesis, Modificación Lucio-Urbe al Método de Kjeldahl.
 Heinemen.—Milk.
 Leprince M. y Lecoq R.—Guide Pratique d'Analyses Alimentaires et d'Expertises Chimique usuelles. 1921.
 Lunge.— Technical Methods of Chemical Analysis, Tomo III.
 Sabatier P.— Reid.—Catalysis in Organic Chemistry.
- 24.—a) A. Sreenivasan y V. Sadasivan (C. A. 5317, 1939).
 b) Joroslav Milbauer (C.A. 500, 1939).

- Saz E.—Teoría y Práctica del Análisis Químico Míneral, Tomo II.
 Treadwell.—Hall.—Analytical Chemistry, Tomo II.
 Truchot P.—L'Ammoniaque, ses Nouveaux Procédés de Fabrication.
 Villavechia.—Química Analítica Aplicada.
 Victoria.—La Catálisis Química.
 W. Krebs.—Clinical Colorimetry with the Pulfrich Photometer.

BIBLIOTECA

Capítulo III.

Destilación del Amoníaco.

DESTILACION DEL AMONIACO.

Manipulaciones.—La mezcla sulfúrica en que fué totalmente destruída la materia orgánica y que se halla por consiguiente perfectamente clara se diluye a unos 250 c.c. con agua destilada. Se pasa esta dilución a un matraz de un litro de capacidad, se le agregan unas gotas de indicador, unos 5 grs. de piedra pómez no muy finamente molida, 5 c.c. de vaselina de petróleo y la cantidad de una lejía de sosa necesaria para alcalinizarla. Se ajustan los aparatos y en un vaso de precipitados se recibe el destilado en una solución ácida cuyo volumen y normalidad nos sean conocidos. Se calienta por espacio de una hora más o menos llevando a la ebullición y después de conectar los aparatos se quita el vaso de precipitados en el que se determina el exceso de acidez.

Dilución de la mezcla sulfúrica.—Por precaución siempre se deja enfriar ésta antes de añadir el agua, pero sin alcanzar la solidificación ya que entonces la disolución requiere más o menos dos horas en frío y alrededor de tres cuartos de hora en caliente. Cuando se emplea la mezcla catalizadora de Beet y Furzey al hacer la dilución precipita el selenio, que más tarde será arrastrado por el vapor de agua impidiendo apreciar el virre del indicador cuando se titula el exceso de acidez. Encontré que el tamaño y color de las partículas así precipitado variaba conforme se diluía la mezcla sulfúrica a distintas temperaturas. Tomando las convenientes precauciones para que la adición de agua que estaba a la temperatura ambiente no causara proyecciones al ser añadida al ácido sulfúrico caliente, diluí a temperaturas cada vez mayores. El vidrio pyrex soporta perfectamente estos cambios bruscos de la temperatura y no hay riesgo alguno en llevar a cabo esta operación. Pude así obtener una gama de colores que iba del rojo bermellón a un amarillo lechoso; por último si

se diluye casi a la temperatura que alcanza la mezcla sobre la parrilla (420°C más o menos) no se forma precipitado en absoluto. Este comportamiento del selenio conduce a pensar que actúa al estado coloidal ya que las precipitaciones anteriormente mencionadas son del todo similares a las floculaciones coloidales.

Recipiente.—Se pasa la dilución a un matraz de un litro de capacidad porque el matraz de Kjeldahl no es lo suficientemente grande para llevar ahí mismo a efecto la destilación.

Indicador.—Antes de alcalinizar conviene agregar un indicador que nos permita comprobar si la cantidad de sosa añadida ha sido la correcta. Deseché el uso de la fenolftaleína porque se decolora poco después de haber virado al rojo ya que aquí la alcalinidad es mayor a la correspondiente a un p. H. de 8. 3. (1) Usé el sulfonato sódico de alizarina a pesar de que forma una laca con el hidróxido de aluminio formado a expensas de la piedrapómez añadida (2).

Regulación de la ebullición.—Generalmente la ebullición tiene lugar con la formación de mucha espuma y proyecciones. Si algo de la solución llega a la bola de Kjeldahl es seguro que tenga que repetirse el análisis. Para que la ebullición sea tranquila se añade una substancia que facilite la formación de burbujas y de otra que disminuya la producción de espuma. Para lograr el primer objeto se añade una substancia en polvo y para lograr el segundo se añade una substancia que abate la tensión superficial del líquido.

Adición de una substancia en polvo.—Algunos autores recomiendan el uso del zinc en polvo, (3) pero como este tiene el inconveniente de producir en el medio alcalino hidrógeno nascente que reducirá los nitratos que impurifican la sosa a amoníaco falseando los resultados, (4) otros investigadores prefieren usar la piedra pómez.

Piedra pómez.—Es una substancia inerte frente los nitratos y carece de compuestos que contengan amoníaco. No debe usarse muy pul-

1.—Treadwell Hall, Tomo II, pág. 473.

2.—Treadwell Hall, Tomo I, pág. 137; Saz E., Tomo I; pág. 239.

3.—Journal de Pharmacie et de Chimie, Serie V, Tomo XV, Parte 2a. pág. 363. (1887).

4.—Fresenius R., Traité d'Analyse Chimique Quantitative, Parte II, pág. 1202.

verizada. Su pulverización es fácil pues es una substancia quebradiza. Además de las ventajas enumeradas anteriormente posee la de ser mucho más barata que el zinc. (\$ 0.40 el kilo). La piedra pómez es una roca volcánica que por su riqueza en cuarzo y feldespatos ortoclasa y escoriosa entre las rocas ácidas. (5).

Vaselina de petróleo.— Se usa como rectivo antiespumoso. Una prueba en blanco reveló que puede usarse sin desconfianza ya que no contiene amoníaco. Así pues no altera los valores. Su empleo es mucho más cómodo que el de la parafina sólida. (6)

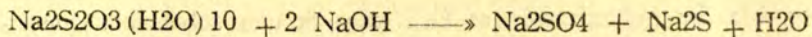
Solución de sosa.— Su adición a la solución sulfúrica si no es hecha cuidadosamente puede ocasionar la pérdida del amoníaco ya que el calor originado en la reacción aumenta la volatilización de este. Puede evitarse esto añadiendo una lejía de sosa de densidad de 1.35 y que se prepara disolviendo 320 grs. de sosa cáustica en 680 c.c. de agua la que debido a su densidad se va al fondo del matraz. (7) El amoníaco puesto en libertad no se pierde porque es retenido por la solución ácida sobrenadante. La cantidad de sosa que debe añadirse se determina previamente titulando 1 c.c. del ácido sulfúrico con la lejía de sosa. Supongamos que se gastaron 2.8 c.c. de esta solución de hidróxido de sodio, bastará poner 20 veces esta cantidad para alcalinizar la totalidad de la mezcla sulfúrica.

Adición de un sulfuro.— Es indispensable su uso si se emplea como catalizador ya un compuesto ya una mezcla conteniendo mercurio, pues este metal forma con las sales amónicas compuestos mercuríco-amónicos difícilmente atacables por la sosa con la consiguiente pérdida del amoníaco. Esto se evita precipitando el mercurio con sulfuro de potasio. Con el mismo propósito el tiosulfato y el hipofosfito de sodio han sido propuestos. El hipofosfito reduce al mercurio de la mercuriamina a metal precipitándolo. La adición de tiosulfato de sodio es muy recomendada pero en su uso yo no encontré que la finalidad buscada fuera satisfecha. Probablemente esta anomalía se debió a que las concentraciones de la sosa y del tiosulfato no eran las convenientes ya que teóricamente estos dos compuestos reaccionan de la manera siguiente:

5.—Le Conte J. Compend of Geology, pág. 201 y 202.

6.—Heineman, Milk; Journal de Pharmacie et de Chimie, Serie V, Tomo XV: Parte 2a. pág. 100.

7.—Cásares Gil.—Tratado de Análisis Químico pág. 160.



El uso del sulfuro de potasio fué satisfactorio. La cantidad que de esta substancia debe usarse es la comprendida en tres y cuatro veces más que la calculada para que todo el mercurio sea precipitado. Si el sulfuro de potasio o de sodio no se consiguen pueden obtenerse estas substancias por ebullición prolongada de una mezcla de flor de azufre y una solución hidroalcohólica de potasa o sosa.

Destilando antes y después de añadir sulfuro de potasio pude observar que la cantidad de mercuriamina formada es proporcional a la cantidad de mercurio usada en la destrucción de materia orgánica.

Ajuste del aparato.—Antes de ajustar el aparato se lava el cuello del matraz, primero para que la sosa que lo moja no ataque a los tapones de hule y segundo para que el polvo de piedra pómez que ahí se hubiera quedado no sea arrastrado por el vapor de agua. Cada vez que se efectúe una destilación deberá atenderse que el aparato esté bien ajustado en sus diferentes piezas para evitar pérdidas.

Piezas que constituyen el aparato.—Se calienta por medio de una parrilla eléctrica para lograr así una ebullición tranquila, propósito que no siempre se logra con el machero de gas. El recipiente que contiene la solución amoniacal y del que ya hablamos se sienta sobre la parrilla, se le adapta un tapón por el que pasa uno de los extremos de una bola Kjeldahl y se agita para que las dos capas que forman las soluciones ácida y alcalina se mezclen. El objeto de la bola de Kjeldahl es el de enfriar los vapores que destilan, disminuir la velocidad del fluido, sirve de refrigerante de reflujo, en resumen rectificar lo destilado. La bola de Kjeldahl se comunica con un refrigerante que deberá estar verticalmente dispuesto pues de otra manera no podría sumergir en la solución ácida contenida en un vaso de precipitados.

Refrigeración.—Usando el refrigerante de serpentín observé que casi siempre había pérdidas de amoníaco cosa que no sucedía si se trabajaba con refrigerantes de Liebig. Estas pérdidas son mucho mayores cuando se destilan productos de alto contenido amoniacal y tienen lugar cuando empieza la ebullición. Si a la solución ácida donde se recibe el destilado le agregamos el indicador frente al cual titularemos después se podrá observar como se efectúa esta pérdida de amoníaco. Como en

el vaso de precipitados no hay burbujas deducimos que todo el vapor de agua y el amoníaco se licuan, como no hay ascensión del líquido ácido dentro del tubo del refrigerante vemos que no hay variación de la presión dentro del aparato. El amoníaco sale pues al estado líquido y dada su menor densidad sube formando anillos similares a las volutas de humo de un cigarrillo, estratificándose en la superficie de donde se escapa al medio ambiente en donde puede reconorse fácilmente el amoníaco por su olor peculiar.

Conclusión.—La refrigeración en el método de Kjeldahl debe llevarse a cabo pues con refrigerantes de Liebig y en modo alguno en refrigerantes de serpentín.

BIBLIOGRAFIA.

- Casares Gil.—Tratado de Análisis Químico. Tomo II. 1927.
Fresenius R.—Traité d'Analyse Chimique Quantitative, Tarte II.
Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie V. Tomo XV. Parte 2da.
Le Conte J.—Comped of Geology.
Treadwell-Hall.—Analytical Chemistry. Tomo I y II.

Capítulo IV.

Dosificación del Amoníaco.

DOSIFICACION DEL AMONIACO.

G.G. Mordovskii y Rukhman en 1938 (1) y H. Schroderan y D. Seidel en 1940 proponen ventajosamente que se dosifique el amoniaco directamente de la mezcla sulfúrica y catalizadora.

Los primeros aconsejan que se lleve a cabo una neslerización y que se compare colorimétricamente con una solución tipo. Es evidente que este procedimiento queda restringido puesto que siempre hay errores personales en la lectura. Además, el selenio imparte un color amarillo al ácido sulfúrico. Queda pues desechada esta proposición.

Schoderan y D. Seidel (C.A. 2949, 1940) obtienen buenos resultados con el método del formol estudiado por Ronchese. Antes de opinar sobre este método hay que darlo a conocer.

Método de Ronchese.— (2) La mezcla sulfúrica después de la destrucción orgánica se deja enfriar, se diluye con 100 c.c. de agua destilada. Se neutraliza el ácido con lejía de hidróxido de sodio hasta que vire rojo a la fenofitaleina. Se decolora con la ayuda de una o dos gotas de ácido sulfúrico q.p. y se lleva después exactamente al rosa con solución décimo-normal de hidróxido de sodio. Añádanse 40 c.c. previamente neutralizados de solución acuosa de formalina al medio. El ácido fórmico en presencia de la sal amoniaca da nacimiento de hexametileno-tetramina o urotropina, y pone en libertad el ácido sulfúrico que es titulado volumétricamente con solución décimo-normal de hidróxido de sodio. Pero como lo demostró Ronchese se sabe que las sales amoniaca-

1.—G. E. Mordovskii y Rukhman (C. A. 2037, 1941).

2.—Guide Pratique d'Analises alimentaires. Leprince y Lecok, pág. 9 (1921).
Maestre Ibañez, Análisis de Alimentos pág. 316 (1935).

les actúan retardando el tinte rosa de la fenoltaleina. Al neutralizar por primera vez se añaden unas gotas de solución de hidróxido de sodio lo que ocasiona más tarde un ligero error. Para tener en cuenta este inconveniente se corrige el coeficiente del nitrógeno y en lugar de usar su equivalente hay que multiplicar por la cifra de 14.46, según la práctica lo ha demostrado.

Este método presenta a primera vista algunos inconvenientes que a continuación sujetamos a la crítica.

1.—La adición de la lejía de sosa al ácido sulfúrico es acompañada de gran desprendimiento de calor. En estas condiciones se alcanza el vire al rojo frente a la fenoltaleina, es decir una alcalinidad marcada. Debido a esta alcalinidad y a la alta temperatura que ha alcanzado la solución las pérdidas de amoníaco pueden ser de cuantía. Al hacer la adición de sosa conviene pues enfriar continuamente.

2.—El coeficiente propuesto por Ronchese no corrige en modo alguno el retardo de la fenoltaleina, es decir una alcalinidad marcada. De que este coeficiente variará con la concentración del amoníaco presente. La diferencia entre la cifra de 14.46 y la correspondiente al equivalente del nitrógeno media 0.46 o sea el 4%. Esta anomalía queda subsanada sin embargo usando un indicador apropiado.

3.—Las objeciones anteriores han tenido pronta resolución. Veamos la última. El método de Ronchese será aceptable siempre y cuando la formación de urotropina sea cuantitativa.

El método de preparación de la urotropina consignado en la pág. 350 de la Pharmacie Chimique de Lebeau y Courtois no aclara nada al respecto. Más del estudio de las propiedades de la hexametileno-tetramina el método de Ronchese no puede tener aplicación, al menos en las condiciones formuladas por los autores de los libros citados anteriormente ya que, "la urotropina es descompuesta por el ácido sulfúrico diluido; en caliente se desprenden vapores de formol y el amoníaco es retenido al estado de sulfato de amonio. Esta reacción es cuantitativa". (3)

Experiencias que confirman el aserto anterior.—Se preparó una solución de sulfato de amonio q.p. que contenía 1 mg. de N. por ~~100~~. Se tomaron de esta solución volúmenes proporcionales entre sí, (10, 20, 30, 50, 100, 150 c.c.) a los que se agregó 40 c.c. a cada uno de una solución

3.—Pharmacie Chimique. Lebeau et Courtois. Tomo II pág. 352.

acuosa de formalina al medio y neutra. Inmediatamente se tituló frente al monosulfato sódico de alizarina. Las cantidades de solución gastadas deberían de estar en relación con las cantidades de solución tipo de sulfato de amonio puestas en caso de que el método fuera correcto. La cantidad de solución de sosa gastada fué sin embargo senciblemente la misma para titular el ácido puesto en libertad por 150 c.c. de dicha solución que la cantidad de ácido liberado por 10 c.c. de la solución tipo de sulfato de amonio.

Resultado.—El método de Ronchase según las indicaciones dadas a conocer no deben seguirse pues los resultados obtenidos no solo no son satisfactorios sino desastrosos.

NOTA.—Una prueba en blanco destilando 50 c.c. de esta solución de sulfato de amonio permitió comprobar que efectivamente contenían 50 mg. de nitrógeno.

Como los métodos de estimación del amoníaco que proceden directamente de la mezcla sulfúrica no son aceptables, adoptamos el que se sigue corrientemente aunque se tenga que destilar el amoníaco, lo que no deja de ser bromoso y de prolongar el tiempo que se requiere para llevar a feliz término el método de Kjeldahl. Hablamos ya en el capítulo tercero de la destilación del amoníaco, toca ahora hablar de su cuanteo.

El amoníaco que destila se recibe en un volumen determinado de solución ácida décimo-normal de factor conocido. La cantidad de ácido varía con el contenido de nitrógeno de la substancia que se analiza, y siempre es mayor que la absolutamente necesaria. Se prefiere usar una solución de ácido sulfúrico a la de ácido clorhídrico pues el sulfato de amonio es menos volátil que el cloruro de amonio. El exceso de la solución ácida se determina volumétricamente por dos caminos.

1.—Añadiendo yodato y yoduro de potasio. El yodo así liberado se titula con una solución decimo-normal de tiosulfato de sodio frente a una solución de almidón como indicador. El método es excelente en cuanto a resultados se refiere por su gran exactitud pero desgraciadamente los reactivos son costosos. (4) Dumazert se sirve de este procedimiento para efectuar microanálisis en la orina y determina que el error usando una cantidad de orina ínfima no es mayor a 1%. (A.C. 1358, 1941)

2.—La titulación del exceso de ácido por una solución décimo-normal

4.—Fresenius R. *Traité d'Analyse Chimique Quantitative*, Parte II, pág. 1200.

mal de sosa es pues el método más convincente. Como indicador casi todos los autores que han efectuado experiencias últimamente usan una mezcla de rojo de metilo con azul de metileno. Dicen que el vire así lo grado es preciso y fácil de apreciar. Por último como solución ácida emplean una solución saturada de ácido bórico.

Por no satisfacerme el anaranjado de metilo que es el indicador comúnmente usado empleé el monosulfonato sódico de alizarina. Presenta este indicador la enorme ventaja de virar de una manera precisa, bastando una gota de la solución alcalina para obtener un cambio notable en la coloración. Con este indicador puede titularse por la noche con iluminación eléctrica, lo que no puede llevarse a cabo usando el anaranjado de metilo. Cuando se usa este indicador se titula del rojo al canela o amarillo y cuando se emplea el monosulfonato de alizarina se pasa del amarillo a un rojo más intenso que el proporcionado por el anaranjado de metilo, lo que es también sumamente ventajoso. Por estas razones decidí emplear como indicador la solución al 1% de monosulfonato sódico de alizarina. Sin embargo este indicador presenta en su comportamiento ciertas desventajas que conocidas tienen pronta resolución. Conviene recordar que este indicador es afectado en grado sumo por la concentración de la "sal" presente.

Desde 1909 Sorensen y más tarde Palitzch observaron que cuando una solución cuyo p. H. es el mismo y contiene distintas concentraciones de una sal no toma el indicador la misma coloración. (5) Prideaux (1917), hace un estudio comparativo del error producido por la adición de 0.5 gr. de cloruro de sodio en 100 c.c., usando fosfatos como soluciones tampones en varios indicadores de los que el monosulfonato sódico de alizarina es el que presenta mayor error y que es el de más 0.26 en cambio p. H.

Con objeto de disminuir esta causa de error no deberá ponerse un gran exceso de ácido en el vaso de precipitados donde ha de recibirse el amoníaco que destila. Para la titulación de esta solución ácida hay que tomar en cuenta al determinarle su factor frente a un peso conocido de carbonato disódico, el influjo que ejerce el ácido carbónico formado en la reacción y que en parte queda disuelto en la solución. Una vez que la neutralidad ha sido casi alcanzada se lleva a la ebullición expeliéndose así el ácido carbónico, se deja enfriar y se termina la titulación.

5.—Determination of Hydrogen Ions.—Clark.—Pág. 180.

Prueba en blanco.—Siempre hay que hacerla. Para ello se destruye una substancia carente de nitrógeno con la mezcla catalizadora en estudio. Se usa con este objeto sacarosa. La cantidad hallada de amoníaco se debe a las impurezas que puedan contener los reactivos químicos empleados durante el método y habrá que restarla a la cifra de amoníaco que arroje el análisis.

Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla adjunta.

BIBLIOGRAFIA.

Assotiation of Official Agricultural Chemists.—Official and tentative Methods of the.

Clark W. M.—Determination of Hydrogen Ions, pág. 179-194 (1928) Chemical Abstract. 1938, 1939, 1940, 1941.

Fresenius R.—Traité d'Analyse Chimique Quantitative, Parte II.

Ibañez, Maestre.—Análisis de Alimentos.

Krebs W.—Clinical Colorimeter with the Pulfrich Photometer.

Leprince y Lecoq.—Guide Pratique d'Analyses alimentaires (1921).

Lebeau et Courtois.—Pharmacie Chimique. Tomo II.

MEZCLA CATALIZADORA	Tiempo de Destrucción.	Tiempo en o/o	Harina. Nitrógeno Total en o/o	Carne Nitrogeno Total en o/o
(1) H ₂ SO ₄ 70 c.c.	330 mins.	100.00	1.14 % 1.24 „ 1.04 „ 1.58 „	7.72 % 7.02 „ 4.84 „ 5.44 „
(2) H ₂ SO ₄ 20 c.c. Na ₂ SO ₄ 10 grs.	82.5 mins.	24.75	1.69 % 1.69 „ 1.62 „ 1.60 „	2.58 % 5.93 „ 9.38 „ 9.26 „
(3) H ₂ SO ₄ 20 c.c. Na ₂ SO ₄ 10 grs. CuSO ₄ .75 grs.	29.5 mins.	7.95	1.67 % 1.68 „ 1.66 „ 1.69 „	9.48 % 9.44 „ 9.46 „ 9.46 „
(4) H ₂ SO ₄ 20 c.c. Na ₂ SO ₄ 10 grs. FeSO ₄ .50 grs.	75.0 mins.	22.5	1.60 % 1.61 „ 1.62 „ 1.61 „	9.42 % 9.40 „ 9.34 „ 9.42 „
(5) H ₂ SO ₄ 20 c.c. Na ₂ SO ₄ 10 grs. HgO .30 grs.	18.0 mins.	5.4	1.68 % 1.69 „ 1.68 „ 1.68 „	9.43 % 9.43 „ 9.43 „ 9.49 „
(6) H ₂ SO ₄ 20 c.c. Na ₂ SO ₄ 10 grs. CeO ₂ .30 grs.	35.0 mins.	10.6	1.68 % 1.66 „ 1.67 „ 1.68 „	9.46 % 9.44 „ 9.46 „ 9.48 „
(7) H ₂ SO ₄ 20 c.c. Na ₂ SO ₄ 10 grs. CeO ₂ .75 grs. HgO .30 grs.	12.0 mins.	3.63	1.67 % 1.67 „ 1.63 „ 1.68 „	9.48 % 9.48 „ 9.46 „ 9.47 „
(8) H ₂ SO ₄ 20 c.c. Se .30 c.c.	30.0 mins.	9.09	1.62 % 1.61 „ 1.62 „ 1.63 „	9.21 % 9.31 „ 9.23 „ 9.16 „
(9) H ₂ SO ₄ 20 c.c. Na ₂ SO ₄ 10 grs. Se .30 grs.	14.0 mins.	4.20	1.66 % 1.66 „ 1.65 „ 1.65 „	9.43 % 9.33 „ 9.36 „ 9.43 „
(10) H ₂ SO ₄ 20 c.c. HgSO ₃ 50 mgs.	66.5 mins.	19.95	1.70 % 1.71 „ 1.72 „ 1.71 „	9.49 % 9.50 „ 9.48 „ 9.49 „
(11) H ₂ SO ₄ 20 c.c. Na ₂ SO ₄ 10 grs. HgSeO ₃ 50 mgs.	22.5 mins.	6.75	1.71 % 1.72 „ 1.71 „ 1.72 „	9.48 % 9.48 „ 9.50 „ 9.49 „
(12) H ₂ SO ₄ 20 c.c. Na ₂ SO ₄ 10 grs. Se 75 mgs. HgO .30 grs.	8.45 mins.	2.54	1.71 % 1.72 „ 1.72 „ 1.72 „	9.50 % 9.49 „ 9.51 „ 9.50 „

Capítulo V.

Conclusiones.

CONCLUSIONES.

1.—El selenio constituye un excelente catalizador para la destrucción de la materia orgánica en el método de Kjeldahl. La adición de óxido de mercurio y de sulfato de sodio anhidro complementan la acción del selenio obteniéndose resultados inmejorables. z

2.—Las proporciones que de estas substancias conviene emplear son las siguientes:

Acido sulfúrico	20 c. c.
Selenio	75 mgs.
Oxido mercurico	300 mgs.
Sulfato de sodio	10 grs.

3.—Conforme su acción catalítica los catalizadores quedan ordenados de la siguiente manera:

Se, HgO, CeO₂, SO₄Cu, SO₄Fe, SO₄Na₂.

4.—La adición de 10 grs. de sulfato de sodio anhidro a cualquiera de las mezclas catalizadoras reduce el tiempo de la digestión de la materia orgánica más o menos a la mitad.

5.—La acción catalítica de estas substancias se retarda cuando se destruye materia orgánica en líquidos por requerirse la eliminación total del agua, antes de tenga lugar la destrucción propiamente dicha.

6.—Para efectuar la mineralización conviene disponer de una buena fuente calorífica.

7.—La dilución deberá hacerse antes de que solidifique la mezcla sulfúrica en todos los casos. Cuando se usa la mezcla citada en la segunda conclusión deberá hacerse la dilución sin dejar enfriar el ácido sulfúrico. (Para evitar posibles pérdidas por proyección del líquido se inclina el matraz de Kjeldahl).

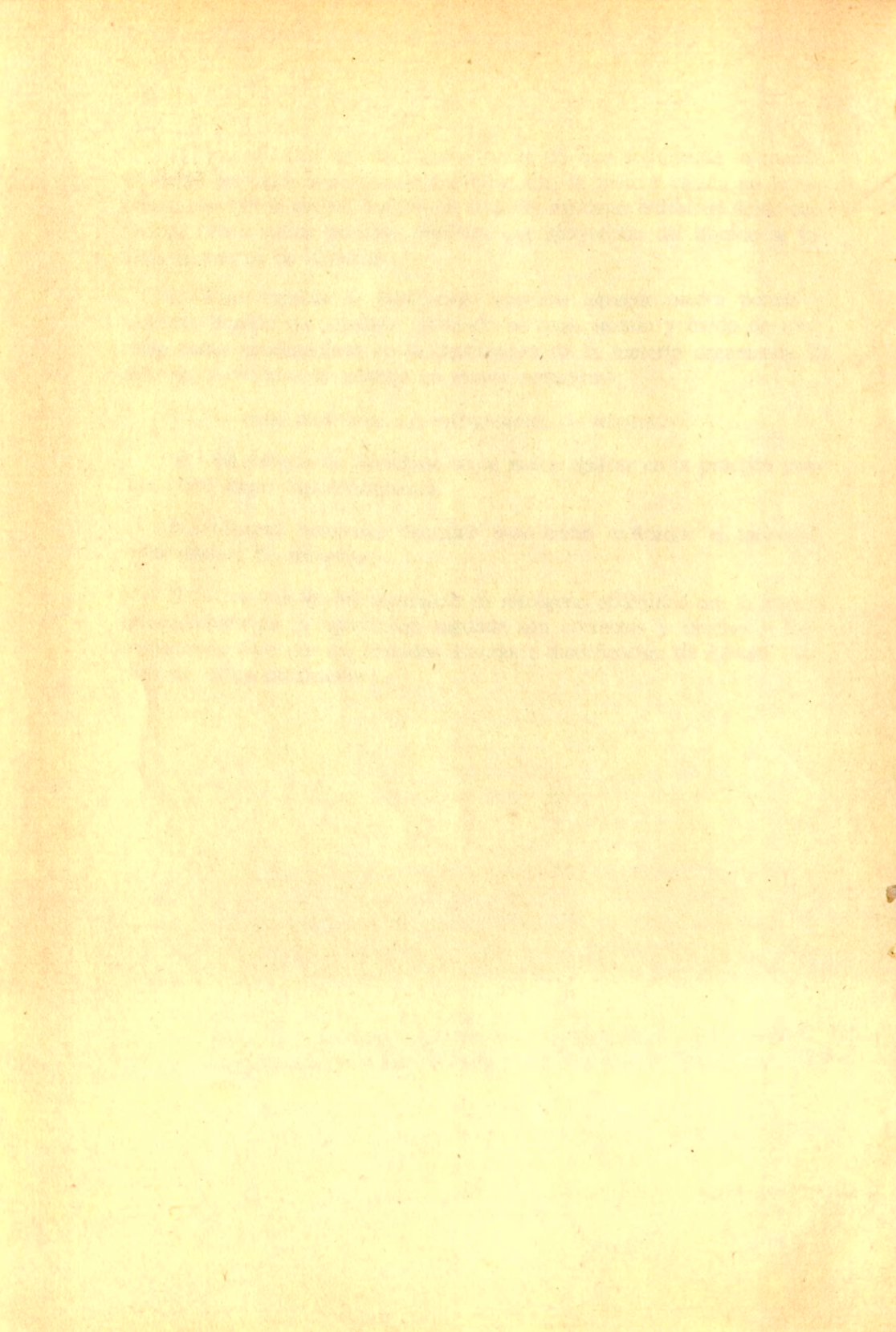
8.—Para regular la destilación conviene agregar piedra pómez y vaselina líquida de petróleo. (Cuando se usan selenio y óxido de mercurio como catalizadores en la destrucción de la materia organizada la adición de sulfuro de potasio en exceso necesaria).

9.—No debe destilarse con refrigerantes de serpentín.

10.—El método de Ronchese no se puede aplicar en la práctica pues solo tiene lugar hipotéticamente.

11.—Aporta bastantes ventajas usar como indicador el monosulfonato sódico de alizarina.

12.—Los valores del contenido en nitrógeno obtenidos con la mezcla recomendada en la conclusión segunda son correctos y exactos y ligeramente más altos que los hallados usando la modificación de Arnold (sulfato de cobre catalizador).



FECHA DE DEVOLUCION

El lector se obliga a devolver este libro antes del vencimiento de préstamo señalado por el último sello.



