

Tesis de Posgrado

Investigación y determinación cuantitativa de cobre (presente en pequeñas concentraciones) por medio de beta-nitroso-alfa-naftol

Lunghi, Aldo Luis

1947

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Lunghi, Aldo Luis. (1947). Investigación y determinación cuantitativa de cobre (presente en pequeñas concentraciones) por medio de beta-nitroso-alfa-naftol. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0484_Lunghi.pdf

Cita tipo Chicago:

Lunghi, Aldo Luis. "Investigación y determinación cuantitativa de cobre (presente en pequeñas concentraciones) por medio de beta-nitroso-alfa-naftol". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0484_Lunghi.pdf

FCFN-BA.

INVESTIGACION Y DETERMINACION CUANTITATIVA DE COBRE

(PRESENTE EN PEQUEÑAS CONCENTRACIONES)

POR MEDIO DE

β -NITROSC- α -NAFTOL.

TESIS.

Tesis 484

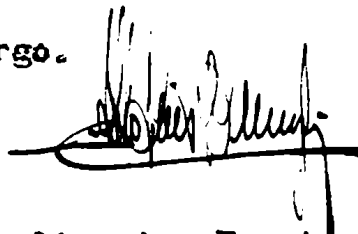
ALDO LUIS LENGHI

BUENOS AIRES

Es el presente, un trabajo de tesis con el cual se pretende optar al título de Doctor en Química. Llenar este requisito reglamentario constituye la esencia de sus modestas aspiraciones. Si, además, lograra constituir un aporte, por pequeñísimo que fuera, al desarrollo del conocimiento científico en la rama de la Química, o si llegara a encontrar alguna aplicación en las prácticas analíticas rutinarias, sus pretensiones se habrán visto más que colmadas.

Fué realizado en el Laboratorio Central de la Dirección General de Oficinas Químicas Nacionales, excepción hecha de las mediciones fotométricas, que se efectuaron en la Facultad de Ciencias Médicas, Instituto de Fisiología, Cátedra de Química Biológica, II curso.

Quede expresa constancia de agradecimiento al señor Director General de Oficinas Químicas Nacionales, Dr. Anselmo Isidoro Menéndez por haber autorizado la realización de estos ensayos; al Dr. Walter Jung por las gentiles indicaciones recibidas en el transcurso de los mismos y al Dr. Agustín D. Narenzi por haber facilitado el fotómetro de Pulfrich-Zeiss existente en la Cátedra a su cargo.



Presentado en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Buenos Aires.

Mayo, 1947.

A mis padres.

I.- PARTE TEORICA

a) Introducción.

Se estudia en el presente trabajo la aplicación del β -nitroso- α -naftol en la investigación analítica, cuali y cuantitativa del cobre.

Este elemento se encuentra invariablemente en los tejidos animales y vegetales. En los últimos veinte años ha adquirido una respetable importancia respecto a la función fisiológica que le estaría reservada, especialmente en los animales.

Fue observado por E.B.Hart, H.Steinbock, J.Waddel y C.A.Elvehjem (1928)(29) que animales anémicos (ratas) como consecuencia de una dieta exclusivamente láctea e que estaban sometidos, se recuperaban aumentando el contenido de hemoglobina de su sangre, cuando se adicionaba a la leche sales de cobre. Se ha observado también que la recuperación de niños anémicos es más rápida cuando se les suministra hierro y cobre conjuntamente que cuando se les administra hierro solamente, y que muchos animales nacen con un contenido extra de cobre almacenado en sus hígados.(36)

A.Levin Nielsen (1944)(42) determinó el contenido de cobre en el suero de sangre de personas en estado normal de salud, con los resultados siguientes: hombre $110 \pm 12\%$; mujer $125 \pm 16\%$, observando en éste caso que en estado de gravidez aumenta la concentración del cobre a partir de los tres meses, llegando hacia los nueve meses hasta $269 \pm 48\%$.

La función fisiológica del cobre ha sido interpretada como catalizadora del hierro en la formación de la hemoglobina. Constituye por lo tanto un elemento oligosinérgico de los seres animales y su presencia en la alimentación es de importancia para la conservación de la salud y el normal desarrollo de los mismos.

En los animales se le encuentra concentrado en el hígado y en la sangre; en los vegetales el contenido está en relación directa con la concentración de las sales de cobre en el suelo. C.W. Lindow, C.A. Elvehjem y W.H. Peterson (1929)(44) encontraron los siguientes valores para el contenido de cobre en diversos alimentos:

Vegetales verdes	1,2 mg/Kg
Raíces y tubérculos	1,4 -"
Frutas frescas	1,6 -"
Nueces frescas	11,6 -"
Hígados de terneras	42,1 -"
Ostras	50,7 -"
Carnes	1,6 -"

W.B. Adam (1944)(31) encontró por su parte en guisantes enteros 1,7 a 5,7 mg/Kg. estando comprendida la mayor parte de las determinaciones entre 2,7 y 3,2 mg/Kg.

Por otra parte V. Bonoldi y R. F. G. Manssena Ribeiro (1944)(3) indican que la oxidación del ácido ascórbico es catalizada por soluciones cúpricas aun en concentraciones de 1 mg/l y en la

obra de J.W.Mellor (1937)(67) se hallan referencias abundantes respecto al ataque y disolución de cobre por diversos aceites animales y vegetales. Estos dos hechos y la circunstancia de que el agua para consumo suele someterse a un tratamiento con sulfatocúprico para evitar el crecimiento y desarrollo de algas, pueden ser de importancia en la conservación del contenido vitamínico de algunos alimentos envasados.

Es conocida además la práctica de los viñateros de sulfatar (con soluciones de sulfato cúprico) las vides a fin de protegerlas de la peronospera y otros parásitos micro y macroscópicos. En los vinos ha sido comprobada la presencia de cobre y podría ser de interés conocer cuanto de este cobre es debido a la absorción de sales cúpricas del suelo y cuanto al cobre proveniente de la sulfatación aludida.

En cuanto a la toxicidad de las sales de cobre en pequeñas concentraciones, puede mencionarse que C.J.Clemenson y B.Norbert (1945)(14) expresan que un conejo puede tolerar 2 mg. de cobre, en forma de sales cúpricas, observándose una acumulación del mencionado elemento en el hígado y glóbulos rojos.

b) Los reactivos orgánicos en la investigación y determinación cuantitativa del cobre.

El empleo de reactivos orgánicos en la investigación de cobre ha logrado un amplio desarrollo. La bibliografía al respecto es abundante y los métodos aplicados varían considerablemente, con la aplicación de las más diversas técnicas, desarrolladas en escala macro, semi-micro y microscópica. Puede así mencionarse, a manera de ejemplos: técnicas basadas en la observación de precipitados coloreados (como el precipitado amarillo verdoso producido al tratar una solución neutra conteniendo cobre, con una solución saturada de picrato amónico); en la observación de soluciones coloreadas (como la rojiza-violeta que se obtiene tratando una solución cúprica con solución acética de acetato sódico, solución alcohólica de dimetilglioxima y solución saturada de periodato potásico) en la observación de cristales característicos (mezclando sobre un portaobjetos una gota de la solución e investigar con una gota de clorhidrato de anilina saturada de sulfocianuro amónico, si hay cobre aparecen cristales largos y angostos); por reacciones por gotas, sobre papel de filtro (como ser tratando 1 gota de solución neutra, sobre una tira de papel de filtro, expuesta a los vapores de moníaco concentrado, con una gota de solución alcohólica de ácido rubeánico, la presencia de cobre se revela por la aparición de una coloración negra), etc. (47)

En lo referente a la determinación cuantitativa de este elemento, los reactivos orgánicos se emplean de diversas maneras. Así, por ejemplo, se los utiliza para la precipitación y separación del cobre y su determinación, previa calcinación como óxido cúprico (tratando una solución cúprica con sales amoniales y luego en caliente, con solución alcohólica de α -benzoinoxima, digiriendo la mezcla, filtrando, lavando con agua amoniacal, calcinando, enfriando y pesando el óxido cúprico formado). O para la precipitación del cobre y su determinación gravimétrica en forma de compuesto organometálico (tratando una solución cúprica, neutra, calentada a 70-80°C, con tertrato sódico y solución de 8-hidroxiquinoleína en ácido acético, filtrando, lavando, secando y pesando el precipitado obtenido). Y también, en una escala más amplia, aprovechando las intensas coloraciones de las soluciones en agua u otros solventes adecuados, de los compuestos obtenidos, para la aplicación de métodos colorimétricos directos (tratando una solución cúprica con soluciones de salicilato de sodio, amoníaco concentrado, solución de sulfato de bencidina en ácido acético y solución de hidróxido potásico y comparando el color rojo obtenido, con el producido en soluciones standard, tratadas igualmente) o más modernamente para la aplicación de métodos fotométricos o electrofotométricos. (47)

Pasar una revista, por somera que fuera la misma, de todas estas técnicas analíticas, con indicación de las condiciones requeridas (concentraciones, medios, reactivos, interferencias, etc.) excedería los límites de este trabajo. Por otra parte, y afortunadamente, se cuenta con publicaciones que ofrecen un panorama de amplitud apreciable en el aspecto considerado. J.H. Yoe (1928) desarrolla en su obra dedicada a los métodos colorimétricos de análisis mineral, solo 7 procedimientos analíticos (65), algunos de los cuales emplean reactivos orgánicos; además se consiguen 60 citas bibliográficas. En la "Tabla de Reactivos para el Análisis Mineral" (63) de la Unión Internacional de Química (1938), se mencionan 55 reacciones de aplicación analítica en la investigación y determinación de cobre, utilizando 48 reactivos orgánicos, con múltiples indicaciones sobre la naturaleza de las técnicas empleadas, sensibilidades, etc., y no hallan consignadas un total de 121 referencias bibliográficas. En la obra de I. Mellan (1941) dedicada a los Reactivos Orgánicos en el Análisis Inorgánico (47) se desarrollan un total de 53 métodos (cualitativos 29, de los cuales 14 por reacciones por gotas; cuantitativos 24, de los que 14 son colorimétricos y 10 gravimétricos), se utilizan 26 reactivos orgánicos y se encuentran 135 referencias bibliográficas.

En base a estas dos últimas obras, principalmente, se ha confeccionado el cuadro siguiente, donde a título informativo se consignan únicamente los reactivos empleados, con indicación de la concentración límite de cobre, o el límite de identificación o ambos cuando ha sido posible.

Reactivo	Límite de identificación % de Cu.	Concentración límite	Ref. Bib.
Amarillo de anilina	0,04	1:2.500.000	63
Acetato de plomo (y nitrito potásico)	0,03	--	63
Anilinas (clorhidrato) (y sulfocianuro amónico)	1,0	--	47
β-aminonaftalida del ácido glicólico	0,01	1:10.000.000	63
Aminodimetilalanina (sulfato)	--	1:2.000.000	63
p-Aminofenol	0,2	1:3.200.000	7
Benzidina	0,2	1:500.000	47-63
	--	1:2.000.000	
α-Benzocinoxina	0,1	1:500.000	47-63
2-2'-biquinoleína-púrpura	--	1:100.000.000	11
Cianuro potásico	1,5	1:37.000	47
5-Cloro-salicilaldehído	---	1:500.000	25
1-2-Dicloro-antraquinón-6-sulfónico (ácido)	0,06	1:528.000	47-63
p-Dicetildiamino-bencilidena rodanina	0,3	1:10.000.000	47-63
Dicil-ditio-carbato sódico	--	1:100.000.000	47-63
Dimercaptotiofendiol	0,77	1:6.500.000	63
Diethylaminoantipirina	5,	1:1.000.000	63
Dimetilglicoxima	0,5	1:10.000.000	47-63
Dicarbaldio-tiourea	2,5	1:25.000.000	4
Difenil-tiocarbazona	0,03	1:1.000.000	47-63
Di-α-naftil-carbazona	0,02	--	69
Di-β-naftil-carbazona	0,0015	--	69
Di(o-nitrofenil) carbazona	0,05	--	69
Ditioneína (ác. rubefénico)	0,02	1:5.000.000	47-63

Reactivo	Límite de identificación de Cu.	Concentración límite	Ref. N.º.
Quinoleína	---	1:900.000	63
Salicílico (ácido)	10.	--	47
Sulfocianuro de amonio	0,065	--	63
Salicilaldoxime	5.	1:1.000.000	47-63
	0,5	1:100.000	
	--	1:2.000.000	
Sulfocianuro amónico mercurico	0,05	1:2.000.000	47-63
Sulfocianuro férrico (y tiocianato sódico)	0,012	1:2.500.000	63
	0,006	1:875.000.000	
Resorcina	0,01	1:1.000.000	63
o-Toluidina (y sulfocianuro amónico)	0,003	1:5.000.000	63
Tetrametil-p-aminodiazina	0,02	--	40
Tiocel (y peróxido de hidrógeno)	5.	--	63
Urobilina	0,1	--	47
Verde directo B	0,01	1:10.000.000	47-63
Etil-xantato-potásico	1.	1:5.000.000	47-63
Iscamil-xantato-potásico	0,4	1:5.000.000	63
Miricil-xantato-potásico	0,25	1:5.000.000	63
3-4-Xilenol (y peróxido de hidrógeno)	5.	--	63

Y para completar la tabla anterior se menciona una serie de reactivos que también han tenido aplicación en la investigación de cobre: α -amino-n-caproico(ácido)(63), 3-amino-2-naftoico(ácido)(47), ditiocarbamatoamónico(63), 5-bromo-2-aminobenzoico(ác.) (57), m-benzaminosemicarbazida(47), benzaldehído-tiosemicarbazida(47), α -aminopiridina(54), antranílico(ác.) (55), acridina(41), benzoato de urotropina(15), dietenolamina(53), 5-7-dibromo-8-hidroxiquinoleína(47), dicianodiamidina(47), difeniltiocarbazida(63), 2-7-diaminobenzopirona(16), 2-7-dinitrofluoreno(52), 2-7-dinitroso-1-8-dihidroxi-3-6-naftalenedisulfónico(ác)(60), etilendiamina(47), etil-1-metilbutilbarbiturato sódico(43), etilenediguanidina(16), isatina(47), isonitroso-3-fenilpirazolona(34), isatin- β -oxima(32), 5-isonitroso-2-tio-idantoína(17), isonitroso-n-fenil-3-metil-pirazolona(26), mercaptobencimidazol(59), α -naftol(3), α -nitroso- β -naftilamina y β -nitroso- α -naftilamina(28), nitrosohidroxilamina(sal amónico cupferrón)(63), oleico(éster)(30), pirocatecol-alanine(18), quinaldínico(ác)(24), quinoleína-carboxílico(27), etc. Especial mención merece la investigación catalítica del cobre utilizando hidroquinona, peróxido de hidrógeno y piridina(activador). Se llega aun límite de identificación de 0,0004% en concentración límite de 1:50.000.000.000.(33). Para completar esta síntesis se hará referencia a las sensibilidades alcanzadas por tres técnicas analíticas que utilizan reactivos inorgánicos(63): con ácido fosfomolibdico: concentración límite 1:350000; con sulfato manganoso o hipobromito sódico 0,25% de Cu en concentración de 1:2.000000 y con ácido periódico 0,012% de Cu en concentración de 1.2500.000.

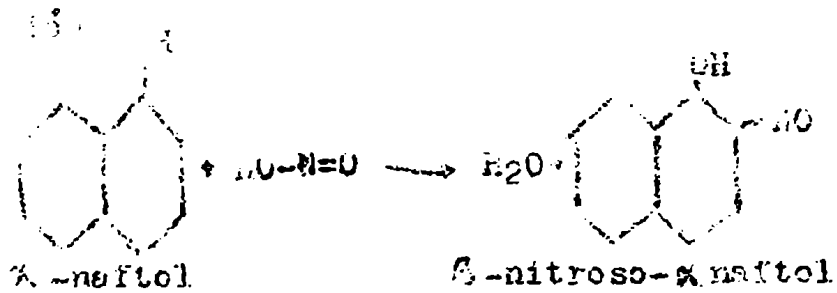
c) El β -nitroso- α -naftol como reactivo en el análisis mineral.
Investigación y determinación cuantitativa del cobre.

1) El reactivo:

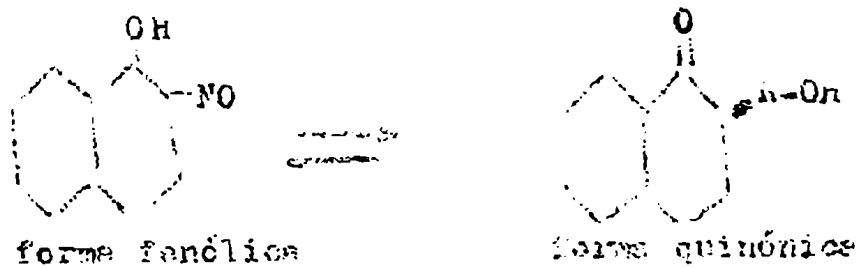
El β -nitroso- α -naftol constituye un cuerpo cristalino, de fórmula $C_{10}H_7(NO)OH$, peso molecular 173,16, de color verde oliva obscuro, poco soluble en agua e le que confiere coloración amarilla, soluble en alcohol etílico, éter etílico, tetracloruro de carbono y otros solventes orgánicos. En soluciones acuosas de diferente pH la coloración varía del amarillo claro con un ligero matiz verdoso que presenta en medio ácido, hasta el amarillo intenso que presentan las soluciones alcalinas, variación que encuentra su explicación en la existencia de formas tautómeras del reactivo, en equilibrio, encontrándose éste desplazado hacia la forma fenólica en medio ácido, y hacia la forma quinónica en medio alcalino. El reactivo considerado puede ser destruido fácilmente en medio neutro por acción del hiposulfito sódico, a la temperatura ambiente y en medio ácido por la acción de los sulfitos, en caliente, o por la del cloruro estannoso.

La preparación de este reactivo (37) puede efectuarse de manera sencilla mediante la nitrosación del α -naftol y la precipitación del β -nitroso- α -naftolito de zinc. Luego por acción del ácido clorhídrico se descompone dicha sal y se precipita el reactivo impuro, que por recristalización de sus soluciones alcohólicas es purificado.

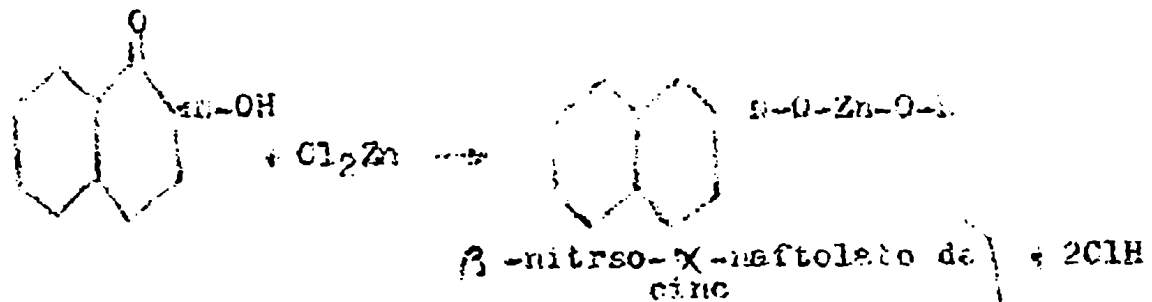
Estas reacciones pueden interpretarse de la manera siguiente:



b) Tautomerización:



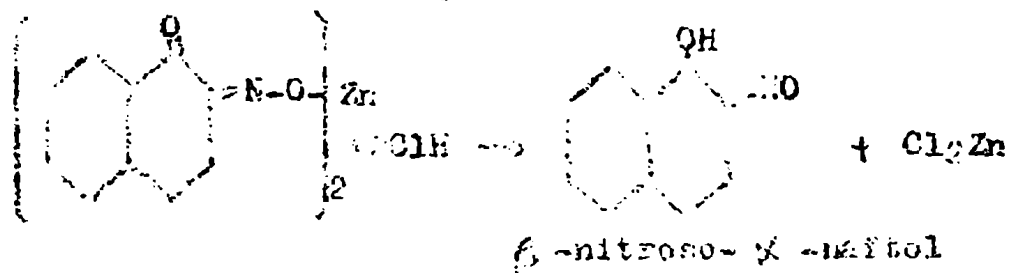
c) Precipitación del beta-nitroso-alpha-naftolato de cinc.



d) Formación del ácido nitroso?



e) Precipitación del reactivo impuro:

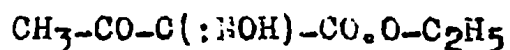


La utilización de este reactivo con fines analíticos se remonta al año 1884 en que J. Ilinsky (35) informó que el mismo y su isómero el α -nitroso- β -naftol, dan precipitados pardos con el cobalto. Desde entonces hasta la fecha, la suerte de ambos isómeros ha sido muy distinta. En efecto, la bibliografía consigna numerosos estudios realizados con el α -nitroso- β -naftol (más de 50 publicaciones), aplicándolo a la investigación analítica de distintos elementos como ser: cobalto, titanio, zirconio, níquel, aluminio, hierro, galio, paladio y cobre. En cambio el β -nitroso- α -naftol solo ha sido objeto de aproximadamente una decena de publicaciones. R. Henriquez y J. Ilinsky (1885)(31) lo utilizan en la investigación de zirconio y luego J. Belluci (1919)(5) informa que la reacción con el cobalto es unas 17 veces más sensible que si se emplea su isómero. F. Feigl y R. Stern (1921)(23) estudian su aplicación en el análisis del cobalto y J. Belluci y G. Savona (1924)(6) a la investigación de zirconio y titanio. M. G. Cecchi-puoti y F. Farla(1939)(13) estudian la solubilidad de las sales de cobalto trivalente con ambos isómeros, utilizando el radio-cobalto, con el resultado de que el β -nitroso- α -naftolato de cobalto es unas 10 veces menos soluble que el α -nitroso- β -naftolato de cobalto, resultados que confirman los obtenidos por J. Belluci, puesto que se explica que a menor solubilidad sea mayor la sensibilidad de la reacción. El reactivo considerado es aplicado por J. H. Yoc y Ch. J. Barton (1940)(66) para la determinación colorimétrica del cobalto, por fotometría; H. Fischer

(1942)(24) lo aplica, al igual que a su isómero en la investigación de metales pesados; W. Jung, C.E. Cardini y E. Kucsmán (1943)(37)(38) lo utilizan para la investigación de pequeñas concentraciones de cobalto y su determinación colorimétrica directa y por fotometría; y E. Boyland (1945) (9) estudia la separación del complejo Co- β -nitroso- α -naftol de otros complejos coloreados, formados por este reactivo y diversos metales.

El reactivo estudiado, y por consiguiente su isómero, forma parte de una serie de compuestos (oximidocetonas) cuya aplicación al análisis mineral encuentra su fundamento en la existencia en su molécula del grupo funcional $-C(NO)=C(OH)-$, la reactividad del cual debe atribuirse a su vez a la existencia de compuestos tautómeros en equilibrio, donde el grupo funcional $-CO-C(:NOH)-$, formado por un grupocarbonilo enolizable próximo a otro $-C(:NOH)-$, sería el verdaderamente activo, dando complejos internos coloreados con diversos metales.

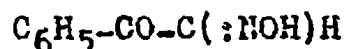
Esta función característica se encuentra en un cierto número de compuestos de aplicación analítica, como ser: (20)(63)



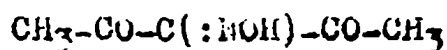
éster nitroso-aceto-acético



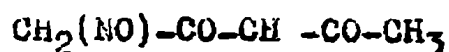
Di-isonitroso-acetona



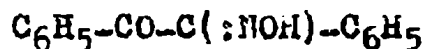
isonitroso-acetofenona



isonitroso-acetil-acetona



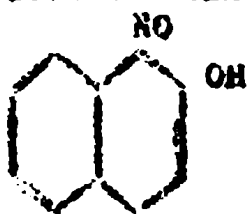
nitroso-acetil-acetona



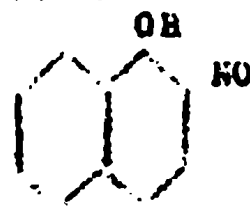
α -benciloxima

Estos compuestos se caracterizan por poseer el grupo funcional y reducido, en una cadena hidrocarbonada alifática.

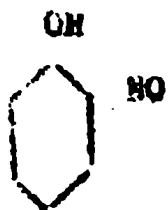
La reactividad de la función $-CO-C(:HOH)-$ se mantiene aun en los casos en que forme parte de alguna cadena cíclica, en derivados aromáticos. Así se pueden señalar como reactivos de valor en las prácticas de análisis mineral (20)(47)(63) a los siguientes?



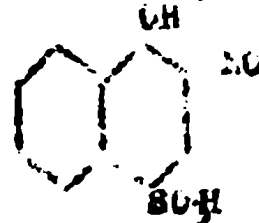
α -nitroso- β -naftol



β -nitroso- α -naftol



o-nitroso-fenol



ac. 1-hidroxi-2-nitroso-4-naftalene sulfónico



ac. 1-nitroso-2-hidroxi-3-6-naftalene disulfónico



ac. 1-8-hidroxi-2-7-nitroso-3-6-naftalene disulfónico.

Estos compuestos, de los cuales también suelen usarse sus sales sódicas, forman en medio debilmente ácido, neutro o amoniacal, complejos coloreados escasamente solubles, pues en estas condiciones el equilibrio tautomérico se halla desplazado hacia la forma quinónica

2) Investigación de cobre.

En los estudios efectuados para la investigación de cobre se han empleado ya algunos reactivos que forman parte del grupo reseñado. Como ejemplo pueden señalarse los trabajos de H. Weber(1897)(64) empleando el α -nitroso- β -naftol; de L. A. Server (1938)(55) que al utilizar el ácido 2-nitroso-1-naftol-4-sulfónico para la investigación de cobalto y hierro llega a concentraciones límites de 1:20.000.000 y manifiesta que la coloración anaranjada que da el cobre con el estudio reactivo es de intensidad algo menor y que por reacciones por gotas puede revelarse aproximadamente 0,01 μ de cada uno de estos metales presentes individualmente; de K. Tenai, H. Hosimiya y T. Ikeda (1940) (61) que indican que la zona conveniente de pH para la investigación de cobre con α -nitroso- β -naftol es la comprendida entre 3,96 y menor que 7,0; y de A. Steigman (1943)(60) que emplee el ácido 2-7-nitroso-1-8-dihidroxi-naftaleno-3-6-sulfónico con gran sensibilidad y especificidad para cobalto y hierro y algo menor para cobre.

Además cabe mencionarse que en diversos estudios realizados para la investigación y determinación cuantitativa de cobalto se elude la interferencia del cobre, que da compuestos coloreados con los reactivos empleados. Así W. J. Agner (1929)(2), J. H. Yoe y Ch. J. Barton (1940)(66) al utilizar el α -nitroso- β -naftol y H. T. Macpherson y J. Steward (1936)(45) empleando el 1-nitroso-2-hidroxi-3-6-naftaleno-disulfonato sódico, se refieren a la misma.

Con respecto al β -nitroso- α -naftol se tienen referencias de un trabajo de H. Fischer (1942)(24) utilizando este reactivo y su isómero en la investigación de metales pesados. M. Fuksman (1943)(26) expresa que el cobre forma con el reactivo considerado un complejo de coloración amarillada, soluble en benceno, al que confiere un color rojo granadina, que es destruido en medio alcalino o ácido. Por su parte K. Boyland (1945)(9), al estudiar la separación del complejo Co- β -nitroso- α -naftol de otros complejos coloreados, indica que estos pueden ser formados por estaño, cobre, plata, bismuto, níquel, cromo y hierro y que son destruidos por acción del ácido clorhídrico concentrado.

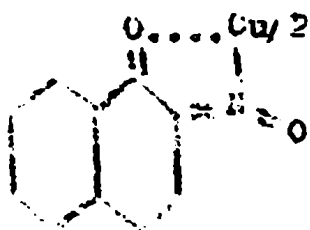
En los diversos trabajos mencionados, realizados ya sea respecto al cobre o a otros elementos, se ha empleado el reactivo en soluciones preparadas en forma diversa. J. Belluci empleó una solución acuosa débilmente alcalina, J.H. Yoe y Ch. J. Barton una solución acuosa de su sal sódica, soluciones ambas muy semejantes. W. Jung, C.E. Cardini y M. Fuksman aconsejan el empleo del reactivo en solución alcohólica neutra al 0,1% no habiendo observado descomposición después de más de diez meses. K. Boyland utiliza el reactivo en solución al 1% en una mezcla formada por 40% de tetracloruro de carbono y 60% de alcohol absoluto. En esta forma, conjuntamente con el reactivo agrega a la solución a investigar un volumen de solvente insoluble en agua, con el que se efectúa la extracción del complejo coloreado.

Se ha observado que, al igual que las soluciones de su isómero en ácido acético concentrado, se descomponen con el tiempo las soluciones acéticas del reactivo utilizado en este trabajo.

También se ha empleado una solución alcohólica al 20% para impregnar papeles de filtro que luego se destinarán a la investigación de zirconio por el método de la gota (47)

En el presente trabajo se ha utilizado una solución al 0,1% de 6-nitroso- α -naftol en alcohol etílico de 95°, solución que presenta una coloración pardo amarillenta y que reacciona con las soluciones cúpricas en medio neutro o ligeramente alcalino, dando un complejo poco soluble en agua, de color amarillado rojizo, que se destruye en medio ácido o fuertemente alcalino. La constitución de este complejo puede interpretarse con la fórmula :

$(C_{10}H_7(NO)O)_2Cu$ cuya estructura, por analogía, sería la siguiente:



El complejo, que es muy poco soluble en agua, se disuelve fácilmente en solventes inmiscibles en agua, tales como benceno, tolueno, xileno, éter etílico acetato de etilo, alcohol amílico, cloroformo y tetracloruro de carbono, en los cuales da soluciones de color amarillado rojizo, con matices violáceos que predominan para pequeñas concentraciones, siendo francamente violáceas las soluciones con

1% de cobre por mililitro o más diluidas. En etor de petróleo el complejo se disuelve mal.

Como en el caso del cobalto (37) el coeficiente de partición del complejo en el sistema agua-solvente, refiriéndose a los solventes indicados primeramente, favorece la extracción de reducidas cantidades de complejo por volúmenes de solventes muy pequeños en relación al volumen de solución en que el cobre se había disuelto obteniéndose de esta manera un aumento notable de concentración que favorece la investigación analítica.

Las soluciones del complejo en estos solventes son, en general, suficientemente estables para los fines analíticos, y en algunos de ellos no se observó variación alguna después de más de 72 horas. Esta estabilidad se mantiene frente a soluciones acuosas de pH. comprendido entre 6 y 10.

En soluciones acuosas, o en los solventes orgánicos, la observación del precipitado o de la coloración característicos correspondientes a muy pequeñas concentraciones de cobre, es dificultada por la intensa coloración amarilla del reactivo. Esta interferencia puede ser salvada en parte por la ejecución de ensayos en blanco, efectuados paralelamente, y la posterior comparación de las coloraciones obtenidas en ambos casos. Pero para soluciones de gran dilución este recurso pierde su valor.

Para lograr aumentar la sensibilidad de la reacción se aplicó a la técnica analítica el resultado de los ensayos realizados

referentes a la distinta solubilidad del complejo y el reactivo, a distintos pH, en agua, en solventes orgánicos y en el sistema agua-solvente orgánico no miscible. En efecto, agitando soluciones acuosas de reactivo de distinto pH., con solventes de la naturaleza mencionada, se observa que, por regla general, para pH 7 y menores el reactivo se disuelve en la fase orgánica; para pH 9 o mayores la solución se efectúa en la fase acuosa, observándose una repartición del reactivo en ambas fases a pH 8. Esta última observación, en el caso del alcohol amílico, se efectuó para todas las soluciones de pH comprendido entre 6 y 12, última ensayada.

En idénticas condiciones el complejo Cu- β -nitroso- α -naftol se solubiliza en la fase orgánica en medio neutro, debilmente alcalino o muy debilmente ácido, destruyéndose en medios medianamente ácidos o fuertemente alcalinos.

Se procedió, consecuentemente, de la manera siguiente: a una solución cúprica (muy aproximadamente neutra) se agregó un exceso de solución de reactivo y se agitó fuertemente con un volumen de solvente orgánico apropiado, solubilizándose en éste el complejo y el exceso del reactivo. Luego alcalinizando muy debilmente el medio se logró disolver en la fase acuosa el exceso de reactivo, reteniendo en la fase orgánica al complejo Cu- β -nitroso- α -naftol con su coloración característica manifiesta.

En las ensayos realizados se trabajó sobre 1 ml de solución de sal cúprica. Empleando como solvente orgánico extractor

0,5 ml de tolueno pudo determinarse 0,05 μ de cobre en una concentración límite de 1:20.000.000, comparando con una prueba en blanco ejecutada simultáneamente.

La elección del tolueno en la ejecución de estos ensayos fué efectuada debido a que se trata de un solvente inerte y a la formación de una solución estable de complejo.

3) Determinación cuantitativa de pequeñas concentraciones

de cobre:

La intensa coloración obtenida en la reacción entre el cobre y el β -nitroso- α -nortol; la extracción cuantitativa del complejo por solventes orgánicos, que se comprobó previamente; el hecho observado de que iguales cantidades absolutas de cobre disueltas en distintos volúmenes, tratadas con el mismo exceso de reactivo y extraídas con volúmenes idénticos de un solvente determinado, producen en éste igual coloración; y la estabilidad de las soluciones de complejo en los solventes ensayados, fueron utilizados provechosamente para la determinación cuantitativa de pequeñas cantidades de cobre, previa eliminación del exceso de reactivo mediante la técnica descrita.

Se aplicó el método colorimétrico directo, utilizando como testigos de comparación soluciones cúpricas de concentraciones conocidas, tratadas de igual manera que la solución a investigar.

Se ensayó igualmente, el análisis colorimétrico por fotometría, utilizando un fotómetro de Pulfrich-Zeiss, con filtro S 50 y soluciones toluénicas de complejo, obtenidas de acuerdo con el procedimiento ya indicado. Los resultados demuestran que, en las condiciones de trabajo, las soluciones de β -nitroso- α -naftolato cúprico no cumplen la ley de Lambert-Beer. La desviación que acusan no es de proporciones muy considerables y es de presumir que en los ensayos realizados se descompone ligeramente el complejo por acción del álcali y que, muy posiblemente, soluciones puras de β -nitroso- α -naftolato cúprico en tolueno cumplan la mencionada ley.

Puede consignarse en este punto, de acuerdo con el trabajo realizado por R.H.Muller y A.T.Burtsell (1940)(50) sobre la mayor parte de los métodos colorimétricos descritos para el cobre en la literatura científica, que solo el ditiocarbamato sódico y el ácido salicílico dan con el cobre compuestos cuyas soluciones siguen la ley de Lambert-Beer, siendo menos satisfactorios los métodos que empleen dimetilglioxima, dinitro-resorcinol, fenolftaleína reducida, hidroquinona, hematoxilina, ditizona, piridina, p-fenilendiamina, β -naftol, urobilina, arsenito sódico, etc. Por su parte J.G.Brechenridge, H.W.J.Lewis y L.A.Quick (1939)(11) afirman que las sales cúpricas dan con el 2-2'-biquinolein-púrpura compuestos que cumplen la ley de Beer; C. Anders Klingboon y F.Sundman (1943) (66) informan que el compuesto de cobre y ácido rubecínico, disper-

sado en gora arábigo sigue la ley de Lambert-Beer; T. Moeller(1943) (43) encontró que el compuesto formado entre el cobre y la 8-hidroxiquinoleína, entre pH 2,7 y menos que 7.0 no se desvía o lo hace muy poco, de la ley citada la que es seguida por el complejo que dan los iones cuprosos con la 1-10-fenantrolina, de acuerdo con M.L. Ross y M.O. Mellor (1945)(49).

Con respecto al reactivo β -nitroso- α -naftol cabe agregar que se tiene conocimiento de que el complejo que forma con el hierro tampoco sigue la Ley de Lambert-Beer.

En resumen: se ha desarrollado un método para la investigación cuali y cuantitativa de pequeñas concentraciones de cobre. Caracterizan al mismo el empleo de un reactivo de fácil preparación y purificación, de gran solubilidad en solventes orgánicos y que produce con el cobre un complejo de coloración intensa, en una reacción de gran sensibilidad; y, por otra parte, una técnica sumamente sencilla, con empleo de escasos reactivos de uso común en el laboratorio de análisis (alcohol etílico de 95°, hidróxido sódico tolueno y agua bidestilada, además de β -nitroso- α -naftol, y de sulfato cúprico para la preparación de las soluciones testigos en la colorimetría directa.)

PARTE EXPERIMENTAL.

I.- Preliminares.

a) Reactivos y soluciones empleadas.

1) Reactivos:

β -nitroso α -naftol, $C_{10}H_6(NO)OH$

Sulfato cúprico, $SO_4Cu.5H_2O$

Ftalato ácido de potasio (Merck, p.a.) $C_6H_4(COOH)COOK$

Hidróxido sódico (May y Bakers Lda.) $NaOH$

Fosfato monopotásico (Kahlbaun), PO_4H_2K

Carbonato sódico, anhidro (L.A.R., p.a.) CO_3Na_2

Bicarbonato sódico (L.A.R., p.a.a) CO_3HNa

Borato sódico (Kahlbaun), $B_4O_7Na_2.12 H_2O$

Fosfato disódico (Poulenc, p.a.), PO_4HNa_2

Acido bórico (Merck, p.a.), B_2O_3

Cloruro potásico (Merck, p.a.), ClK

Nitrito potásico (G. Brta), NO_2K

α -naftol (Merck, p.a.), $C_{10}H_7OH$

Cloruro de cinc (Chemicals Co. Inc.), Cl_2Zn

Tartrato sódico potásico (Cien. Central) $COONa(CHON)_2COOK$

Acetato sódico (Merck, U.S.P. XI), $CH_3COONa.3H_2O$

amoníaco, $d=0,910$, (Cient. Central), NH_4OH

Acido sulfúrico, $d=1,84$ (Erovne), SO_4H_2

Acido clorhídrico, $d=1,18$ (Electroclor) ClH

Acido nítrico, $d=1,40$ (L.A.R.) NO_3H

Benceno (Tasari), C_6H_6

REACTIVOS

- 2 -

Tolueno (Merck), $C_6H_5CH_3$

Xileno (Duperial), $C_6H_4(CH_3)_2$

Alcohol amílico (Cient. Central), $C_5H_{11}OH$

Eter etílico (Rhône-Poulenc), $C_2H_5-O-C_2H_5$

Cloroformo (Cient. Central), $CHCl_3$

Acetato de etilo, 99% (Atenor), $CH_3COO.C_2H_5$

Eter de Petróleo (Tasari)

Tetracloruro de carbono (Syntal, Farm. Arg.), CCl_4

Alcohol etílico, redestilado, 95°.

2) Soluciones:

Solución de sulfato cúprico $10^{-1}N$. A partir de esta solución se prepararon soluciones 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} y $10^{-6}N$.

Solución de sulfato cúprico de concentración igual a 100% de Cu/ml. Se prepara disolviendo en agua bidestilada 0,3927 g de $SO_4Cu.5H_2O$ y llevando a 1000 ml. Esta solución se valoró iodométricamente (método de Hañ-Low) (52), utilizando una solución de tiosulfato sódico que se había titulado contra cobre. El promedio de tres valoraciones acusó el siguiente resultado: 1 ml = 99,8 % de Cu. A partir de esta solución, por diluciones convenientes, se prepararon soluciones conteniendo 0,1, 0,2 1,0, 2,0 10, 12, 16, y 20 % de Cu por mililitro.

Soluciones reguladoras, de pH 3, 4, 12, preparadas de acuerdo con F.D. Snell y F.A. Biffen (53). Con este objeto se prepararon previamente las soluciones siguientes

- 1) Ftafato ácido de potasio 0,2 M
- 2) Acido clornítrico 0,2 M
- 3) Hidróxido sódico 0,2 M
- 4) Fosfato monopotásico 0,2M
- 5) Carbonato sódico 0,05 M
- 6) Hidróxido sódico 0,1 M
- 7) Borato sódico 0,05 M
- 8) Fosfato disódico 0,01 M
- 9) Acido bórico 0,2 M y Cloruro potásico 0,2 M.

Con esta soluciones se prepararon las soluciones reguladores operando en la forma siguiente:

pH 3 : 50 ml de la solución 1) y 20,40 ml de la solución 2) se mezclaron y diluyeron a 200 ml con agua bidestilada.

pH 4 : 50 ml de la solución 1) y 0,4 ml de la solución 3) se mezclaron y diluyeron a 200 ml con agua bidestilada.

pH 5 : 50 ml de la solución 1) y 23,65 ml de la solución 3) se mezclaron y diluyeron a 200 ml con agua bidestilada.

pH 6 : 50 ml de la solución 1) y 45,40 ml de la solución 3) se mezclaron y diluyeron a 200 ml con agua bidestilada.

pH 7 : 50 ml de la solución 4) y 29,54 ml de la solución 3) se mezclaron y diluyeron a 200 ml con agua bidestilada.

pH 8 : 50 ml de la solución 4) y 46,85 ml de la solución 3) se mezclaron y diluyeron a 200 ml con agua bidestilada.

pH 9 : 50 ml de la solución 9) y 21,40 ml de la solución 3) se mez

clararon y diluyeron a 200 ml con agua bidestilada.

pH 10: 75,40 ml de la solución 5) se mezclaron con 24,60 ml de la solución 7)

pH 11: 97,7 ml de la solución 5) se mezclaron con 2,7 ml de la solución 7)

pH 12: 50 ml de la solución 8) y 43,2 ml de la solución 6) se mezclaron y diluyeron a 100 ml con agua bidestilada.

Amoníaco 2,5%

Acido sulfúrico 5 N

Hidróxido sódico : N, 0,5 N y 0,1 N

Carbonato sódico 4%

Bicarbonato sódico 8%

(Todas estas soluciones fueron preparadas utilizando agua bidestilada, redestilada sobre vidrio, pues se observó la reacción de cobre con el reactivo en estudio, en el agua destilada común del laboratorio)

β -nitroso- α -naftol, al 1% en alcohol etílico de 95°.

B) Preparación del reactivo.

Obtención del β -nitroso- α -naftol:

La técnica seguida en la preparación del reactivo ha sido la indicada por W. Jung, C.E. Cardina, y M. Fuksman (37), consistente en una ligera modificación del método descrito por F. Feigl. Se procedió en la siguiente forma:

En una cápsula de porcelana se fundió cloruro de cinc granulado, luego de su deshidratación se enfrió y obtuvo una masa blanca, muy higroscópica, a la que se pasaron 25 g. Esta substancia, conjuntamente con 25 g de α -naftol, se disolvió en 150 ml de alcohol etílico de 95°, redestilado, en un balón de 500 ml. Se le adosó un refrigerante de bolas y se calentó suavemente hasta comienzo de ebullición.

En 25 ml de agua destilada, refrigerada con hielo, se disolvieron 12,5 g de nitrito potásico y se agregó esta solución a la anterior, continuando el calentamiento durante tres horas. De esta manera se formó la sal de cinc del β -nitroso- α -naftol, que precipitó dando un compuesto de color rojo oscuro, intenso. En frío se filtró al vacío, se lavó con poco alcohol etílico y se suspendió el precipitado en 200 ml de agua destilada.

Obtenida la suspensión, se acidificó con ácido clorhídrico concentrado, hasta reacción fuertemente ácida, controlada sobre placa de porcelana utilizando una solución acuosa de rojo congo. En esta forma se precipitó el reactivo impuro, que se filtró al vacío

y se lavó con abundante agua fría (refrigerada aproximadamente a 5°C). El reactivo impuro se suspendió en 100 ml de solución alcohólica al 10% de hidróxido potásico, se digirió durante media hora y se dejó enfriar. El precipitado pardo oscuro del (β-nitroso-α-naftolato potásico se filtró al vacío, se lavó con alcohol etílico y se redisolvió en 150 ml de agua destilada, caliente, solución desde la cual se reprecipitó el reactivo, por tratamiento con ácido clorhídrico concentrado, en forma análoga a la indicada anteriormente. Se obtuvo un precipitado muy abundante, color mostaza, que se filtró al vacío y se lavó con agua clorhídrica.

Purificación del (β-nitroso-α-naftol):

Para purificar el compuesto obtenido, se lo redisolvió en 250 ml de alcohol etílico de 95°, caliente; la solución pardo rojiza muy oscura obtenida de esta manera, se mantuvo a baño maría y se filtró en caliente. Con agitación continua se adicionaron unos 200 ml de agua destilada, calentada en forma análoga, hasta obtener un principio de cristalización. Los cristallitos formados se redisolvieron por calentamiento a baño maría y se dejó enfriar muy lentamente. Lo frío, se filtró al vacío el reactivo cristalizado y se procedió nuevamente de acuerdo con la técnica indicada en este párrafo. Producto de esta recristalización se obtuvo el (β-nitroso-α-naftol cristalizado, en forma de agujas finas, muy pequeñas, brillantes, de color verde oliva obscuro, que se filtraron al vacío y se secaron al aire, sobre pa-

pel de filtro.

Control de la pureza del reactivo:

Se determinó, el punto de fusión del reactivo preparado, operación que tropezó con la dificultad de que el mismo oscurece antes de fundir, y luego se descompone. Como promedio de una serie de determinaciones se obtuvo como punto de fusión: $143,2^{\circ}\text{C}$ (W. Jung, C.E. Cardini y M. Fuksman(37); $149-151^{\circ}\text{C}$; F. Feigl $147-148^{\circ}\text{C}$; J.K. Yoe y Ch. J. Barton (66), con producto de la Eastman Kodak : oscurece a 156°C , funde a $161-163^{\circ}\text{C}$)

c) Purificación del $\text{SO}_4\text{Cu}_25\text{H}_2\text{O}$.

En la imposibilidad de conseguir en plaza un sulfato de cobre "pro analisis" libre de níquel y de hierro, se purificó el producto comercial. Este producto, que se había recristalizado por dos veces, disolviéndolo en agua destilada, filtrándolo, recogiendo el filtrado sobre alcohol de 95° , filtrando al vacío el precipitado azul celeste formado y secándolo al aire sobre papel de filtro, buscó en el análisis la presencia de hierro (con sulfocianuro potásico), vestigios de níquel (con dimetilglioxima) y ausencia de cobalto (con sulfocianuro potásico y alcohol amílico en presencia de tartrato sódico potásico).

Para purificar esta droga se procedió de la manera siguiente: se disolvieron unos 100 g de sulfato de cobre recristalizado, en un volumen conveniente de ácido clorhídrico 0,3 normal, se calentó a $70-80^{\circ}\text{C}$ y se pasó abundantemente corriente de ácido sulfúrico.

hídrico, hasta lograr una precipitación cuantitativa del cobre. En estas condiciones tanto el hierro como el níquel no precipitan. Se filtró por decantación y se lavó el precipitado con abundante agua clorhídrica, saturada de ácido sulfhídrico. Se trató el precipitado, en una cápsula de porcelana, con ácido nítrico concentrado, sobre baño maría, hasta conseguir su disolución y se procedió a filtrar, en frío, el abundante precipitado de azufre obtenido, precipitado que se lavó con agua nítrica. La solución de nitrato cúprico se trató, en cápsula de porcelana, con ácido sulfúrico concentrado y se calentó hasta observar vapores sulfúricos. En frío, se diluyó con agua destilada hasta disolver todo el óxido cúprico forzado; se evaporó hasta principio de cristalización y se enfrió bruscamente. El precipitado de sulfato cúprico obtenido, se filtró al vacío, se redisolvió con ácido clorhídrico 0,3 N y se repitió el tratamiento descrito. Obtenido nuevamente el precipitado de sulfato cúprico, se filtró al vacío, se lavó con agua helada, se redisolvió en agua destilada, se evaporó a principio de cristalización y se dejó enfriar muy lentamente. Se obtuvo así :
 $SO_4Cu \cdot 5H_2O$ cristalizado en muy buena forma, que se filtró al vacío, se lavó con agua helada y se secó al aire, sobre papel de filtro.

El análisis de este droga no acusó presencia de hierro (con sulfocianuro potásico) ni de níquel (con dimetil glicoxima).

II.- Estudios cualitativos.

Se utilizaron para realizar estos ensayos tubos de vidrio Pi rex, de 13 mm de diámetro y 100 mm de alto; en todos los casos se operó sobre 1 ml de solución de sulfato cúprico. Los tubos se lavaron con mezcla sulfocrómica o con agua regia diluida al medio, y se enjuagaron con agua bidestilada para garantizar la ausencia de vestigios de sales de cobre; luego se secaron en estufa de aire. Este tratamiento se repitió previamente al empleo de los tubos de ensayo, en todo el curso del presente trabajo.

a) Precipitación del complejo Cu-β-nitroso-α-naftol.

Sobre 1 ml de soluciones de sulfato de cobre se vertió 0,5 ml de solución de reactivo; se agitó y observaron los siguientes resultados inmediatos:

Ensayo	Normalidad de la solución	Concentración de cobre /ml	Dilución	Observaciones
1	10 ⁻¹	3200.	1:312	Precipitado, color anaranjado rojizo, obs curo, muy intenso.
2	10 ⁻²	320	1:3.120	Precipitado, color anaranjado rojizo, muy intenso
3	10 ⁻³	32.	1:31.200	Precipitado, color anaranjado rojizo, intenso
4	10 ⁻⁴	3,2	1:312.000	Precipitado, color anaranjado rojizo.
5	10 ⁻⁵	0,32	1:3.120.000	Color amarillo, matiz distinto al del reactivo
6	10 ⁻⁶	0,032	1:31.200.000	Color amarillo, igual al del reactivo
7	agua bi-destilada	--	--	Color amarillo.

Los resultados no variaron al efectuarse una segunda observación, dos horas después de agregarse la solución de reactivo.

Los ensayos de cada serie fueron realizados por triplicado y luego, en un tubo correspondiente a cada concentración se agregó 0,5 ml de ácido sulfúrico 5N, se agitó y se observó lo siguiente:

Tubos 1, 2, 3 y 4: redisolución del precipitado.

Tubo 5: se igualó la coloración a la del tubo 6 y a la del reactivo en agua, debido a la destrucción del nitrosoaftolato cúprico en medio ácido.

En otra serie de tubos de ensayo en los que se había practicado la reacción, se agregó 0,5 ml de solución normal de hidróxido sódico, se agitó y observó el siguiente resultado:

Tubos 1, 2, 3 y 4: redisolución del precipitado.

Tubos 5, 6 y 7 : igualación e intensificación de la coloración amarilla del reactivo.

b) Solubilidad del complejo de cobre y (3-nitroso- α -naftol en distintos solventes poco solubles o insolubles en agua.

En una serie de tubos de ensayo conteniendo cada uno 1 ml. de solución $10^{-3}N$ de sulfato cúprico se agregó 0,5 ml de solución de reactivo y luego 1 ml de los solventes siguientes: benceno, tolueno, xileno, alcohol amílico, cloroformo y acetato de etilo; se agitó y observó la solubilidad del complejo en el solvente mientras que la solución acuosa quedó incolora. Se agregó a cada tubo 0,5ml de ácido sulfúrico 5N, se agitó y observó: la solución acuosa se

mantiene incolora, pero el disolvente tomó la coloración amarilla del reactivo.

Se repitió el ensayo en forma similar, pero agregando 0,5 ml de hidróxido sódico normal; se agitó y observó: la solución acuosa adquirió el color amarillo intenso del reactivo en medio alcalino, el solvente quedó incoloro.

Es decir: en medio neutro el complejo de cobre con (3-nitroso- α -naftol se solubilizó en los solventes utilizados; en medio ácido el complejo se destruyó y el reactivo se disolvió en los solventes insolubles en agua empleados; en medio alcalino el complejo se destruyó, pero el reactivo es insoluble en los solventes utilizados.

Se practicó después la siguiente prueba: en una serie de tubos de ensayo conteniendo cada uno 1 ml de solución 0,001 N de sulfato cúprico, se agregó 0,1 ml de solución de reactivo y, en distintos tubos 1, 2, y 3 ml. de benceno, tolueno, acetato de etilo y cloroforno; se agitó, se dejó reposar y observó que la intensidad de la coloración depende del volumen de disolvente empleado.

c) Estabilidad de las soluciones de complejo en los distintos solventes.

Se prepararon soluciones de complejo de cobre y (3-nitroso- α -naftol en distintos solventes poco solubles o insolubles en agua, procediendo de la manera siguiente: en una ampolla de decantación se colocaron 4 ml de solución de sulfato cúprico 0,1N; 40 ml de agua destilada; 6 ml de solución alcohólica al 0,1% de reac-

tivo y 25 ml de solvente. Se agitó, se dejó reposar y se separó la solución acuosa. Se lavó la solución de complejo en el solvente empleado, utilizando tres porciones de 25 ml de agua destilada. Se obtuvieron los resultados siguientes:

Benceno: El solvente adquirió una coloración rojizo anaranjada intensa; la solución acuosa quedó de color azul celeste débil. Una nueva extracción con 3 ml más de benceno dió a éste un color rojizo débil. La ampolla quedó ligeramente coloreada.

Tolueno: El solvente adquirió una coloración rojizo anaranjada algo más intensa que en el caso anterior; el líquido remanente de la extracción quedó de color pardusco. Una nueva extracción con 3 ml de tolueno, dió color rojizo anaranjado de menor intensidad. La ampolla quedó limpia.

Xileno: El solvente tomó una coloración aproximadamente igual a la adquirida por el benceno; el líquido quedó verde amarillento y tratado con 3 ml de xileno dió a este una coloración ligeramente rosada. La ampolla después de la primera extracción quedó totalmente cubierta por una delgada película color borra vino. En la solución en xileno se notó algún precipitado en la zona de contacto con la solución acuosa.

Alcohol amílico: El solvente adquirió un color rojizo anaranjado muy intenso, mientras que el líquido quedó de un color azul verdoso pálido. Una nueva extracción dió una leve coloración rosada a 3 ml de alcohol amílico.

Eter etílico: La coloración del disolvente fué anaranjada rojizo in-

tenso y el líquido remanente quedó de color verde pardusco. Con 3 ml de éter en una nueva extracción se obtuvo color rojizo en el éter y amarillo verdoso en el líquido.

Cloroformo: La coloración del cloroformo fué rojizo anaranjado muy intensa y del líquido remanente tratado con tres ml. de solvente se obtuvo color rojizo débil.

Acetato de etilo: El solvente tomó una coloración anaranjado rojiza y el líquido remanente, pardusco, dió coloración anaranjado rojizo intensa con 3 ml más de solvente, coloración que se repitió en una tercera extracción practicada en igual forma.

Éter de petróleo: El complejo se disuelve mal y se concentra en la zona de contacto con la solución acuosa. Al lavar con agua ésta adquiere color rojizo del compuesto. El líquido remanente es pardusco. Con 3 ml más de éter de petróleo de color lavemente rojizo en el solvente y precipitado en la zona de contacto, quedando el líquido amarillo verdoso.

Tetracloruro de carbono: El complejo es parcialmente soluble, observándose un precipitado rojizo en la zona de contacto, el solvente adquiere color rojizo y el líquido remanente queda de un tono verde pardusco. Dos nuevas extracciones, cada una con 3 ml. de tetracloruro de carbono, dieron coloración semejante, pero más débil, en el solvente, quedando el líquido remanente con una coloración más o menos igual a la observada después de la primera extracción.

Sobre las soluciones así preparadas se efectuaron observacio-

nes a las 24, 48 y 72 horas con los resultados que se consignan en el cuadro I.

d) Comportamiento de las soluciones de complejo de cobre- β -nitroso- α -naftol en solventes poco solubles o insolubles en agua, frente a soluciones acuosas de diferente pH.

Se efectuaron primeramente los siguientes ensayos:

Tubo a): 1 ml de solución bencénica de complejo, más 2 ml de agua destilada, más 1 gota de NaOH (N) o SO_4H_2 (5N) o 1 ml de NH_4OH al 2,5% o CO_3Na_2 al 4%. Se agitó, se dejó en reposo y se observó.

Tubo b): 1 ml de solución bencénica de complejo, más 1 ml de agua destilada, más 2 gotas o 2 ml de los reactivos indicados para el tubo a). Se agitó, se dejó en reposo y observó las coloraciones obtenidas. Se agregó otra gota u otro mililitro de los reactivos mencionados, se agitó, se dejó en reposo y se observó de nuevo.

Los resultados de estos ensayos se consignan en el cuadro II.

Posteriormente se procedió a ensayar las soluciones de complejo en los distintos disolventes, preparadas en c), procediendo así:

Tubo a): 1 ml de solución de complejo en uno de los solventes utilizados, más 1 ml de solución reguladora de pH 3, 4...12; se agitó se dejó en reposo y se observaron las coloraciones resultentes.

Tubo b): ensayo similar utilizando 2 ml de solución reguladora; luego de efectuada la observación se agregó otro ml de solución reguladora y se observó nuevamente.

Los resultados de estos ensayos figuran en los cuadros III/X.

Estabilidad de las soluciones de complejo cúprico en solventes orgánicos

Solvente	Observación efectuada a las:		
	24 horas	48 horas	72 horas
Benceno	solución anaranjada rojiza, muy intensa con pequeño precipitado	precipitado en fondo y paredes	precipitado abundante, líquido muy aclarado, película aclarada en paredes
Tolueno	solución de color anaranjado rojizo muy intenso	invariable	invariable
Xileno	solución de color más clara que la primitiva, precipitado en fondo y paredes	líquido aclarado precipitado en fondo y paredes	líquido muy aclarado (rosa pálido) precipitado abundante
Eter etílico	solución anaranjada rojiza, intensa, algún precipitado en el fondo	líquido algo aclarado, precipitado en fondo y paredes	líquido algo más aclarado, precipitado en fondo y paredes
Alcohol amílico	solución anaranjada muy rojiza.	invariable	invariable
Cloroformo	solución anaranjada muy rojiza	invariable	invariable
Acetato de etilo	Solución anaranjada rojiza	invariable	invariable
Tetracloruro de carbono	Solución rojiza, algo aclarada, precipitado en zona de contacto y paredes.	igual anterior	igual anterior

1 ml. soln. ben cónica de com plejo + 1 ml a gua dest. + 1 gota NaOH (N)	idem + 2 gotas de NaOH (N)	2 ml soln. ben cónica de com plejo y 1 ml. agua destilada + 1 gota SO ₄ H ₂ (5N)	idem + 2 gotas de SO ₄ H ₂ (5N)	1 ml soln. ben cónica de com plejo y 1 ml agua destila da + 1 ml NH ₄ OH 2.5%	idem + 2 ml de NH ₄ OH 2.5%	1 ml soln. ben cónica de com plejo y 1 ml agua destila da + 1 ml de CO ₃ Na ₂ 4%	idem + 2 ml de CO ₃ Na ₂ 4%
amaranzado rojizo	amaranzado más claro	amarillo	amarillo	amaranzado rojizo	amaranzado pálido	amaranzado rojizo	amaranzado rojizo
amarillo intenso	amarillo intenso	incoloro	incoloro	amarillo intenso	amarillo intenso	amarillo	amarillo
	+ 1 gota de NaOH		+ 1 gota de SO ₄ H ₂ (5N)		+ 1 ml de NH ₄ OH 2.5%		+ 1 ml de CO ₃ Na ₂ 4%
	levemente amaranzado		amarillo		amaranzado débil		amaranzado rojizo débil
	amarillo intenso		incoloro		amarillo intenso		amarillo intenso

Benzene

Sol. 30.

Sol. 30. Benzene

Volumen soln. re- gladora	1 ml		2 ml		3 ml		
	Solvente	Solución	Solvente	Solución	Solvente	Solución	
pH de la solución reguladora en contexto	3	anaranjado pálido	incoloro	amarillo verdoso	incoloro	amarillo verdoso	incoloro
	4	anaranjado	incoloro	anaranjado pálido	incoloro	anaranjado amarillento	incoloro
	5	anaranjado rojizo	incoloro	anaranjado rojizo	incoloro	anaranjado rojizo	incoloro
	6	anaranjado rojizo intenso	incoloro	anaranjado rojizo intenso	incoloro	anaranjado rojizo intenso	incoloro
	7	= pH 6	incoloro	= pH 6	incoloro	= pH 6	incoloro
	8	= pH 6	incoloro	= pH 6	incoloro	= pH 6	incoloro
	9	= pH 6	incoloro	= pH 6	incoloro	= pH 6	incoloro
	10	= pH 6	debilmente amarillento	= pH 6	debilmente amarillento	= pH 6	debilmente amarillento
	11	= pH 6 o menos intenso	amarillento	anaranjado rojizo	amarillento	anaranjado rojizo	amarillento
	12	anaranjado	amarillo	anaranjado pálido	amarillo intenso	anaranjado muy pálido	amarillo intenso

Medio observado	1 ml		2 ml		3 ml	
	Solvente	Solución	Solvente	Solución	Solvente	Solución
3	amarillo débil	incoloro	amarillo	incoloro	amarillo verdoso	incoloro
4	anaranjado pardusco	incoloro	anaranjado amarillento	incoloro	débilmente anaranjado	incoloro
5	anaranjado rojizo	incoloro	anaranjado rojizo	incoloro	anaranjado	incoloro
6	anaranjado rojizo intenso	incoloro	anaranjado rojizo intenso	incoloro	anaranjado rojizo intenso	incoloro
7	- pH 6	incoloro	- pH 6	incoloro	- pH 6	incoloro
8	- pH 6	ligeramente amarillento	- pH 6	ligeramente amarillento	- pH 6	ligeramente amarillento
9	- pH 6	amarillo débil	- pH 6	amarillo débil	- pH 6	amarillo débil
10	- pH 6	- pH 9	- pH 6	- pH 9	- pH 6	- pH 9
11	anaranjado rojizo	- pH 9	anaranjado rojizo	- pH 9	anaranjado levemente rojizo	- pH 9
12	anaranjado intenso	- pH 9	anaranjado	amarillo	anaranjado pálido	amarillo

pH de la solución reguladora en contacto

Volúmenes Soln. reguladora

Volumen solución reguladora		1 ml.		2 ml.		3 ml.	
pH de la solución reguladora en contacto	Medio observado	Solvente	Solución	Solvente	Solución	Solvente	Solución
	3	amarillento	incoloro	amarillento	incoloro	amarillento	incoloro
	4	rosado	incoloro	amarillento	incoloro	amarillento	incoloro
	5	borravino pálido	incoloro	borravino pálido	incoloro	amarillento anaranjado	incoloro
	6	- pH 5	incoloro	- pH 5	incoloro	- pH 5	incoloro
	7	borravino claro	incoloro	borravino claro	incoloro	borravino claro	incoloro
	8	- pH 7	incoloro	- pH 7	incoloro	- pH 7	incoloro
	9	- pH 7	incoloro	- pH 7	incoloro	- pH 7	incoloro
	10	- pH 7	incoloro	- pH 7	incoloro	- pH 7	incoloro
	11	borravino muy claro	muy ligeramente amarillento	borravino más claro	muy ligeramente amarillento	borravino más claro	muy ligeramente amarillento
	12	rosado	amarillo	muy ligeramente rosado	amarillo	incoloro	amarillo

Medio observado	1 ml.		2 ml.		3 ml.		
	Solvente	Solución	Solvente	Solución	Solvente	Solución	
pH de la solución reguladora en contacto	3	anaranjado	incoloro	anaranjado débil	incoloro	anaranjado débil	incoloro
	4	anaranjado más intenso	incoloro	anaranjado débil	incoloro	anaranjado débil	incoloro
	5	anaranjado rojizo	incoloro	anaranjado rojizo	incoloro	anaranjado rojizo	incoloro
	6	anaranjado rojizo intenso	incoloro	anaranjado rojizo intenso	incoloro	anaranjado rojizo intenso	incoloro
	7	- pH 6	incoloro	- pH 6	incoloro	- pH 6	incoloro
	8	- pH 6	incoloro	- pH 6	incoloro	- pH 6	incoloro
	9	- pH 6	incoloro	- pH 6	incoloro	- pH 6	incoloro
	10	- pH 6	ligeramente amarillento	- pH 6	ligeramente amarillento	- pH 6	ligeramente amarillento
	11	- pH 6	amarillento	anaranjado rojizo más débil	amarillento	anaranjado rojizo lev. más débil	amarillo
	12	anaranjado rojizo	amarillo	anaranjado rojizo	amarillo	anaranjado rojizo	amarillo

Volumen soln. reguladora	1 ml		2 ml		3 ml		
	Solvente	Solución	Solvente	Solución	Solvente	Solución	
pH de la solución reguladora en contacto.	3	amarillo anaranjado	incoloro	amarillo anaranjado	incoloro	amarillo	incoloro
	4	anaranjado	incoloro	anaranjado	incoloro	anaranjado amarillento	incoloro
	5	anaranjado rojizo débil	incoloro	anaranjado rojizo débil	incoloro	anaranjado rojizo más débil	incoloro
	6	anaranjado rojizo intenso	incoloro	anaranjado rojizo intenso	incoloro	anaranjado rojizo intenso	incoloro
	7	= pH 6	incoloro	= pH 6	incoloro	= pH 6	incoloro
	8	= pH 6	incoloro	= pH 6	incoloro	= pH 6	incoloro
	9	= pH 6	ligera-mente amari-llento	= pH 6	ligera-mente amari-llento	= pH 6	ligera-mente amari-llento
	10	anaranjado rojizo	amarillo	anaranjado rojizo débil	amarillo	anaranjado rojizo débil	amarillo intenso
	11	anaranjado rojizo	amarillo	anaranjado rojizo débil	amarillo	anaranjado rojizo débil	amarillo intenso
	12	anaranjado	amarillo	anaranjado	amarillo intenso	anaranjado muy pálido	amarillo intenso

Medio observado	1 ml		2 ml		3 ml	
	Solvente	Solución	Solvente	Solución	Solvente	Solución
pH de la solución reguladora en concreto	anaranjado débil	incoloro	amarillo	incoloro	amarillo	incoloro
	anaranjado	incoloro	anaranjado débil	incoloro	anaranjado muy débil	incoloro
	anaranjado rojizo	incoloro	anaranjado rojizo	incoloro	anaranjado rojizo débil	incoloro
	anaranjado folio intenso	incoloro	anaranjado rojizo intenso	incoloro	anaranjado rojizo intenso	incoloro
	- pH 6	incoloro	- pH 6	incoloro	- pH 6	incoloro
	- pH 6	muy ligeramente amarillento	- pH 6	muy ligeramente amarillento	- pH 6	muy ligeramente amarillento
	- pH 6	amarillo verdoso	- pH 6	amarillo verdoso débil	- pH 6	amarillo verdoso débil
	- pH 6	amarillo débil	- pH 6	amarillo	- pH 5	amarillo
	anaranjado rojizo	- pH 10	anaranjado rojizo	- pH 10	anaranjado rojizo	- pH 10
	- pH 11	- pH 10	- pH 11	- pH 10	- pH 11	- pH 10

Volumen soln. re- gularidad	1 ml.		2 ml.		3 ml.	
	Solvente	Solución	Solvente	Solución	Solvente	Solución
3	amarillo ligeramente anaranjado	incoloro	amarillo	incoloro	amarillo	incoloro
4	anaranjado ligeramente rojizo	incoloro	anaranjado	incoloro	anaranjado rojizo	incoloro
5	anaranjado rojizo	incoloro	anaranjado rojizo	incoloro	anaranjado rojizo	incoloro
6	anaranjado rojizo intenso	incoloro	anaranjado rojizo intenso	incoloro	anaranjado rojizo intenso	incoloro
7	- pH 6	incoloro	- pH 6	incoloro	- pH 6	incoloro
8	- pH 6	incoloro	- pH 6	incoloro	- pH 6	incoloro
9	- pH 6	muy ligeramente amarillento	- pH 6	muy ligeramente amarillento	- pH 6	muy ligeramente amarillento
10	- pH 6	amarillento débil	- pH 6	amarillento débil	- pH 6	amarillen- te débil
11	anaranjado rojizo	amarillento	anaranjado rojizo	amarillen- te	anaranjado rojizo	amarillen- te
12	anaranjado rojizo m-ás debil	amarillo débil	anaranjado algo rojizo	amarillo	anaranjado algo ro- jizo	amarillo

TETRACLORURO DE CARBONO

X.

Volumen 3ml. re- guladora		1 ml		2 ml		3 ml.	
Medio observa- do	Solvente	Solución	Solvente	Solución	Solvente	Solución	
3	amarillo ligeramen- te anaranja- do	incoloro	amarillo ligeramen- te anaran- jado	incoloro	amarillo muy ligera- mente ana- ranjado	incoloro	
4	amarillo levemente rojizo	incoloro	amarillo ligeramente anaranjado	incoloro	amarillo ligeramente anaranjado	incoloro	
5	debilmen- te rojizo	incoloro	amarillo anaranjado	incoloro	amarillo anaranjado	incoloro	
6	rojizo	incoloro	rojizo débil	incoloro	rojizo débil	incoloro	
7	- pH 6	incoloro	rojizo	incoloro	rojizo	incoloro	
8	- pH 6	incoloro	- pH 7	incoloro	- pH 7	incoloro	
9	- pH 6	amarillento	- pH 7	amarillento	- pH 7	amarillento	
10	- pH 6	amarillo	- pH 7	amarillo	- pH 7	amarillo	
11	rojizo más débil	amarillo intenso	rojizo más débil	amarillo intenso	rojizo más débil	amarillo intenso	
12	violetáceo débil	- pH 11	Violetáceo débil	- pH 11	violetáceo débil	- pH 11	

e) Solubilidad del 3-nitroso- α -naftol en solventes poco solubles o insolubles en agua, frente a soluciones de distinto pH.

Paralelamente a los ensayos descritos en d) se efectuaron otras series procediendo de la manera siguiente:

Tubo a): 1 ml de solución reguladora de pH 3, 4, ..., 12, más 1 ml de solvente, más una gota de solución de reactivo. Se agitó, se dejó en reposo y se observó los resultados obtenidos.

Tubo b): 1 ml de solución reguladora de pH 3, 4, ..., 12, más 1 ml de solvente, más 4 gotas de solución de reactivo. Se agitó, se dejó en reposo y se observó como en el tubo a)

Luego se agregaron 3 gotas más de la solución de reactivo y se repitió la observación.

Los resultados de estas dos series de ensayos se consiguen en los cuadros XI al XVIII.

Volumen Soln reactivo	1 gota		4 gotas		7 gotas	
	Solvente	Solución	Solvente	Solución	Solvente	Solución
3	amarillo ligeramente verdoso pálido.	incoloro	amarillo ligeramente verdoso	incoloro	amarillo ligeramente verdoso	incoloro
4	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
5	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
6	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
7	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
8	ligeramen- te amari- llento	ligeramen- te amari- llento	- pH 3	amarillo débil	amarillo verdoso	amarillo
9	incoloro	amarillo débil	incoloro	amarillo	incoloro	amarillo intenso
10	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9
11	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9
12	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9

pH de la solución reguladora en contacto

Volumen soln. reactivo	2 gotas		4 gotas		7 gotas		
	Solvente	Solución	Solvente	Solución	Solvente	Solución	
pH de la solución reguladora en contacto	3	amarillo ligeramente verdoso pálido	incoloro	amarillo ligeramente verdoso	incoloro	amarillo ligeramente verdoso	incoloro
	4	= pH 3	incoloro	= pH 3	incoloro	= pH 3	incoloro
	5	= pH 3	incoloro	= pH 3	incoloro	= pH 3	incoloro
	6	= pH 3	incoloro	= pH 3	incoloro	= pH 3	incoloro
	7	= pH 3	incoloro	= pH 3	incoloro	= pH 3	incoloro
	8	ligeramente amarillo	amarillo pálido	amarillo pálido	amarillo verdoso	amarillo verdoso	amarillo verdoso
	9	incoloro	amarillo ligeramente verdoso	ligeramente amarillo	amarillo ligeramente verdoso	ligeramente amarillento	amarillo
	10	incoloro	amarillo débil	incoloro	amarillo	incoloro	amarillo intenso
	11	incoloro	= pH 10	incoloro	= pH 10	incoloro	= pH 10
	12	incoloro	= pH 10	incoloro	= pH 10	incoloro	= pH 10

Volumen soln reactivo	1 gota		4 gotas		7 gotas	
	Solvente	Solución	Solvente	Solución	Solvente	Solución
1	amarillo ligeramen- te verdoso pálido	incoloro	amarillo ligeramen- te verdoso	incoloro	amarillo ligeramen- te verdoso	incoloro
4	- pH 2	incoloro	- pH 2	incoloro	- pH 2	incoloro
5	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
6	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
7	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
8	amarillo verdoso pálido	ligeramen- te amari- llento	amarillo verdoso pálido	amarillent- o	amarillo verdoso pálido	amarillen- to
9	incoloro	amarillo verdoso pálido	incoloro	amarillo verdoso	amarillent- o	amarillo
10	incoloro	- pH 9	incoloro	amarillo verdoso	incoloro	amarillo intenso
11	incoloro	- pH 10	incoloro	amarillo	incoloro	- pH 10
12	incoloro	- pH 10	incoloro	- pH 11	incoloro	- pH 10

Volumen solz. reactivo	1 gota		4 gotas		7 gotas		
	Solvente	Solución	Solvente	Solución	Solvente	Solución	
pH de la solución reguladora en contacto	3	amarillo muy levemente verdoso, pálido	incoloro	amarillo ligeramente verdoso	incoloro	amarillo ligeramente verdoso	incoloro
	4	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
	5	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
	6	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
	7	amarillento	incoloro	amarillento	muy ligeramente amarillento	amarillento	muy ligeramente amarillento
	8	- pH 7	amarillo muy pálido	- pH 7	amarillo muy pálido	- pH 7	amarillento
	9	- pH 7	amarillo pálido	- pH 7	amarillo pálido	- pH 7	amarillento
	10	- pH 7	amarillo pálido	- pH 7	amarillo pálido	- pH 7	amarillo
	11	- pH 7	amarillo	- pH 7	amarillo	- pH 7	amarillo intenso
	12	- pH 7	- pH 11	- pH 7	- pH 11	- pH 7	- pH 11

Volúmen soln. reactivo	1 gota		4 gotas		7 gotas		
	Solvente	Solución	Solvente	Solución	Solvente	Solución	
pH de la solución reguladora en contacto	3	amarillo ligeramente verdoso pálido	incoloro	amarillo ligeramente verdoso	incoloro	amarillo verdoso	incoloro
	4	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
	5	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
	6	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
	7	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
	8	incoloro	amarillo pálido	amarillo ligeramente verdoso pálido	amarillo débil	amarillo ligeramente verdoso pálido	amarillo intenso
	9	incoloro	amarillo débil	incoloro	amarillo	incoloro	amarillo intenso
	10	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9
	11	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9
	12	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9

Volumen soln. reactivo	2 gotas		4 gotas		7 gotas		
	Solvente	Solución	Solvente	Solución	Solvente	Solución	
pH de la solución reguladora en contacto	3	amarillo ligera- mente ver- de, opalescente	incoloro	amarillo ligera- mente ver- de	incoloro	amarillo verdoso	incoloro
	4	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
	5	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
	6	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
	7	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
	8	ligera- mente amaril- lento	ligera- mente amaril- lento	amarillo ligera- mente ver- de	ligera- mente amaril- lento	ligera- mente amaril- lento	ligera- mente amaril- lento
	9	incoloro	amarillo débil	incoloro	amarillo	incoloro	amarillo intenso
	10	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9
	11	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9
	12	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9

Volumen solu- ción	1 gota		4 gotas		7 gotas		
	Solvente	Solución	Solvente	Solución	Solvente	Solución	
pH de la solución reguladora en contacto		amarillo ligeramente verdoso pálido	amarillo verdoso débil	incoloro	amarillo verdoso	incoloro	
	4	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
	5	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
	6	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
	7	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
	8	- pH 3	incoloro	amarillo verdoso	ligeramente amarillento	amarillo verdoso	ligeramente amarillento
	9	incoloro	amarillo débil	amarillento	amarillo	amarillento	amarillo intenso
	10	incoloro	- pH 9	ligeramente amarillento	- pH 9	ligeramente amarillento	- pH 9
	11	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9
	12	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 9

Volumen soln. reactivo	1 gota		4 gotas		7 gotas	
	Solvente	Solución	Solvente	Solución	Solvente	Solución
3	amarillo pálido	incoloro	amarillo	incoloro	amarillo	incoloro
4	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
5	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro	- pH 3	incoloro
6	- pH 3	incoloro	- pH 3	ligera-mente amarillento	- pH 3	amarillo débil
7	- pH 3	incoloro	- pH 3	ligera-mente amarillento	- pH 3	amarillo
8	amarillento	amarillo pálido	amarillo pálido	amarillo	amarillo débil	amarillo intenso
9	incoloro	amarillo débil	incoloro	- pH 8	incoloro	- pH 8
10	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 8	incoloro	- pH 8
11	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 8	incoloro	- pH 8
12	incoloro	- pH 9	incoloro	- pH 8	incoloro	- pH 8

pH de la solución reguladora en contacto

De todas estas series de ensayos se pudo sacar en conclusión que:

- 1) El cobre reacciona con el β -nitroso- α -naftol dando un compuesto de color anaranjado rojizo, que precipita en medio neutro y se destruye en medios ácidos y alcalinos.
- 2) El complejo es soluble en distintos solventes insolubles en agua, como ser benceno, tolueno, xileno, eter etílico, alcohol amílico y cloroformo. La solubilidad es algo menor en acetato de etilo y en tetracloruro de carbono, siendo insoluble en eter de petróleo.
- 3) La estabilidad de estas soluciones ha sido muy buena para tolueno, alcohol amílico, cloroformo y, dentro de su menor solubilidad, para acetato de etilo y tetracloruro de carbono. Con benceno, xileno y eter etílico se observó una precipitación progresiva del complejo. Esta diferencia, especialmente en el primer caso, es posible se deba a la calidad del solvente utilizado. El empleo de eter etílico presentó el inconveniente de su gran volatilidad.
- 4) La intensidad de la coloración observada depende, a igualdad de concentración de cobre, del volumen de disolvente empleado.
- 5) El complejo disuelto en los solventes mencionados se mantiene prácticamente estable frente a soluciones acuosas de pH comprendido entre 6 y 10 y se destruye frente a pH mayores y menores.
- 6) El β -nitroso- α -naftol es muy soluble en los solventes emple-

ades frente a soluciones acuosas de pH 7 y menores; su solubilidad disminuye frente a soluciones de pH 8 y, en general, es insoluble en los solventes utilizados, frente a soluciones acuosas de pH mayores. Utilizando como solvente al alcohol amílico se observó una solubilidad apreciable en éste, aún a pH 12.

f) Técnica para la investigación cualitativa.

Se trató de aprovechar las circunstancias expuestas en los puntos anteriores para extraer el complejo de la fase acuosa y eliminar luego el exceso de reactivo del solvente. Como disolvente del nitrosonaftolato de cobre se utilizó el tolueno.

Para lograr este objeto se realizaron ensayos consistentes en lo siguiente: se tomó una serie de tubos de ensayo, se colocó en cada uno 1ml. de solución 0,001N de sulfato cúprico, más 1 ml de tolueno, se agitó y se dejó reposar; luego se agregó una gota de una solución alcalina. Se utilizaron las soluciones siguientes: soluciones reguladoras de pH 8, 9, 10; hidróxido sódico normal, 0,5 normal y 0,1 normal; carbonato de sodio al 4% y bicarbonato de sodio al 8%. Se agitó, dejó reposar y observó los resultados consignados en el cuadro XIX. Paralelamente se realizó una serie de ensayos iguales utilizando una solución 0,0001N de sulfato cúprico con los resultados que se indican en el cuadro XX

Como consecuencia de estos ensayos se consideró el empleo de una solución 0,1N de NaOH como la más conveniente para eliminar del solvente el exceso de reactivo.

g) Sensibilidad de la reacción.

A efectos de determinar la sensibilidad de la reacción estudiada se aplicó la técnica que se consideró más conveniente en el punto anterior, a soluciones de sulfato cúprico de diferentes concentraciones, realizándose tres series de ensayos. En primer término se procedió con soluciones 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} y $10^{-6}N$; luego con soluciones que contenían 1 - 0,5 - 0,4 - 0,3 - 0,2 - 0,1 - 0,05 - 0,02 y 0,01 % de cobre por mililitro, efectuándose en cada caso la extracción con 1 ml de tolueno. Y por último se utilizaron soluciones conteniendo 1,0 - 0,5 - 0,2 - 0,1 - 0,05 - 0,02 y 0,01 % de cobre/ml y efectuando la extracción con solo 0,5 ml de tolueno. En cada serie se efectuaron los ensayos por triplicado y paralelamente se realizaron ensayos en blanco. Los resultados figuran en los cuadros XXI/XXIII.

Se llegó así, efectuando la extracción con 1 ml de tolueno, a apreciar directamente 0,2 % de cobre disueltas en 1 ml de solución acuosa (1:5.000.000) y por comparación con un ensayo en blanco 0,1 % de cobre disueltos en igual volumen (1:10.000.000). Efectuando la extracción con 0,5 ml de tolueno se apreció directamente 0,1 % de cobre y por comparación con un ensayo en blanco 0,05 % de cobre en igual volumen; un mililitro de solución (dilución límite o concentración límite 1:20.000.000).

1 ml de solución de sulfato cúprico de concentración igual a

10 ⁻² N	10 ⁻³ N	10 ⁻⁴ N	10 ⁻⁵ N	10 ⁻⁶ N	agua bidestilada
--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	------------------

+ 0,1 ml de solución de resorcinol

amarillado rojizo intenso	amarillado débil	amarillo	amarillo	amarillo	amarillo
---------------------------	------------------	----------	----------	----------	----------

+ 1 ml de tolueno

amarillado débilmente	amarillo	amarillo	amarillo	amarillo	amarillo
incoloro	incoloro	incoloro	incoloro	incoloro	incoloro

+ 1 gota de NaOH 0,1 N

amarillado rojizo intenso	amarillado rojizo	amarillado	violáceo	incoloro	incoloro
amarillo	amarillo	amarillo	amarillo	amarillo	amarillo

1 ml de solución de sulfato cúprico de concentración igual a

Ca/ml	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	agua blanda filtrada
	amarillo algo oscuro	amarillo algo oscuro	amarillo algo oscuro	amarillo	amarillo	amarillo	

+ 0,1 ml de solución de reactivo

+ 1 ml tolueno

	amarillo algo oscuro	amarillo algo oscuro	amarillo algo oscuro	amarillo	amarillo	amarillo	amarillo
	amarillo algo oscuro	amarillo algo oscuro	amarillo algo oscuro	amarillo	amarillo	amarillo	amarillo
	incoloro	incoloro	incoloro	incoloro	incoloro	incoloro	incoloro

+ una gota de NaOH 0,1 N

	violáceo débil	violáceo débil	violáceo débil	violáceo muy débilmente violáceo (por separa 0,5 ml)	incoloro	incoloro	incoloro
	amarillo intenso	amarillo intenso	amarillo intenso	amarillo intenso	amarillo intenso	amarillo intenso	amarillo intenso

Soln. de Tolueno

Soln. de Tolueno

III.-Estudios cuantitativos.

a) Ensayos preliminares.

Todos los ensayos descriptos fueron realizados por triplicado, repetidos en distintas ocasiones y sobre soluciones de igual concentración, preparadas en distintas oportunidades.

Las observaciones se efectuaron siempre por transparencia, con luz natural, en tubos de igual diámetro y sobre el fondo blanco que proporcionó una hoja de papel común para escritura a máquina, intercalado entre la fuente de luz (una ventana) y los tubos.

1) Se dispuso una serie de tubos de ensayo conteniendo cada uno un mililitro de solución de sulfato cúprico de concentración igual a 1 $\%$ de Cu/ml.; se agregó 0,1 ml de la solución de reactivo y se agitó. Se adicionó luego en cada tubo un mililitro de tolueno y se agitó enérgicamente. Al separarse completamente la fase acuosa de la toluénica se observó en esta una coloración amarilla, algo ocre, tono distinto del amarillo que presentó el tolueno en un ensayo en blanco realizado paralelamente, empleando 1 ml de agua bidestilada en lugar de solución cúprica. La capa acuosa en todos los casos quedó incolora.

En cada tubo se agregó una gota de hidróxido sódico 0,1 N y se agitó enérgicamente; se observó entonces una coloración amarilla intensa en la fase acuosa (nitrosonaftolato de sodio) y un color violáceo en el tolueno (nitrosonaftolato de cobre).

Comparados los distintos tubos se observó idéntica coloración en todos los ensayos que contenían igual cantidad de cobre, coloración que se mantuvo estable por más de 72 horas, puesto que repetidos los ensayos a las 24, 48 y 72 horas, se obtuvieron iguales resultados.

Los ensayos en blanco no acusaron coloración alguna en la capa toluénica.

Idénticos resultados se obtuvieron utilizando una solución cúprica que contenía 5 $\frac{1}{2}$ de cobre/ml., con la única diferencia de que en estos ensayos la coloración fué anaranjado rojizo y de intensidad mucho mayor que en el caso anterior.

2) En una serie de tubos de ensayo conteniendo cada uno 1 ml de solución de sulfato cúprico de concentración igual a 1 $\frac{1}{2}$ de cobre por mililitro, se practicaron las siguientes diluciones:

Tubo	ml. solución 1 $\frac{1}{2}$ Cu/ml	ml. agua destilada	Relación de dilución
1	1	--	1:1.000.000
2	1	1	1:2.000.000
3	1	2	1:3.000.000
4	1	3	1:4.000.000
5	1	4	1:5.000.000
6	1	5	1:6.000.000
7	1	10	1:11.000.000
8	1	15	1:16.000.000
9	---	1	---
10	---	15	---

Se agregó a cada tubo 0,1 ml de la solución de reactivo, se agitó enérgicamente, se adicionó 1 ml de tolueno y se repitió la agitación. Separadas las fases acuosa y toluénica, se agregó 1 gota de hidróxido de sodio 0,1 N y se volvió a agitar. Se observó idéntica coloración en el tolueno, en todos los tubos que contenían cobre y ausencia de coloración en los que solo contenían agua bidestilada.

En consecuencia: la coloración observada, empleando en todos los casos igual volumen de tolueno y operando en las condiciones descritas, dependió de la cantidad absoluta de cobre presente en la solución y, por lo menos dentro de los límites ensayados, fué independiente del volumen de solución en que el cobre se halla disuelto.

b) Ensayo del método colorimétrico.

A partir de la solución de sulfato cúprico de concentración igual a 100 $\frac{\text{g}}{\text{ml}}$ de cobre/ml, se prepararon soluciones tipo que contenían 1, 2, 10 $\frac{\text{g}}{\text{ml}}$ de Cu/ml y otra serie que contenía 0,1 0,2 1, 0 $\frac{\text{g}}{\text{ml}}$ de Cu/ml. Con ambas series de soluciones se realizaron ensayos consistentes en aplicar la técnica ya descrita sobre 1 ml. de cada solución y observar y comparar las coloraciones obtenidas.

En el primer caso se obtuvo una graduación de coloraciones desde el violáceo, para concentración de 1 $\frac{\text{g}}{\text{ml}}$ de Cu/ml, hasta un amarillado rojizo intenso, para 10 $\frac{\text{g}}{\text{ml}}$ de Cu/ml. La intensidad de las

coloraciones hizo dificultoso apreciar las diferencias existentes entre las que presentaban dos tubos consecutivos, razón por la cual se repitieron los ensayos empleando para la extracción del complejo de la fase acuosa 5 ml de tolueno. Se obtuvo en cada caso una escala de coloración menor que la obtenida en la serie inmediatamente anterior. Con dos mililitros de tolueno la escala acusa una coloración aceptable; pero es de hacer notar que un observador no experimentado encuentre dificultades, en cualquiera de los tres casos, para diferenciar la coloración de dos tubos contiguos cuando la concentración es mayor de 4 a 5 γ de Cu/ml. Tomando los tubos alternadamente, es decir con una diferencia de 2 γ de Cu/ml, la distinción de las distintas coloraciones se hizo sin mayor dificultad.

Estos tubos pueden ser empleados como testigos para la determinación cuantitativa aproximada de pequeñas cantidades de cobre. Como comprobación de lo expuesto se prepararon soluciones de diversas concentraciones de cobre, comprendidas entre 1 y 10 γ de Cu/ml., y sobre 1 ml. de estas soluciones se practicó la técnica analítica ya descrita y se comparó las coloraciones obtenidas con las de los tubos testigos. Las comparaciones fueron efectuadas por tres observadores, uno de los cuales nunca había experimentado en esta clase de observaciones y sin conocimientos sobre la materia. Los resultados fueron los siguientes:

Concentración de la solución de Cu/ml.	Resultados hallados por observador	
	experimentado	no experimentado
0,13	entre 1 y 2	2
0,37	entre 3 y 4	entre 4 y 5
0,28	entre 2 y 3	3
0,74	7	entre 8 y 9

Con la segunda serie de soluciones preparada, se obtuvieron coloraciones violáceas muy débiles, pero procediendo en forma análoga al caso anterior fué posible efectuar una correcta diferenciación de los colores resultantes.

c) Ensayo del método fotométrico.

Se utilizó para estos ensayos un fotómetro de Pulfrich-Zeiss, dispuesto horizontalmente sobre un banco óptico, utilizando cubetas de 0,5 cm.

1) Elección del filtro:

Se operó con una solución que contenía aproximadamente 4 de Cu/ml. y sobre 2 ml de esta solución se aplicó la técnica descripta, utilizando para la extracción del complejo unos 4 ml. de tolueno. Se utilizaron los once filtros espectrales disponibles, cuyos máximos de transparencia, así como las extinciones medidas se consignan en el cuadro siguiente. Se empleó tolueno en la cubeta de compensación. Posteriormente se repitieron las observaciones en forma análoga colocando en la cubeta una solución de reactivo en tolueno. Esta solución toluénica fué obtenida agregando sobre unos

3 ml de agua bidestilada, aproximadamente 2 ml de solución de reactivo y efectuando la extracción con 4 ml de tolueno. En la cubeta de compensación también se empleó en esta oportunidad, tolueno.

Filtro	Centro de máxima transparencia en m μ . (46)	Extinción medida	
		Solución de complejo	Solución de reactivo
S 43	434	0,25	1,22
S 45	450	0,19	0,89
S 47	465	0,21	0,63
S 50	494	0,22	0,26
S 53	530	0,21	0,095
S 57	572	0,18	0,080
S 59	590	0,12	0,060
S 61	619	0,08	0,040
S 66	666	0,05	0,030
S 72	729	0,04	0,025
S 75	750	0,03	0,015

Los valores obtenidos fueron llevados a un gráfico: Centros de máxima transparencia del filtro utilizado- extinción medida, en el caso de la solución toluénica del complejo cúprico. Se obtuvo de esta manera una curva que posee un pequeño máximo para el filtro S 50, que fué el que se utilizó en las observaciones posteriores, filtro cuyo color aproximado es el azul (Gráfico 1)

FORMA

- 25 -

2) Determinación del coeficiente de extinción específico.

A partir de una solución de sulfato cúprico de concentración igual a 100 $\frac{\text{g}}{\text{l}}$ de Cu/ml . se prepararon, por diluciones convenientes con agua bidestilada, soluciones conteniendo 2, 4, 6, 10, 16 y 20 $\frac{\text{g}}{\text{l}}$ de Cu/ml . En sendos tubos de ensayo se colocaron 2 ml de cada una de las soluciones mencionadas y se les adicionó 0,2 ml de solución de reactivo a las dos primeras, 0,3 ml para las dos siguientes y 0,4 para las dos últimas. Se agitó, se agregó en cada tubo 4 ml de tolueno y se repitió la agitación, separados los dos líquidos, se dejó caer en cada tubo de ensayo una gota de hidróxido sódico 0,1 N: se agitó, se dejó en reposo y, luego, sucesivamente, se utilizó parte de la solución toluénica para efectuar las determinaciones de la extinción, en el fotómetro de Dufrión, empleando una cubeta de 0,499 cm y como solución compensadora el tolueno utilizado en un ensayo en blanco, practicado paralelamente sobre 2 ml de agua bidestilada, e igual cantidad de los otros reactivos.

En el cuadro siguiente se consiguen las extinciones medidas, siendo estos valores el promedio de una serie de 5 a 7 lecturas, en cada caso. Con estos valores se efectuaron los cálculos de ξ_0 en base a la fórmula

$$\xi_0 = \frac{E}{l \cdot c}$$

Donde ξ_0 es el coeficien-

te de extinción específico para 1 $\frac{\text{g}}{\text{l}}$ de cobre, E la extinción medida, l el espesor de la cubeta y c la concentración del cobre en

λ /ml.

Concentración de Cu/ml. (c)	Extinción medida para l=0,99 cm. (E)	Coefficiente de extinción específico para 1 l de Cu (ϵ_0)
2	0,104	0,104
4	0,192	0,096
8	0,333	0,083
12	0,468	0,078
16	0,588	0,075
20	0,720	0,073

Los valores obtenidos para ϵ_0 , calculados a partir de los valores de extinción medidos para soluciones de concentraciones de cobre crecientes, según se observa en el cuadro precedente, disminuye. De la falta de constancia de este valor se deduce que, por lo menos en las condiciones de la experiencia, la ley de Lambert-Beer no es seguida por el complejo formado por el Cobre y el β -nitroso- α -naitol, disuelto en tolueno. Una demostración de este hecho se obtuvo también llevando a un gráfico los valores de las extinciones medidas para las distintas concentraciones; en esta forma se obtuvo una línea curva (Gráfico 2), en lugar de la recta que indicaría que el compuesto cumple la ley de Lambert-Beer.

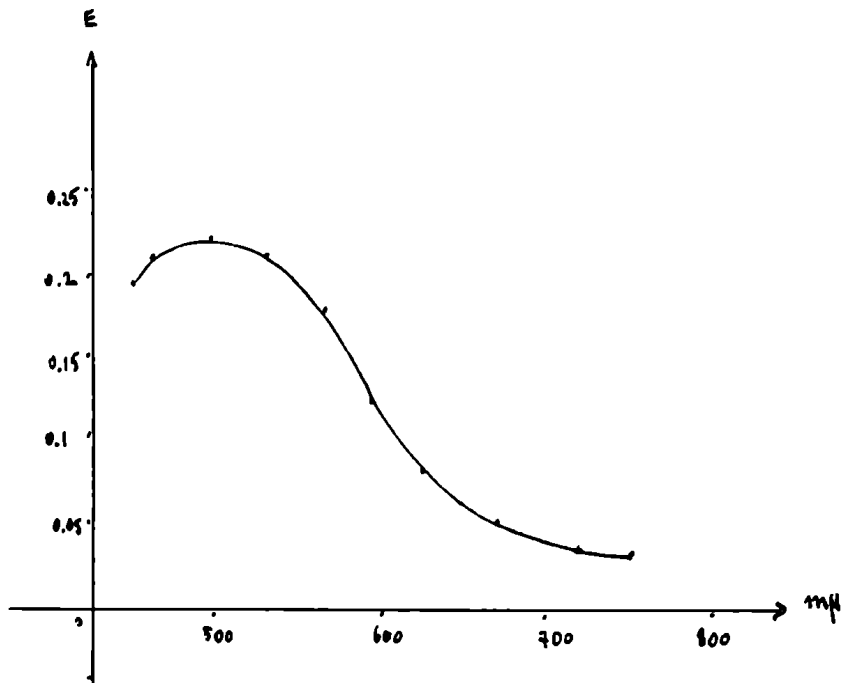


Gráfico #1.

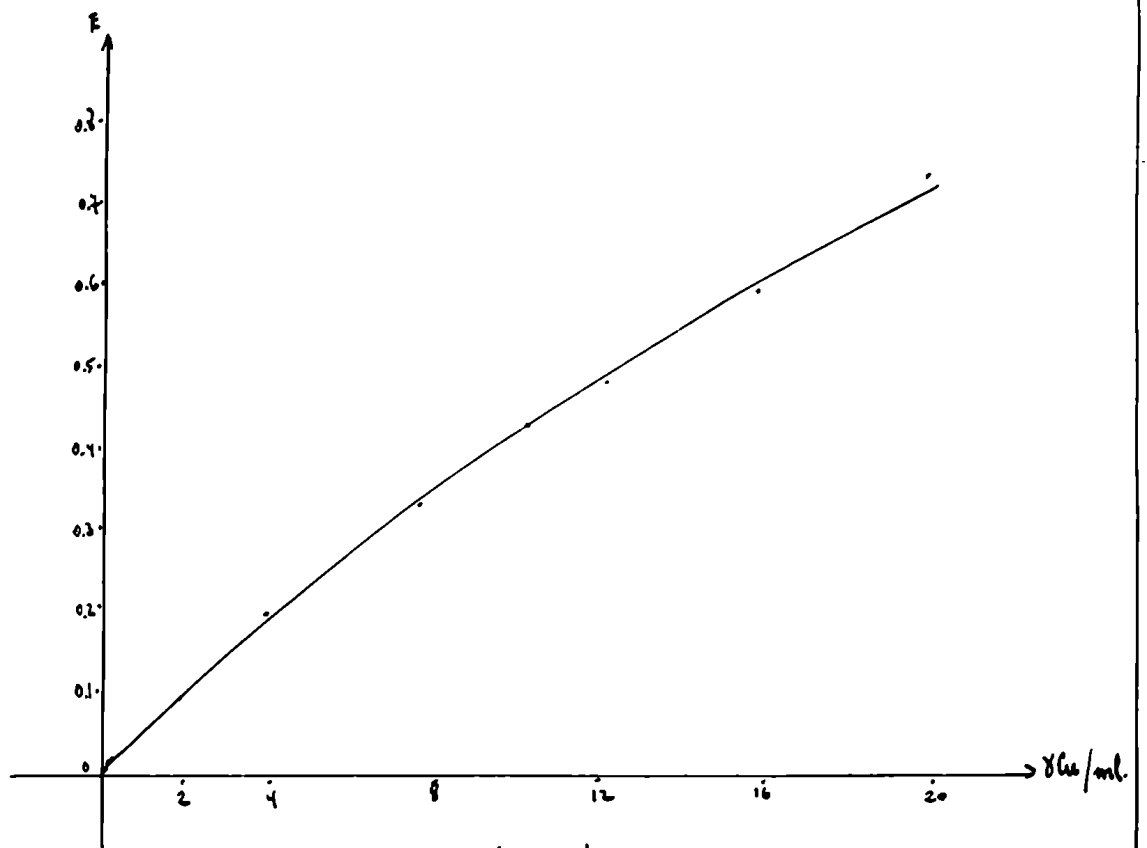


Gráfico #2.

III-RESUMEN

- 1) Se ha estudiado un método cuali-cuantitativo para la determinación de pequeñas concentraciones de cobre, utilizando como reactivo el β -nitroso- α -naftol; con el objeto de intentar posteriormente su aplicación a la investigación de cobre en bebidas y productos alimenticios.
- 2) Se han estudiado las propiedades químicas del complejo formado por el cobre y el β -nitroso- α -naftol; su solubilidad en distintos solventes inmiscibles con agua; la estabilidad de estas soluciones, aisladas y frente a soluciones acuosas de pH comprendido entre 3 y 12. Paralelamente se estudió la solubilidad del reactivo en iguales condiciones.
- 3) La coloración del complejo y los resultados de los estudios señalados en 2) se aprovecharon para el reconocimiento de pequeñas concentraciones de cobre. Se encontró un límite de identificación de 0,05 μ de cobre en una concentración límite de 1:20.000.000.
- 4) Se ha ensayado la aplicación de la reacción estudiada, para la determinación cuantitativa de pequeñas cantidades de cobre; se ha aplicado un método por colorimetría directa y otro por fotometría. En las condiciones observadas se comprobó que las soluciones de complejo cumplen la ley de Lambert-Beer.-

IV.- BIBLIOGRAFIA.-

- (1) - Adam, W.B.-Univ.Bristol .Fruit and Vegetable Preservation.Re
search Sta.Camp.Am.Rept. 1944-20-7
C.A. 39-4993-(1945)
- (2) - Agnwer, W.J. - Giorn.de Chim.aplicatta, 11-19--(1929)
- (3) - Aloy, J. y Veldiguié, H.- Bull.Soc.Chim. 31-1176/9-(1922)
- (4) - Beckett, T y Malcolm Dyson, G.- J.Chem.Soc. (1937)-1358/62
C.A. 31-3389-(1937)
- (5) - Belluci, J. - Gazz.Chim. Ital. 49-294-(1920)
C.A. 14-1945-(1920)
- (6) - Belluci, J. y Sevoia, G.- Chem.Zentr. 1-253-(1924)
C.A. 18-3333-(1924)
- (7) - Bogosloskii, B.M. y Krasnova, V.S.- J.Applied Chem.(U.R.S.S.)
9-752/3-(1936)-C.A. 30-7492-(1936)
- (8) - Bonoldi, V. y R. y O. Fonseca Ribeiro.- Rev.Facultade Med.
Vet.Univ.Sao Paulo. 2-233-46-(1944)CA-36-4326
- (9) - Boyland, E.-The Analyst - 71-236/7-(1946)
- (10) - Bräu, E.F.,-Rev.Facultad Cienc.Quim.(univ.Nac.de La Plata)
10-43/5-(1935)
- (11) - Brechenridge, J.G., Lewis, R.W.J. y Quick, L.A. - Can.J.Re-
search1-B-258/65-(1939)-C.A.33-9184-(1939)
- (12) - Buscarons Ubeda F. y Alba R. - Anales Fis-Quim.37-350/5
(1941)-C.A. 37-48-(1943)
- (13) - Cacciapuotti, B.M., y Perfa, E. -Ann.Chim.Aplicatta -29-166-
(1939).
- (14) - Clemedson, C.J. y Norbery B. -Acta.Physiol.Scand.-9-118/33-
(1935). C.A. 39-4977-(1945)
- (15) - Dich, J. - Z.Anal.Chem. III-260-3-(1938)
C.A. 32-2048-(1938)
- (16) - Dubsky, J.V., Langer, A. y Strward, M. Collection Czechoslow.
Chem.Commum. 10-103/26-(1938).C.A.32-4472-
(1938)
- (17) - Dubsky, J.V.y Vrborá, V. - Chem.Obzor. 16-115/17(1941)
C.A. 37-3365-(1943).
- (18) - Eicholtz F.- Arch.Exptl.Path u.Pharmakol. 32-698/01-(1934)
C.A. 28-4481-(1934)
- (19) - Erdez, L. - Kém.Lapja 2-45/7-65/7-(1943) -C.A. 33-6228-(1944)
- (20) - Feigl, F. - Specific and Special Reactions for use in quali-
tative analysis. 1940.
- (21) - Feigl, F. - Qualitative analysis bay Spot Test-2°Ed.1939.

F. O. F. N. A.

- 2 -

- (23) - Feigl, F. y Stern, H. Z. Anal. Chim. 60-31-(1921)
C.A. 15-2599-(1921)
- (24) - Fischer H. - Mikrochemie -30-38/56 -1942
C.A. 37- (1943)
- (25) - Flagg, J.F. y Furman N.H. - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12-529/31-
(1940)- C.A. 34-7247-(1940)
- (26) - Fuksman, M. Invest. y det. cuant. de Co con β -nitroso- α -naf
tol. Tesis. Univ. Nec. Tucuzán (1943)
- (27) - Gilbreath J.H. y Haendber, H.H. - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14-866/7-
(1942)- C.A. 37- (1943)
- (28) - Guke Sircar, S.S. y Bhattacharjee, S. Ch. - J. Indian Chem. Soc. 18-
155/60-161-163-(1941) C.A. 35-7669-(1941)
- (29) - Hart, K.B., Steinbock, H. Faddel, J. y Elvehjem, C.A. - J. Biol. Chem
77- 797-(1928) citado por (36)
- (30) - Heyman H., y Kerley, L.F. The Analyst- 64-502/3-(1939)
C.A. 33-6754-(1939)
- (31) - Henriquez R. y Ilinski J. Ber. 18-706-(1885) citado por (47)
- (32) - Hovorka, V. y Sykora V. - Collection Czechoslow. Chem. Commun.
10-83/92-(1938)-C.A. 32-4460-(1938)
- (33) - Hovorka, V. y Sykora V. - Collection Czechoslow. Chem. Commun.
11-70/6 -(1939)-C.A. 33-3287-(1939)
- (34) - Hovorka, V. y Vorisek J. - Chem. Zentr. (1942)-11-573.
C.A. 37-5321-(1943)
- (35) - Ilinski, J. - Ber. 17-2592(1884) citado por (66)
- (36) - Jacobs, M.B. - The chemistry and technology of Food and Food
Products. 1944.
- (37) - Jung, W., C.E. Cardini y Fuksman, M. Anales Asoc. Quim. Arg.
31-122/38-(1943)
- (38) - Jung, W., C.E. Cardini y Fuksman, M. Anales Asoc. Quim. Arg.
31-199/201-(1943)
- (39) - Kurós, M. - Chem Obzor. 14-155/9-(1939)-
C.A. 33-7235-(1939)
- (40) - Kul'berg, L.M. - J. Applied Chem. (U.R.S.S.) -10-567/9-(1937)
C.A. 31-6129-(1937)
- (41) - Langer, A. - Mikrochemie - 25-71/81-(1930)- C.A. 24-765-(1930)
- (42) - Levin Nielsen, A. - Acta. Med. Scand. 118-87/91-92/6-(1944)
C.A. 39-3577-(1945)
- (43) - Libera M., C.H. - Rev. Quim. Farm. (Rio de Janeiro) 2-153-(1938)
C.A. 33-4545-(1939)
- (44) - Lindow, C.W., Elvehjem, C.A. y Peterson W.H. J. Biol. Chem. 82
465-(1929) citado por (36)
- (45) - Macpherson, H.T. y Steward, J. - Biochem. J. 32-763/67-(1938)
C.A. 32-6971-(1938)

I. C. F. N. A.

- 3 -

- (46)- Marenzi, A.D. Fotometría (1941)
- (47)- Mellan, I. - Organic reagents in inorganic analysis (1941)
- (48)- Koeller T. - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. - 15-346/9-(1943)
C. A. 37-3690-(1943)
- (49)- Koss, M.L. y Mellor M.G. - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15-116/18-
(1943) - C.A. 37-2297-(1943)
- (50)- Muller, R.M. y Burtzell H. - Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta-28-
209/28-(1940)- C. A. 34-776-(1940)
- (51)- Naito, T. y Suzuki, M. - J. Pharm. Soc. Japan- 53-807/11-(1936)
C. A. 33-71-(1939)
- (52)- Nifo, E. y Calvet, F. - Anales Soc. Esp. Fis. Quim. 32-698/701-(1934)
C. A. 28-6651-(1934)
- (53)- Pozzi - Esiot E. - Rev. cienc. (Perú)-39-Nº 421-31/4-(1937)
C. A. 32-2048-(1938)
- (54)- Sá, A. - Anales Farm-Bioquim. (Bs.As) 4-77/80-(1933)
C. A. 28-3027-(1939)
- (55)- Server, L.A. - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10-378-(1938)
- (56)- Sheintz, U.G. - J. Gen. Chem. (U.R.S.S.)-8-596/601-(1938)
C. A. 32-1248-(1939)
- (57)- Shennan R.J.- J. Soc. Chem. Ind. 61-164-(1942)
C. A. 37-1095-(1943)
- (58)- Snell F.D. y Biffen F.W.- Commercial Methods of Analysis (1944)
- (59)- Snell F.D. y Snell C.T.- Colorimetric Methods of Analysis
(1936)
- (60)- Steigman, A. J. Soc. Chem. Ind.-62-42/3-(1943)-
C. A. 37-3689-(1943)
- (61)- Tanui, K. Hosimiya H. e Ikeda T.- J. Chem. Soc. Japan -61-269/76
(1940). C. A. 34-4687-(1940)
- (62)- Treadwell, F.P.- Tratado de Química Analítica, II, Análisis
cuantitativo (1940)
- (63)- Van Nieuwenburg, C.J., Böttger, W., Feigl, F., Komarovskiy A.S.
y Strafford N.- "Tableaux de Réactifs pour l'Analyse minérale"
Premier rapport de la "Comission international des Réactions
et Réactifs analytiques nouveaux" de l' "Union International
de Chimie" (1938)
- (64)- Weber, H. Z. Anal. Chem. 36-699-(1897) citado por (47)
- (65)- Yoe, J.H. Colorimetry-Nephelometry -(1928)

FOETBA.

- 4 -

- (66) - Yoe, J.H. y Barton Ch/J. - Ind-Eng.Chem.Anal.Ed. 12-405-
(1940)
- (67) - Mellor J.W. - A comprehensive treatise of Inorganic and Theo
rical Chemistry (1937)
- (68) - Anders Hignboon, C. y Sandman F. Chem.Zentr. 1943-I-761
C.A.-38-6228-(1944)
- (69) - Krumholz P. y Hönel F.- Mikrochim. Acta.-2-177/83-(1937)
C.A.-32-877-(1938).
