
QUÍMICA.—*La acción del ácido sulfuroso sobre el ácido selenioso*
por el Dr. Juan Schulze.

Segun creencia jeneral, la reduccion del ácido selenioso a selenio por el ácido sulfuroso no se verifica sino en presencia del ácido clorhídrico. El célebre químico H. Rose parece ser el primero que ha formulado esa opinion, diciendo:

« El mejor precipitante del selenio, en caso que se halle disuelto al estado de ácido selenioso, es el ácido sulfuroso. Pero al ejecutar esa precipitacion se observa que el ácido sulfuroso no obra sobre una disolucion *pura* de ácido selenioso, ni aun al calentarla. La reduccion por el ácido sulfuroso comienza únicamente despues de agregar ácido clorhídrico».

En vista de esta afirmacion me pareció mui estraña la observacion hecha casualmente de que al mezclar dos disoluciones puramente acuosas de ácido selenioso i de sulfuroso, se teñian de rojo i que el licor se oscurecia mas i mas i hasta la opacidad, i que finalmente, se depositaba un copioso precipitado rojo de selenio reducido. No conseguí repetir este fenómeno con facilidad. La mezcla de las dos disoluciones quedó casi siempre sin alteracion, al ménos aparentemente. En algunos casos tomó un color mas o ménos amarillo, a veces un amarillo rojizo o rojo amarillento, sin que hubiese sido posible provocar la reaccion de una manera tan característica como fué observada en el primer caso.

Habiendo servido para todos esos esperimentos las mismas disoluciones, la causa de estas diferencias en la conducta de las mezclas no podia buscarse sino en las diferencias casuales de las cantidades en que se mezclaban los dos reactivos.

Para aclarar las condiciones bajo las cuales se efectúa la reduccion, era preciso emplear disoluciones de lei conocida i averiguar por una serie de esperimentos sencillos pero sistemáticos, en qué sentido influyen en la reaccion las cantidades relativas de ácido selenioso i sulfuroso.

La disolucion del primero contenia 0.040 gr. SeO_2 por cent. cub. (e. d. 1 gr. en 25 cent. cub.) i la del ácido sulfuroso 0.047 gr. SO_2 por cent. cub.

Mezclando estas dos disoluciones en proporciones distintas, se obtenian los resultados siguientes:

Disolucion de SO_2 cent. cub.	Disolucion de SeO_2 cent. cub.	CONDUCTA DE LAS MEZCLAS (observadas en un tubo de ensayes)
10	0.1	Sin alteracion
10	1	Sin alteracion
10	2	Indicios de coloracion amarilla. } al cabo de 24 ha. sin alteracion.
10	3	Indicios de coloracion amarilla; al cabo de 24 horas se observa fluorescencia verde proveniente de cantidades sumamente pequeñas de selenio en fina distribucion.
10	4	Coloracion amarilla débil; al cabo de 24 horas se observa en el fondo selenio que tambien cubre las paredes en forma de una película tenue i brillante.
10	5	Coloracion amarilla; al cabo de 30 minutos depósito de selenio en fina distribucion, atribuyendo al licor una fluorescencia verde; al cabo de 24 hs. fenómenos semejantes a los que se observan con la relacion 10 : 4, pero mas notables.
10	7	La mezcla toma un color rojo amarillento; al cabo de 24 horas se han depositado en las paredes partículas transparentes de un color rojo de sangre.
10	10	Sucesivamente i durante cortos intervalos la mezcla se tiñe de amarillo, amarillo rojizo, rojo amarillento, rojo de columbina, rojo de sangre, i al cabo de dos minutos se pone turbia i opaca, a las 24 hs. el licor ha vuelto a tomar un color rojo amarillento i ha depositado una gran cantidad de selenio. La disolucion filtrada da un lijero precipitado de selenio si se la calienta con ácido clorhídrico i ácido sulfuroso.
8	10	Coloracion roja oscura del licor; al cabo de 24 hs. como en 10 : 7.
4	10	Coloracion roja amarillenta del licor; al cabo de 24 hs. como en 10 : 7, pero un poco mas débil.
2	10	Indicics de coloracion amarilla; en seguida mas o ménos como en 10 : 3.
1	10	Al principio sin alteracion; al cabo de 24 hs. se observa un lijero enturbiamiento rojizo.

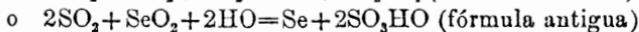
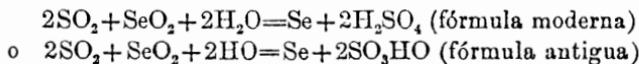
Estas observaciones confirman que el ácido sulfuroso es capaz de reducir el ácido selenioso aun en ausencia de ácido clorhídrico. Ademas nos enseñan que la verificación del proceso depende de las cantidades relativas de los ácidos, existiendo cierta relacion cantitativa entre ellos, bajo la cual la reduccion del selenio se efectúa en parte o totalmente por completo, mientras que toda desviacion a uno u otro lado impide la reaccion i la hace incompleta. Los fenómenos de coloracion que se observan en las disoluciones mistas hacen suponer sea muy probable que el selenio—tan insoluble por lo comun en el agua—pueda existir en un estado soluble, lo mismo que el hidróxido de fierro, el ácido silícico, el trisulfuro de arsenio i otros cuerpos que, aunque insolubles bajo circunstancias ordinarias, son capaces de entrar en disolucion puramente acuosa i a la vez coloidal.

Las disoluciones empleadas para los experimentos que se han descrito anteriormente, tenian casualmente una concentracion tal, que la reaccion se verificaba mas completamente cuando se mezclaban volúmenes iguales. Esa relacion volumétrica correspondia a la accion de

0.0470 partes (en peso) de SO_2 sobre 0.0400 partes (en peso) de SeO_2 ,
 ès decir a una relacion molecular de

$$0.735 : 0.361 \text{ o de } 2.04 : 1$$

La reduccion del ácido selenioso por el sulfuroso se efectúa por eso tambien en disoluciones puramente acuosas, si los dos cuerpos se encuentran en cantidades correspondientes a la relacion molecular de 2 : 1, e. d. si no hai ni mas ni ménos ácido sulfuroso que el que exige el ácido selenioso para ser reducido, pues el proceso de reduccion se espresa consabidamente por la ecuacion



Muchos otros experimentos con disoluciones de diversa concentracion dieron por resultado, que la reduccion es siempre completa, si los reactivos se emplean en las cantidades indicadas, reduciéndose poco o nada de selenio al apartarse de aquella proporcion. Ademas se observaba que fácilmente queda incompleta la reduccion, aunque se mezclen las disoluciones en volúmenes exactamente medidos como lo exige la relacion molecular de 2 : 1, en

caso que se efectúe esa mezcla paulatinamente, e. d. de tal modo que el uno de los dos reactivos predomine al principio por algun tiempo. Por fin resultaba que la concentracion de los licores influye mucho en la velocidad de la reaccion, de tal manera que los cambios de color arriba descritos se efectúan tanto mas lentamente cuanto mas diluidas las disoluciones.

RELACIONES TERMOQUÍMICAS

La reduccion del ácido selenioso por el ácido sulfuroso es un proceso químico acompañado de un sensible desprendimiento de calor. Al mezclar 10 cent. cub. de la otra (de la concentracion arriba indicada), subió la temperatura de 11.5 a 22 grados, mientras que 5 cent. cub. de una disolucion mas concentrada de ácido selenioso, que contenían 1 gr. de ácido selenioso, mezclados con la cantidad necesaria de ácido sulfuroso acuoso se calentaron de 14 a 28 grados (véase tambien el capítulo siguiente).

Tengo que limitarme a hacer notar el hecho de que se desprende calor, sin poder añadir valores verdaderamente calorimétricos. Por lo demas, los datos termoquímicos publicados hasta la fecha permiten muy bien calcular la cantidad de calor que se desprende durante el curso de la reduccion del ácido selenioso.

Por la descomposicion del cloruro de selenio correspondiente al bióxido, así como por la reduccion de una disolucion clorhídrica de ácido selenioso por el sulfhidrato de sodio, J. Thomsen ha calculado el calor de formacion del ácido selenioso en disolucion acuosa ($\text{Se}, \text{O}_2, \text{aq}$) en 56160 cal., i el calor de oxidacion del ácido sulfuroso disuelto ($\text{SO}_2, \text{aq}, \text{O}$) en 63630 cal. El efecto térmico de la reaccion



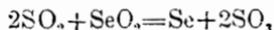
es por consiguiente

$$2(\text{SO}_2, \text{aq}, \text{O}) - (\text{Se}, \text{O}_2, \text{aq}) = +71100 \text{ cal.}$$

Corresponde con desprendimiento de calor tan considerable el hecho de que el proceso se efectúa inmediatamente i no necesita ninguna enerjia estraña para encaminarse.

Pero es para la reaccion eventual entre los compuestos *anhidros* que se calcula tambien un efecto positivo. Tomando en cuenta el calor negativo de disolucion del ácido selenioso anhidro en la cantidad de—918 cal, Thomsen calculó el calor de formacion del cuerpo anhidro (Se, O_2) en 57079 cal. i determinó el calor de oxi-

dacion del ácido sulfuroso anhidro (SO_2O) (en caso que sea líquido el ácido sulfúrico anhidro) en 32160 cal. Por medio de estas cifras calcúlase para la reaccion



son efecto de + 7241 cal. (que no dista de la verdad sino por el calor de evaporacion del ácido sulfúrico anhidro).

Sin embargo, el esperimento demuestra que el ácido selenioso anhidro no sufre reduccion alguna por el ácido sulfuroso anhidro, cualquiera que sea la temperatura. Aquel puede volatilizarse sin alteracion en una corriente del ácido sulfuroso, supuesto que esten bien secadas las sustancias. Una pequeñísima cantidad de humedad es suficiente para hacer aparecer un color rojo, que indica una reduccion del ácido selenioso. Es mui probable que la temperatura necesaria para la introduccion del proceso supere a la temperatura de disociacion del ácido sulfúrico anhidro.

DISOLUCIONES DE ACIDO SELENIOSO I ACIDO SULFUROSO GASEOSO.

Al reducirse el ácido selenioso disuelto por ácido sulfuroso gaseoso, introduciendo una corriente del último en el licor selenífero, el calor de reaccion es aun mas considerable que cuando se emplea tambien el ácido sulfuroso en estado disuelto. Supera aquel valor en la cantidad del calor de disolucion del ácido sulfuroso, e. d. en cerca de 27700 cal, i calcúlase—siendo ($\text{SO}_2\text{O, ag.}$)=71330 cal— a 86500 cal. Disoluciones concentradas de ácido selenioso pueden en efecto reducirse por ácido sulfuroso gaseoso mui fácilmente bajo considerable desprendimiento de calor, que se hace mui sensible, distribuyéndose en una cantidad relativamente pequeña de disolucion. Al tratar la disolucion de 2 gr. de ácido selenioso anhidro en 10 cent. cub. de agua por una corriente del gas reductivo, la temperatura subió de 14 a 96 grados, precipitándose al mismo tiempo el selenio. Una disolucion mas estendida de un gr. de ácido selenioso en 20 cent. cub. se calentó de 17 a 50 grados, tiñiéndose en cortos intervalos de amarillo, rojo amarillento, rojo de sangre i poniéndose turbia en seguida.

Al diluir el licor inmediatamente despues de enturbiarse, se puso claro i de color rojo oscuro, mientras que si se continuaba introduciendo el gas, se depositaba selenio negro i el líquido no volvía a aclararse al agregar mas agua. Aquellos cambios de coloracion se efectúan tanto mas lentamente cuanto mas estendidas las diso-

luciones del ácido selenioso. Un licor que contiene 1 gr. de ácido selenioso por 150 cent. cub. de agua no toma mas que una coloracion amarilla i no ya rojiza, i cantidades de mas de 200 cent. cub. de agua por 1 gr. de ácido selenioso al parecer paralizan la accion del gas reductivo. Pero los licores tan diluidos i cargados de ácido sulfuroso con el tiempo suelen depositar cortas cantidades de selenio, especialmente bajo el influjo de la luz solar. El elemento reducido se presenta bajo el aspecto de finas particulas suspendidas o de películas rojas, trasparentes i brillantes que cubren las paredes espuestas a la luz.

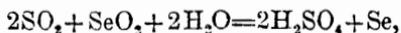
En contraposicion a las disoluciones frias las calientes se precipitan por el ácido sulfuroso aun cuando son mui estendidas. Los fenómenos de cambio de coloracion no se observan sino por intervalos mui cortos, presentándose mui pronto selenio insoluble.

Merece atencion el hecho de que el ácido sulfuroso gaseoso rara vez precipita completamente las disoluciones seleníferas, ya sean concentradas o estendidas.

SELENIO EN DISOLUCION COLOIDAL.

Conocemos una multitud de reacciones químicas que demuestran el fenómeno comun de que no resulta un precipitado insoluble sino una coloracion del licor en el caso que el último esté bastante diluido o sea pobre en sustancias disueltas, especialmente en sales inorgánicas i ácidos. Las esperiencias hechas hasta la fecha indican en tales casos, con bastante seguridad, que los cuerpos respectivos se encuentren de paso o subsistentemente en un estado soluble coloidal. Este es caracterizado por cierto desequilibrio o inestabilidad (tendencia de pasar al estado ordinario insoluble) i por la inaptitud para pasar por paredes porosas o por membranas vegetales o animales. Por eso no estaba mui léjos la conjetura de que las coloraciones que se presentan en la reduccion del ácido selenioso por el ácido sulfuroso en soluciones puramente acuosas, proviniesen de la existencia del selenio en tal estado soluble coloidal. Investigaciones mas especiales comprobaban esta idea, demostrando ademas que la parte del selenio reducido en forma de precipitado, conserva por algun tiempo su solubilidad en el agua.

Mezclando las disoluciones de ácido sulfuroso i de ácido selenioso exactamente en las proporciones indicadas por la ecuacion stóchiométrica.



los cambios de coloracion arriba mencionados se efectúan con suma prontitud, depositándose desde luego en el licor enturbiado un precipitado rojo oscuro de selenio i volviendo a aclararse la disolucion que queda con un rojo oscuro. Este precipitado es selenio *soluble en el agua* que se deposita siendo insuficiente la cantidad de agua para su disolucion, i por eso no se forman precipitados si se mezclan las disoluciones en estado bastante diluido. Al agregar agua el depósito se disuelve completamente formando un licor rojo oscuro.

La nueva modificacion del selenio, enteramente desconocida hasta la fecha, queda con su solubilidad por algun tiempo, pero vuelve paulatinamente al estado insoluble, cualesquiera que sean las circunstancias exteriores. La influencia aceleratriz de la luz sobre esa transformacion es mui sensible. El selenio así precipitado i conservado debajo del licor en la oscuridad queda soluble por mucho mas tiempo (a menudo hasta despues de 24 hs.) que él es puesto a la luz solar directa o reflejada.

Las disoluciones rojas demuestran igualmente diferencias en lo tocante a conservarse en la oscuridad o no. Espuestas a la luz solar directa o reflejada, depositan en sus paredes las películas rojas de selenio ya algunas veces mencionadas, que son tanto mas gruesas cuanto mas viva la luz, miéntras que en la oscuridad no se depositan sino cantidades mucho mas insignificantes i en finas particulasa distribuidas en el licor.

Las disoluciones rojas se sometieron a la diálisis, i era mui fácil obtener licores neutros que contenian selenio como único cuerpo disuelto. Son mui semejantes a las disoluciones coloidales del trisulfuro de antimonio. Por refraccion tienen tambien un color rojo, apareciendo pardo rojizo i opacos en la luz reflejada. La fluorescencia parece en efecto una propiedad comun a todas las disoluciones coloidales coloreadas.

Las disoluciones del selenio poseen gran poder de coloracion; las con 10000 p. de agua por 1 p. de selenio demuestran en un tubo de ensayes un color rojizo i la fluorescencia con toda claridad.

Si se hace secar los licores rojos a la temperatura ordinaria sobre ácido sulfúrico concentrado, resulta el selenio en forma de un barniz luciente, el cual producido sobre vidrio, deja pasar la

luz con color rojo. Al evaporarse las disoluciones en baño maría se forma la modificación gris de acero, tal como se precipita al tratar una disolución hirviendo de ácido selenioso por el ácido sulfuroso en presencia de ácido clorhídrico.

Las disoluciones seleníferas puras permiten ser calentadas hasta la ebullición sin sufrir alteración, pero al agregarles sales o ácidos se descomponen transformándose el selenio soluble en la modificación insoluble. Esa conducta corresponde del todo a su carácter coloidal.

El selenio es el primer elemento obtenido hasta la fecha en estado coloidal soluble. No hai que dudar que pronto se logrará obtener tambien otros elementos en tal estado. A pesar de observaciones contrarias querria yo sostener la opinion de que el azufre obtenido por la acción del ácido sulfuroso sobre el hidrógeno sulfurado se encuentra en estado coloidal soluble. A mas de eso hai indicación para que hasta el platino pueda resistir en tal estado extraño; sucede amenudo que al lavar el negro de platino precipitado por el formiato de sodio i al querer quitar todas las sustancias solubles, el platino principie a pasar por el filtro, formando con el agua de lavado un licor negro del cual no se deposita el metal ni siquiera despues de largo tiempo. Eso seria el mismo método para la transformación de una sustancia insoluble al estado soluble coloidal empleado por el señor Spring para la preparación de la solución coloidal del sulfuro de cobre.

Fenómenos análogos a los descritos pueden observarse con frecuencia i merecen mas atención de la que se les ha dado hasta ahora. Valen la pena de estudiarse bajo el punto de vista de que desempeñen en ellos algun papel las modificaciones coloidales de los cuerpos. Observé aquel mismo fenómeno lavando tungsteno metálico obtenido por la reducción del ácido tungstivo anhidro por cianuro de potasa en fusión; resultó al fin un licor negro, homogéneo debajo del microscopio, el cual evaporado sobre ácido sulfúrico concentrado daba un barniz luciente, i mezclado con cloruro de sodio en disolución un precipitado de tungsteno pulverulento.

ACCION DEL ÁCIDO SULFUROSO SOBRE EL SELENOSO AL APARTARSE DE LA PROPORCION MOLECULAR DE 2 : 1.

Por interesante que sea el hecho de que los dos ácidos obran el uno sobre el otro tambien en solución puramente acuosa, con tal que se les emplee en la proporción molecular de 2 : 1, los experimentos mencionados no bastan para aclarar la causa de este fenó-

meno que carece de toda analogía. Dejaré de dar cuenta de las muchas tentativas hechas para resolver la cuestion i me limitaré a mencionar aquellas que condujeron al fin a la aclaracion de esa conducta estraña.

Tuvieron por objeto averiguar la proporcion cuantitativa con que se efectúa la reaccion si se mezclan los reactivos en relaciones diferentes, para la cual las coloraciones dan una idea pero no una medida positiva. Parecia tratarse de determinar si fuera posible por la vía volumétrica—el ácido sulfuroso no consumido al lado del ácido selenioso.

El permanganato de potasio no sirve para este objeto por oxidar tambien el ácido selenioso, pero sí el yodo en presencia de un exceso del hidrocbonato de sodio. Al tratar entónces de titular una de las mezclas con el yodo, despues de agregarles hidrocbonato de sodio i algo de almidon disuelto, resultó que se presentó mui pronto el color azul, el cual volvió a desaparecer al continuar la titulacion, hasta trasformase el azul en violeta con reflejo parduzco i producirse por fin una empañadura rojiza. En conformidad a la suposicion, la disolucion titulada no se distinguió de una simple mezcla de los dos ácidos sino por la presencia de un poco de selenio libre, pero cuya cantidad era demasiado insignificante para poder ilustrar aquel fenómeno perturbador. Esto conducia a la idea de que tambien en las mezclas inalteradas se verificaba una reaccion aunque en otro sentido que en él de una simple reduccion i a que ellas contuviesen cierto compuesto desconocido hasta ahora.

Para examinar la verdad de esta idea se mezcló una disolucion de ácido selenioso con un exceso de una disolucion de ácido sulfuroso, i en seguida se hizo pasar por el licor una corriente de ácido carbónico hasta desaparecer por completo el olor picante del ácido sulfuroso. Titulando entónces la disolucion por el yodo en presencia del almidon, se pudieron observar otra vez aquellas mismas coloraciones. Al existir en la disolucion el ácido sulfuroso i el selenioso en estado libre, despues de espulsar el primero debia quedar una disolucion pura de ácido selenioso que tomara la coloracion puramente azul i subsistente del yoduro de almidon al añadir una sola gota de la disolucion de yodo.

Los dos ácidos entran en efecto tambien en reaccion química, si se mezclan sus disoluciones en otra relacion que la correspondiente a la proporcion molecular de 2 : 1. Descendiendo a los pormenores del asunto, resultó que en las mezclas inalteradas al parecer se forman dos ácidos nuevos, que contienen azufre i sele-

nio a la vez, i que el uno toma orijen al emplear el ácido sulfuroso en exceso i el otro con un exceso de ácido selenioso.

Cuan distintos deben ser los dos productos, siguese ya del hecho de que las mezclas en las cuales predomina el ácido sulfuroso dejen calentarse hasta la ebullicion sin sufrir descomposicion, mientras que si excede el ácido selenioso, se precipita selenio en la forma insoluble. Pero es comun a ambos ácidos la conducta para con el ácido clorhídrico, descomponiéndose por este reactivo con precipitacion de selenio. Será el objeto de investigaciones especiales el revelar el papel que desempeña el ácido clorhídrico en esta reaccion. Pero cualquiera que sea este papel, se presenta desde luego con mas claridad la necesidad de la presencia del ácido clorhídrico para la reduccion del selenio, pretendida por el señor Rose. No cabe duda alguna que es equívoca la opinion (espresada en algunos tratados de química), de que se forme al principio el cloruro del ácido selenioso que se descomponga por el ácido sulfuroso volviendo a formarse ácido clorhídrico.

a. EL ÁCIDO FORMADO CON UN EXCESO DE ACIDO SULFUROSO.

La preparacion de este ácido no exige que se espulse el ácido sulfuroso, quedado en libertad por ácido carbónico, sirviendo para el mismo objeto una corriente de aire, es mui cómodo poder aspirarla por el licor mediante un aspirador de agua.

La disolucion obtenida de tal modo es estable en la oscuridad pero espuesta a la luz sufre una descomposicion lenta pero incansante con precipitacion de selenio i desprendimiento de ácido sulfuroso. Evaporándola en el baño maría se deposita selenio gris de acero en la superficie i en los bordes del licor, pero la descomposicion no se concluye sino al evaporarse la última gota. Un poco de ácido clorhídrico no altera la disolucion, pero sí al calentarla o al agregarlo en cantidades mas considerables. El ácido sulfúrico no descompone sino el licor caliente i no demasiado estendido. No deja neutralizarse por la potasa sin que se destruya cierta parte del ácido; al añadirle la potasa en considerable exceso se produce instantaneamente un notable depósito de selenio. Con mas facilidad aun se descompone el ácido si se trata de neutralizarlo por el agua de barita. Prodúcese en el momento un precipitado que contiene a mas de sulfato de barita todo el selenio en estado elemental. En cambio puede neutralizarse el licor por amoniaco sin sufrir descomposicion. El cloruro de bario mezclado con el licor

produce sulfato de bario cuya cantidad parece demasiado considerable para que pueda provenir de las cortas cantidades de ácido sulfúrico que se encuentra casi siempre en el ácido sulfuroso acuoso, por cuidadosamente que se prepare.

No era difícil afirmar la muy probable suposición de que la formación del ácido sea acompañada por la simultánea de ácido sulfúrico. Es el caso que se forma un precipitado de sulfato de bario luego que se mezcla con disolución de ácido selenioso una de ácido sulfuroso tratada de antemano por cloruro de bario i aclarada por filtración. Era imposible averiguar la constitución del ácido, determinando la cantidad de ácido selenioso tomada para el experimento, la de sulfato de bario, i la de ácido sulfuroso que queda libre si se descompone por ácido clorhídrico el líquido; resultaron cifras que carecían de constancia, por mucho que se variaron los métodos empleados para llevar a cabo los experimentos cantitativos. Pero eran suficientes para comprobar que por cada molécula de ácido selenioso toma origen una molécula de ácido sulfúrico, pues por cada 0.24 gr. de ácido selenioso anhidro dos determinaciones dieron

$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } 0.6016 \\ \text{II. } 0.5840 \end{array} \right\} \text{ gr. de sulfato de bario}$$

lo que corresponde a una proporción molecular entre el ácido selenioso i el sulfato de bario de

$$\begin{array}{l} \text{I. } 2.25 : 2.58 \\ \text{II. } 2.25 : 2.21. \end{array}$$

No se logró el preparar sales cristalizables i hasta sólidas del ácido por descomponerse completamente los licores neutralizados por potasa, soda o amoníaco, aunque se les evapore a la temperatura ordinaria. Sin embargo, se logró por fin obtener la disolución de la sal de barita libre de todas las otras sustancias, neutralizando el ácido por el carbonato de bario. Este carbonato, recién precipitado i bien lavado, neutraliza el ácido sin descomponerle mas que en una muy pequeña proporción, quita al mismo tiempo el ácido sulfúrico que toma origen en la reacción. Al filtrar queda

sulfato de bario mezclado con el exceso inevitable de carbonato, teñido de rojizo por una corta cantidad de selenio, i resulta un licor neutro, de color débil amarillento, que no contiene otra sustancia que la sal de bario del nuevo ácido.

Calentado este licor, se descompone paulatinamente, dando un depósito de sulfato de bario, enrojecido por selenio, que queda libre en el mismo proceso. Evaporado en el baño maria o sobre ácido sulfúrico concentrado se descompone por completo la sal de bario en sulfato de bario, ácido sulfuroso i selenio, i el residuo obtenido de tal modo queda libre de ácido selenioso. Su conducta para con el ácido clorhídrico, la potasa i el agua de barita es la misma que la del ácido libre. El agua de bromo mezclada con la disolucion en caliente da igualmente un precipitado de sulfato de bario, i si se agrega cloruro de bario al filtrado previamente calentado con ácido clorhídrico para reducir el ácido selénico formado, se produce otro precipitado de sulfato de bario mientras que en el licor queda ácido selenioso. Si se trata de aprovechar estas descomposiciones para averiguar la constitucion cuantitativa de la sal, i con ésta la del ácido, siempre resultan cifras mui poco constantes, lo que sin duda tiene por causa el que bajo las condiciones reinantes parece imposible obtener en estado bastante puro los precipitados de bario.

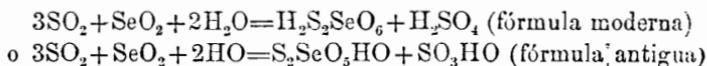
Por fin se logró el análisis de la sal de bario descomponiéndola por una disolucion amoniacal del cloruro de plata. Resulta un precipitado blanco parduzco, que se pone negro si se calienta el licor. El precipitado contiene entónces todo el bario en forma de sulfato i todo el selenio en estado de seleniuro de plata, de manera que en el liquido filtrado no se encuentra bario ni selenio, pero sí ácido sulfúrico.

El peso de la mezcla de precipitados producidos por la disolucion de plata en caliente, se determinó en un filtro pesado; el liquido filtrado se evaporó para quitar el amoniaco, i despues de filtrado el cloruro de plata depositado, se precipitó por cloruro de bario el ácido sulfúrico pasado en disolucion. La mezcla pesada de sulfato de bario i de seleniuro de plata se atacó por ácido nítrico, quedando el primero que se pesó; la plata disuelta se precipitó i pasó al estado de cloruro, lo que permite una comprobacion de la determinacion del selenio, habiéndose obtenido ántes la cantidad del seleniuro de plata por diferencia.

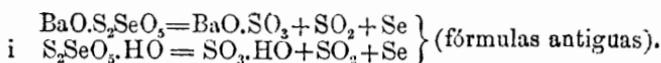
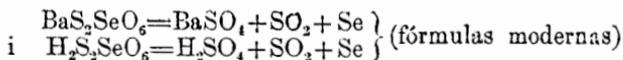
De tal modo resultaron en el análisis de 50 cent. cub. de la disolucion de la sal de bario:

		Relacion molecular.	
I.	$BaSO_4 + Ag_2Se$	= 0.3330	gr.
	$BaSO_4$	= 0.1380	» 5.92
<hr/>			
	Ag_2Se	= 0.1950	gr.
	Se	= 0.0524	» 6.60
	En el líquido filtrado $BaSO_4$	= 0.1556	» 6.63
II.	$BaSO_4 + Ag_2Se$	= 0.3330	»
	$BaSO_4$	= 0.1295	» 5.60
<hr/>			
	Ag_2Se	= 0.2035	gr.
	Se	= 0.0545	» 6.86
	En el líquido filtrado $BaSO_4$	= 0.1536	» 6.55

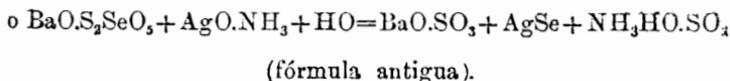
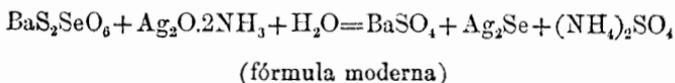
Estas cifras indican con exactitud suficiente que la sal contiene por 1 átomo de bario 2 átomos de azufre i 1 átomo de selenio. Comprobado ya ántes que en la formacion del ácido resulta una molécula de ácido sulfúrico por cada molécula de ácido selenioso entrado en la reaccion, se deriva para este proceso la fórmula



Expresando por la fórmula $H_2S_2SeO_6$ (o S_2SeO_5HO) la constitucion empírica del ácido corresponde del todo a la descomposicion de la sal de bario en selenio, ácido selenioso i sulfato de bario, i a la del ácido libre con precipitacion de selenio i desprendimiento de ácido sulfuroso, como se verifica p. ej. bajo el influjo del ácido clorhídrico. Los dos procedimientos se pueden espesar por las ecuaciones análogas:

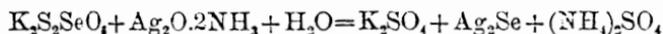


La descomposicion de la sal de bario por la disolucion amoniacal de plata se verifica como lo indican las ecuaciones:



Reaccionando por eso el ácido selenioso sobre un exceso de ácido sulfuroso en disolucion acuosa, resulta un compuesto de un carácter análogo al del ácido tritiónico ($H_2S_3O_6$). Puede derivirse de él sustituyendo 1 átomo de azufre por 1 átomo de selenio. Este ácido, desconocido hasta la fecha en estado libre, es el mismo cuya sal de potasio obtuvo i descubrió el señor Rathke (*Journal fur praktische Chemie* 95. 1) diciendo en caliente una disolucion neutra de sulfito de potasio con selenio.

La disolucion de esta sal ($K_2S_2SeO_6$) que cristaliza en pequeños cristales de poca solubilidad, no se descompone inmediatamente al agregarla un ácido, sino cuando se la calienta se deposita selenio i se desprende ácido sulfuroso. Esa particularidad corresponde a mis observaciones hechas con el ácido libre i a la sal de bario i significa—lo que merece especial atencion—que la descomposicion característica del ácido selenio—tritiónico se debe únicamente a la accion del ácido clorhídrico (o de otras sustancias) sobre el ácido libre. La sal de potasio no da precipitado con el cloruro de bario, i por la disolucion amoniacal de la plata sufre descomposicion en el mismo sentido que la sal de bario, e. d. como lo indica la fórmula:

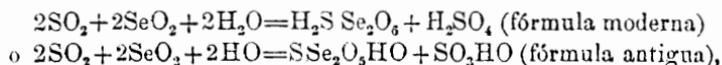


b. EL ACIDO FORMADO CON UN EXCESO DE ACIDO SELENIOSO.

Al tratar el ácido sulfuroso con un exceso de ácido selenioso, desaparece desde luego su olor característico, formándose otro ácido complejo distinto del arriba descrito. Es en general ménos estable. Se descompone mui pronto si se calienta su disolucion hasta la ebullicion. Espuesta a la luz sufre poco a poco descomposicion, la que no puede evitarse del todo si se la conserva en la oscuridad. Los ácidos i bases fuertes la descomponen con facilidad, pero se deja neutralizar por el carbonato de bario sin sufrir alteracion esencial. Sin embargo la preparacion de una disolucion pura de la sal barítica presenta mas dificultades que en el caso anterior, siendo imposible quitar por el carbonato de bario todo el ácido selenioso empleado en exceso. La disolucion de la sal de bario sufre tambien una descomposicion lenta en la oscuridad, i al calentarla hasta la ebullicion o al evaporarla se precipita sulfato de bario junto con el selenio. Si se la trata por ácido clorhídrico resulta el mismo precipitado, i el líquido filtrado da selenio si se le agrega ácido sulfuroso. La disolucion amoniacal de plata produce tambien

en esta disolucion un precipitado negro que contiene sulfato de bario i seleniuro de plata. El líquido filtrado, mezclado con cloruro de bario, da otro precipitado mas, que es de color blanco i que se disuelve bajo desprendimiento de cloruro si se le hace hervir con ácido clorhídrico; tratado el licor por ácido sulfuroso se reduce selenio. Al filtrado pasó por eso ácido selénico, mientras que en la reaccion análoga del otro ácido complejo se formó ácido sulfúrico.

Todos los análisis hechos hasta ahora por medio de estas reacciones, dieron resultados poco constantes. Sin embargo, las observaciones cualitativas ya indican que este segundo ácido es tambien ácido selenio-tritiónico, pero que contiene 2 átomos de selenio por 1 átomo de azufre. Su formacion se efectuaría segun la ecuacion:



i la descomposicion de la sal barítica por la disolucion amoniacal de plata como lo indica la fórmula:

