

Tesis de Posgrado

Determinación colorimétrica de los fosfatos : influencia de ciertos factores

Brotman, Carlos Jacobo

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:

Brotman, Carlos Jacobo. (1947). Determinación colorimétrica de los fosfatos : influencia de ciertos factores. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0506_Brotman.pdf

Cita tipo Chicago:

Brotman, Carlos Jacobo. "Determinación colorimétrica de los fosfatos : influencia de ciertos factores". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0506_Brotman.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

TESIS

DETERMINACION COLORIMETRICA DE LOS FOSFATOS.
INFLUENCIA DE CIERTOS FACTORES.

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO

de

DOCTOR EN QUIMICA

por

CARLOS JACOBO BROTMAN

1947

Tesis : 506

Trabajo realizado en
los laboratorios de
la Cátedra de Química
Analítica Cualitativa
de la F.C.E.F.N.

- a) Variación de concentración de reactivos:
- 1) Con el molibdato de amonio.
 - 2) Con el ácido nítrico.
 - 3) Con el nitrato de amonio.
 - 4) Variación de la concentración del fosfato monopotásico.
- b) Variación del volumen total de la solución.
- c) Verificación de la Ley de Beer.
- d) Diferencias que se observan no efectuando la reprecipitación.
- e) Variación de la temperatura en la reprecipitación.
- f) Interferencia del cloruro de sodio.
-

CONIA

PADRINO DE TESIS

PROF. DR. REINALDO VANOSSI.



MIS PADRES

ME ES GRATO HACER PRESENTE LA EXPRESION
DE MI MAS SINCERO AGRADECIMIENTO A MI
ANTIGUO PROFESOR DE QUIMICA EL DR. REI-
NALDO VANOSI, QUIEN TAN EFICAZMENTE
CONTRIBUYO A FACILITAR LA PRESENTACION
DE MI TRABAJO DE TESIS.

MÉTODOS COLORIMÉTRICOS.

Los métodos colorimétricos de análisis, consisten en tratar una solución con un reactivo de modo tal, que se produzca un color proporcional en intensidad a la sustancia presente en la solución.

Una vez producido el color, la solución que contiene una cantidad desconocida de la sustancia a determinar, se compara con una solución tipo siguiendo uno de los siguientes métodos:

8) La solución llevada a un volumen definido se compara con una serie de tipos del mismo volumen en los cuales se conoce la concentración de la sustancia objeto de la experiencia.

El valor de la incógnita se toma del tipo que mas conforma a la solución.

2) Ambas soluciones se vierten en tubos graduados, diluyéndose la mas oscura hasta que su color observado horizontalmente a través del tubo es el mismo que el de la otra. Una vez logrado este requisito, cada unidad de volumen de la solución, debe contener la misma cantidad de sustancia analizada que cada unidad de volumen de la otra. Es decir, la totalidad de sustancia analizada en ambas soluciones es directamente proporcional a sus respectivos volúmenes.

3) Se vierte la solución que contiene una sustancia de concentración conocida en un tubo graduado de base plana, haciendo lo mismo con la solución tipo en un tubo similar hasta que las intensidades de color observadas longitudinalmente en ambas columnas del líquido son idénticas. La cantidad de sustancia analizada será en ambos tubos la misma.

Como la concentración en el tipo es conocida puede calcularse la de la otra solución.

El colorímetro adquiere día a día mayor importancia en la práctica analítica, pues permite la obtención de resultados con mucha rapidez.

Los métodos colorimétricos insumen de 5' a una hora, desde el comienzo de la determinación, que en muchos casos se reduce a la mitad del tiempo necesario para determinaciones similares, siguiendo otros métodos.

La luz blanca al pasar a través de un medio cualquiera, es absorbida en parte. Tratándose del agua la absorción es pequeña.

La variación en la absorción de 2 columnas de agua una de 30mm. y otra de 40 mm. de espesor sería despreciable para los fines colorimétricos.

Un análisis espectroscópico de la luz transmi-

tida a través de una solución de SO_4Cu , acusaría una absorción menor en el azul que en el resto de los colores.

La colorimetría opera únicamente con luz compuesta.

La luz se envía a través de una capa líquida encerrada entre 2 superficies planas o formando cufia y se compara con la luz que pasa a través de otra disolución contenida en la misma forma que la anterior en un recipiente adecuado.

Como en un polarímetro, se ven 2 medios campos cuya iluminación puede fácilmente igualarse de un modo mensurable.

Se determina pues la pérdida de luz en una disolución por la presencia de la sustancia disuelta.

Y como la pérdida de luz está en estrecha relación con la concentración de la disolución, se la puede utilizar para la medida de esta.

Por lo que respecta a la temperatura debe tenerse en cuenta la regla de Kruss, con arreglo a la cual no deben diferir ambas vasijas en más de 3 grados. Es de suponer que existen excepciones que deben ser estudiadas.

No todos los tonos de color son igualmente adecuados para las medidas colorimétricas. En general esta cualidad aumenta desde el amarillo pasando por el verde hacia el azul.

Por consiguiente, para las disoluciones amarillas o pardas son necesarios los filtros complementarios convenientemente elegidos.

Es muy importante la elección de una concentración adecuada. esto es de disponer de un tono de color conveniente.

En la colorimetría el observador experto evitará el empleo de disoluciones demasiado oscuras y demasiado claras.

FUNDAMENTOS DE LA COLORIMETRIA.

El espesor de una disolución influye, como así también su concentración, en la absorción de la luz por la misma.

Admitiendo que en una disolución, cuyo disolvente como sucede casi siempre es incoloro, es únicamente la cantidad de sustancia coloreada disuelta, que la luz ha de atravesar, la que determina la absorción, se puede aplicar la ley de Beer.

Es evidente que la cantidad de sustancia atravesada por la luz es la misma, si la pérdida de luz originada por la sustancia es en ambos casos también la misma.

Dos disoluciones que se compare cuyas concentraciones son respectivamente C_1 y C_2 , dejan pues pasar a sus través la misma cantidad de luz. Estos aparecen igualmente coloreadas únicamente cuando sus espesores h_1 y h_2 son tales que se verifica que $C_1 \cdot h_1 = C_2 \cdot h_2$

DATOS HISTORICOS DE LA DETERMINACION
COLORIMETRICA DE FOSFATOS.

Ya en el año 1845 Berzelius describe en un trabajo publicado en Lehrbuch der Chemie D.1044 (1845) la composición del precipitado amarillo de fosfomolibdato de amonio.

En el año 1889 F.Hundesbagen determina la fórmula de la sal que nos ocupa aceptada hasta nuestros días: $PO_4(NH_4)_3 \cdot 12MoO_3 \cdot 2NO_3H \cdot H_2O$

Como en el método gravimétrico la determinación de muy pequeñas cantidades de fosfatos no es satisfactoria, conviene titular el precipitado con un álcali o determinarlo colorimétricamente.

Estas indicaciones figuran ya en un trabajo publicado por Lincoln y Barker en J.Am.Chem.Soc. 26,975(1904)

En 1920 Wu reduce el fosfomolibdato de amonio con HI. Leitmeyer hace lo propio con bencidina en medio amoniacal en el año 1928; Losana utiliza el $S_2O_3Na_2$

En todos los casos se desarrolla un color azul intenso.

En un trabajo publicado en J.BIOL.CHEM. 43, 218(1920) se demuestra que el ácido fosfomolib-

dico es mas facil de reducir que el ácido molibdico.

Siguiendo el siguiente orden cronológico, en 1920 Bell y Doisy aumentan con la hidroquinona la serie de reactivos empleados en la determinación de fosfatos.

Muy interesante es la publicación de Briggs donde indica la forma de transformar en verde el color azul del fosfomolibdato de amonio reducido.

Otro reductor empleado y quizás el mejor es el cloruro estañoso, que bajo ciertas condiciones reduce solo al fosfomolibdato según investigaciones efectuadas por Deniges.

Actualmente es muy empleado como el reductor el 1-2-4 aminonaftolsulfónico que desarrolla el color azul con mucha mayor rapidez que el reactivo utilizado por Bell y Doisy.

Ciertos reactivos como el Acido cítrico y oxalico retardan la reduccion.

Otros como el ácido sulfurico, HCl y NO_3H tienen poco efecto en el desarrollo del color.

En 1931 Searrit advierte que la interferencia de nitratos y cloruros, afectan en el proceso de la investigación. No ocurre lo mismo con los sulfatos.

Otros factores que deben tenerse en cuenta son:

1) Todo el fósforo presente debe encontrarse al estado de ácido ortofosfórico.

2) Es indispensable una determinada concentración de ácido, un exceso de NO_3NH_4 y molibdato de amonio para impedir la acción disolvente de aquél, como consecuencia de la ley de acción de las masas.

3) El ácido molibálico blanco que puede coprecipitar con el fosfomolibdato de amonio, no se puede eliminar por el lavado. Se forma cuando la solución contiene exceso de NO_3NH_4 o de molibdato de amonio. También puede formarse si la acidez es baja.

En un trabajo de S. Kitajima en Scientific Papers en 1931, se demuestra que un gran exceso de acidez también es propicio a la formación del precipitado blanco.

PRINCIPIO DEL METODO.

Los métodos empleados comunmente en el laboratorio para la determinación cuantitativa de los fosfatos son:

1) Determinación gravimétrica de los fosfatos:

Ocorre con frecuencia que la solución de fosfatos contiene impurezas, en cuyo caso es conveniente formar el precipitado de fosfomolibdato de amonio en un medio ácido, para evitar la inclusión de cationes, disolviéndose luego en un medio alcalino.

De este modo depurado, se procede a su transformación en fosfato amónico magnésico.

2) Método Volumétrico:

Cuando se sigue este método, se procede a titular con álcali el precipitado de fosfomolibdato de amonio.

Se suele también a titular los fosfatos con sales de uranilo en presencia de un indicador interno o externo, o bien se reduce el precipitado con zinc y ácido sulfúrico y luego se titula con MnO_4K .

3) Método Colorimétrico:

Consiste en determinar la concentración de pequeñas cantidades de fosfatos. Para lo cual, se precede

a reducir el molibdeno contenido en el precipitado mediante ciertos reductores. De estos últimos, uno de los mas usados es el aminonaftolsulfónico (Borotanski); la bencidina (Feigl).

Según Brestak y Dafert el complejo azul tendría la siguiente fórmula: $PO_4H_3 \cdot 11MoO_3 \cdot MoO_2$

M. Saravi emplea como reductor la solución acuosa de sulfato de hidrazina al 2%.

Se lleva la solución a volumen, sometiéndose a un examen colorimétrico.

Basándome en esta técnica para la determinación de fosfatos, estudié los factores mas variados e interferencias de impurezas que influyen en la determinación colorimétrica.

REACTIVOS EN LEADOS.

1) Solución tipo de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$:

Utilicé sal de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ purísimo B.D.H.

He determinado por vía gravimétrica el porcentaje de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ contenido en la sal.

Para determinar su concentración empleé el método de Woy descrito en Treadwell. Su fundamento es:

Si se trata una solución de un fosfato con NO_3NH_4 , bastante NO_3H y exceso de molibdato de amonio, precipita inmediatamente a la temperatura de ebullición incipiente, todo el ácido fosfórico en forma de fosfomolibdato amónico amarillo.

Según Hundeshagen el precipitado amarillo tiene la composición siguiente: $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Contiene por una molécula de P_2O_5 , 24 moléculas de MoO_3 .

En cuanto al modo de operar, según Woy, se empleará siempre 50 ml. de solución que deben contener a lo sumo 0.1 g. de P_2O_5 .

Con esta droga B.D.H. se pesó 1 g. de ella y

se diluyó a 100 ml. y en los ensayos efectuados se tomaron 10 ml de esta solución.

Este método determina los fosfatos en forma de pirofosfato de magnesio, previa precipitación al estado de fosfomolibdato de amonio.

He obtenido así el resultado de 99.70% de sal.

Disolviendo 1.003 g de sal B.D.H., o sea 1g de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ en un litro de agua bidestilada, al calcular la cantidad de P_2O_5 que contiene se llega a un valor de 0.521 g/ltr. Luego 1 ml de solución contiene 1 mg. de P_2O_5 .

2) Agua bidestilada:

Para la determinación de fosfatos por el método colorimétrico es indispensable usar agua bidestilada, ya que el agua destilada común puede contener algo de sílice, que interfiere en la experimentación.

La redestilación se lleva a cabo en el laboratorio.

El balón de destilación que empleamos es de cuello largo y el refrigerante (Liebig) de 30 cm aproximadamente y tiene por objeto disminuir en lo posible el efecto disolvente del vapor de agua

sobre el vidrio.

Para evitar el pasaje de gotas de líquido, he procedido a purificar el agua destilada por pequeñas porciones.

3) Solución de sulfato de hidrazina:

Se prepara una solución de 2% de sulfato de hidrazina en agua destilada.

4) Reactivos del método de Woy:

a) Solución de molibdato de amonio al 3%:

Se disuelve 3 g de molibdato de amonio (Merck) purísimo en agua bidestilada, que se sigue agregando hasta totalizar los 100 ml.

Este reactivo debe ser muy puro al ser empleado, para evitar la interferencia de ciertas impurezas como los silicatos y fosfatos.

Es importante tener la precaución de filtrar la solución toda vez que se la usa, porque puede dar lugar por su estacionamiento a la formación de ácido molibdico insoluble.

b) Solución de NO_3NH_4 :

Se disuelve 340 g. de NO_3NH_4 purísimo (droga Analar) en agua bidestilada y se lleva a un volumen de 1 litro.

c) Solución de lavado:

Se disuelve 50 g. de NO_3NH_4 y 40 ml. de NO_3H en agua bidestilada y se lleva a un volumen de 1 litro.

d) Solución de NO_3H :

Se diluye NO_3H concentrado B.D.H. en agua bidestilada hasta bajar su graduación a 25%.

e) Solución de NaOH : 0.4%:

Se usa para disolver el precipitado amarillo de fosfomolibdato de amonio. Su concentración es aproximadamente 0.1 N.

6) Solución de ClNa al 5%:

Se disuelve 5g. de ClNa de procedencia Analar que no contiene rastros de fosfatos.

La humedad de esta droga fue determinada por calentamiento a 225 grados C. en una mufla termoelectrónica y dió un promedio de 0.22%.

PREPARACION DEL TIPO DE COMPARACION.

Tengamos en cuenta que la cantidad de fosfato monopotásico que hice precipitar fue pequeña. Por lo cual fue necesario tratar con cantidades igualmente pequeñas de reactivos.

Utilicé el conocido método de Woy.

De una pipeta(1ml) controlada hice caer en un vaso de precipitación de 50 ml., 1 ml de solución 0.1% de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ y luego lo diluí con 5 ml. de agua bidestilada. Agregué luego los reactivos de precipitación: en primer término 7.5 ml. de solución de NO_3NH_4 y luego 2.5 ml. de NO_3H 25%.

Calenté la solución hasta que comenzó a desprender burbujas y con el mismo fin, calenté simultáneamente en un segundo vaso, la solución de molibdato de amonio. Adicioné en forma de chorro delgado 5 ml. de la segunda solución al vaso conteniendo el $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$.

Es necesario tener cuidado de agitar la solución con una varilla de vidrio, para que se disperse uniformemente el reactivo, evitando así la concentración del mismo.

Se observa que la solución permanece al principio amarilla y acto seguido precipita cuantitativamente.

Se sigue agitando la solución 1' mas, dejándola en reposo durante 15'.

Hay que tener presente que aún queda un gran exceso de molibdato libre.

Se separa el precipitado mediante un papel de filtración lenta. Se lava el precipitado con solución ácida de NO_3NH_4 varias veces en porciones de 2 ml. hasta eliminar todo el molibdato de amonio remanente, no combinado.

La ausencia completa de este último se comprueba agregando gotas de ferrocianuro de potasio al líquido de lavado, hasta que no forme solución roja de ferrocianuro de molibdeno.

A veces, juntamente al fosfomolibdato de amonio se observa un precipitado blanco de ácido molíbdico, adherido a las paredes del vaso. La formación de este último se debe, a que, según he podido comprobar, al agitar la solución amarilla he tocado las paredes del vaso con la varilla y en estos puntos es donde apareció el ácido molíbdico.

Por esta razón ha de tenerse sumo cuidado de no rozar las paredes del vaso durante la agitación, para evitar la formación de este precipitado blanco, cuya interferencia no permite obtener datos exactos en la experimentación.

El precipitado lavado se disuelve en solución

amoniacal al 8% en caliente sin dificultad alguna.

Se agrega 7.5 ml. de solución de NO_3NH_4 , 2 gotas de solución de molibdato de amonio y 7.5 ml. de agua bidestilada. Se calienta hasta que se desprenden burbujas. Al mismo tiempo se calienta NO_3H y se agrega gota a gota, agitándose luego vigorosamente. Aparece inmediatamente el precipitado amarillo de composición determinada, cuya filtración y lavado he indicado.

El precipitado así purificado se disuelve en caliente con 10 ml. de NaOH 0.4%, luego se vierte en un balón aforso y se agrega agua destilada hasta alcanzar 25 ml.

Se toma 5 ml. de esta solución en un tubo de ensayo, se agrega 5 ml. de solución de sulfato de hidrazina y se calienta a ebullición durante 1'. Entonces se produce una coloración azul intensa.

Se agrega agua destilada hasta integrar 15 ml. y ya tenemos el tipo que nos servirá para determinar por comparación colorimétrica cantidades de fosfatos tratados en condiciones semejantes.

El tiempo entre la formación del color azul y la comparación al colorímetro no debe ser mayor de 20'.

Para la comparación al colorímetro se procede de la siguiente manera:

Se vierte en los 2 tubos de base plana una cantidad de solución tipo, se sumergen hasta 20 mm. de la base sendas varillas de vidrio fijas del colorímetro y se mueve el espejo hasta que los 2 semicírculos azules tengan igual intensidad.

Se reemplaza luego la solución tipo de un tubo por otra, cuya cantidad de fosfatos se quiere determinar.

Se hace girar el dial hasta que al observar la solución que se quiere comparar se vea el color azul de la misma intensidad que la solución tipo.

Se repite la lectura varias veces y se saca el promedio.

Para asegurar la precisión en cada experiencia, repití íntegramente el proceso 2 veces más en cada caso.

Luego se efectúan los cálculos.

Como la solución tiene cantidad de P_2O_5 determinada, se puede calcular en la otra, la cantidad de la misma sustancia, aplicando la Ley de Beer:

$$\frac{20}{100} = \frac{20}{100} = 0.2$$

Para calcular los errores se procede así:

$$D = I_0$$

$$\frac{20}{100} = \frac{20}{100}$$

CUADRO COMPARATIVO DEL RESULTADO OBTENIDO
HACIENDO VARIAR LA CANTIDAD DE CIERTOS REACTIVOS.

CON EL MOLIBDATO DE AMONIO.

A partir de cantidades de 1 y 1.5 ml. de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ 0.1%, preparé una serie de soluciones de fosfomolibdato de sodio, siguiendo el mismo proceso que el descrito para la solución tipo, haciendo variar en cada uno el volumen de molibdato de amonio.

Tomé 5 ml. de estas soluciones, agregué 5 ml. de solución de sulfato de hidrazina, las calenté a ebullición durante un minuto y llevándolas a un volumen de 15 ml. con agua destilada, procedí a comparar el producto resultante en cada caso con soluciones tipo preparados al efecto, llegándose a las conclusiones siguientes:

Con cantidades mayores que la normal de reactivo, el error aumenta considerablemente y en sentido positivo.

Así es que con 5.5 ml de solución molibdato de amonio de doble concentración(equivalente a 11 ml de molibdato amónico al 3%), se obtiene ya un precipitado mezcla de amarillo y blanco, debido este último como ya sabemos al ácido molíbdico que acentúa el error.

Cuando el reactivo se usa por defecto con respecto a la cantidad normal, el error aumenta en sentido negativo.

Empleando 2 ml. de molibdato de amonio, el error llega a ser mayor de 25%, como puede apreciarse en la tabla.

Con 1ml. la cantidad del precipitado amarillo es tan ínfima que no permite comparación alguna mediante el colorímetro.

En suma, puede determinarse cantidades de 1 á 1.5 ml. de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ 0.1% utilizando de 4 á 7 ml. de molibdato de amonio, no debiendo tomarse ni mayor ni menor cantidad.

VARIACION DEL MOLIBDATO DE AMONIO.

PARA 1 ML. de PO₄H₂K 0.1%
(NO₃H: 2.5 ml., NO₃NH₄: 7.5 ml.)

MOLIBDATO DE AMONIO ml.	LECTURA mm.	ERROR	
		PARCIAL	PROMEDIO
1	color azul muy débil.		
2	24.9	-24.5%	-26.0%
	25.6	-28.0%	
	25.1	-25.5%	
3	21.8	- 9.0%	- 9.7%
	22.4	-12.0%	
	21.6	- 8.0%	
4	20.3	- 1.5%	- 3.5%
	20.9	- 4.5%	
	20.9	- 4.5%	
5	20.3	- 1.5%	- 2.3%
	20.6	- 3.0%	
	20.8	- 4.5%	
6	20.3	- 1.5%	+ 2.3%
	19.3	+ 3.5%	
	19.6	+ 2.0%	
7	18.8	+ 6.0%	+ 5.5%
	18.7	+ 6.5%	
	19.2	+ 4.0%	
8	18.2	+ 9.0%	+ 8.2%
	18.1	+ 9.5%	
	18.8	+ 6.0%	
9	18.3	+ 8.5%	+ 9.0%
	17.7	+11.0%	
	18.5	+ 7.5%	
5.5 doble concentr.	precipitado blanco y amarillo		

VARIACION DEL MOLIBDATO DE AMONIO.PARA 1.5 ml. de PO₄H₂K 0.1%(NO₃H: 2.5 ml., NO₃NH₄: 7.5 ml.)

MOLIBDATO DE AMONIO ml.	LECTURA mm.	ERROR.	
		PARCIAL	PROMEDIO
1	color	muy débil.	
2	17.3	-30.3%	-32.9%
	18.1	-36.1%	
	17.6	-32.3%	
3	15.0	-13.0%	-13.7%
	14.8	-12.0%	
	15.4	-16.0%	
4	14.4	- 8.3%	- 6.5%
	13.9	- 4.5%	
	14.2	- 6.8%	
5	13.8	- 3.8%	- 4.5%
	14.2	- 5.8%	
	13.7	- 3.0%	
6	13.1	+ 1.5%	- 0.5%
	13.4	- 0.8%	
	13.6	- 2.3%	
7	12.8	+ 3.8%	+2.8%
	13.1	+ 1.5%	
	13.0	+ 2.2%	
8	12.6	+ 5.3%	+ 3.5%
	13.0	+ 2.2%	
	12.9	+ 2.0%	
9	12.4	+ 6.7%	+ 4.7%
	12.6	+ 5.2%	
	13.0	+ 2.2%	

CON EL NO₃H.

Otra experiencia que realicé fue buscar los límites de concentración del NO₃H dentro de los cuales no varía perceptiblemente el resultado en la determinación colorimétrica de los fosfatos.

Procedí también partiendo de 1 y 1.5 ml de PO₄H₂K 0.1% manteniendo todos los factores constantes, variando únicamente la cantidad de NO₃H, comparando cada una de las soluciones azules con soluciones tipos preparados con tal fin, puede observarse lo siguiente:

A medida que la cantidad de NO₃H utilizada es menor, hay una mayor coprecipitación del ácido molíbdico. En el caso inverso el error es por defecto, puesto que el ácido nítrico actúa desfavorablemente sobre el precipitado amarillo disolviéndolo. Así por ejemplo, con 5 ml, de NO₃H concentrado la cantidad de fosfomolibdato de amonio que se forma es despreciable.

De aquí se deduce que la determinación colorimétrica de fosfatos, solo es factible, agregando una cantidad delimitada de NO₃H; en esta experiencia entre 1 y 4 ml. aproximadamente.

VARIACION DEL NO₃H.PARA 1 ml. de PO₄H₂K 0.1%(NO₃NH₄: 7.5 ml., Molibdato de amonio: 5 ml.)

NO ₃ H ml.	LECTURA mm.	ERROR	
		PARCIAL	PROMEDIO
0.5	precipitado amarillo y blanco		
1.0	19.3	+ 3.5%	+ 4.3%
	18.7	+ 6.5%	
	19.4	+ 3.0%	
2.0	20.1	- 0.5%	+ 1.0%
	19.6	+ 2.0%	
	19.7	+ 2.5%	
2.5	20.3	- 1.5%	- 2.8%
	20.6	- 3.0%	
	20.8	- 4.0%	
4.0	20.7	- 3.5%	- 3.5%
	20.4	- 2.0%	
	21.0	- 5.0%	
5.0	20.9	- 4.5%	- 5.2%
	21.4	- 7.0%	
	20.8	- 4.0%	
7.5	22.5	- 12.5%	- 11.8%
	22.5	- 12.5%	
	22.1	- 10.5%	
5.0 conc.	color muy débil.		

VARIACION DEL NO₃HPARA 1.5 ml. de PO₄H₂K 0.1%(NO₃NH₄: 7.5 ml, Molibdato de amonio: 5 ml)

NO ₃ H ml.	LECTURA mm.	ERROR	
0.5	precipitado blanco y amarillo		
1.0	12.7	+ 4.5%	
	13.0	+ 2.2%	+ 4.0%
	12.5	+ 6.2%	
2.0	13.8	- 3.0%	
	13.3	-	- 1.3%
	13.3	-	
2.5	13.8	- 3.0%	
	14.2	- 6.8%	- 4.5%
	13.7	- 3.0%	
4.0	14.3	- 7.5%	
	14.0	- 5.3%	- 5.8%
	14.3	- 7.5%	
5.0	14.2	- 6.8%	
	14.0	- 5.5%	- 7.1%
	14.5	- 9.0%	
7.5	14.3	- 11.7%	
	15.2	- 14.3%	- 11.8%
	14.6	- 9.8%	
5.0 conc.	color muy debil.		

CON EL NO3NI4

Aunque este reactivo también influye en la cantidad de precipitado, no afecta tanto la exactitud del resultado como los demás Vale decir, que puede utilizárselo dentro de los límites bastantes amplios, esto es entre 4 y 12 ml. aproximadamente.

VARIACION DEL NO₃NH₄PARA 1 ml. de PO₄H₂K 0.1%(NO₃H: 2.5 ml, Molibdato de amonio:5 ml)

NO ₃ NH ₄ ml.	LECTURA mm.	ERRORES	
		PARCIAL	PROMEDIO
0	la solución permanece amarilla.		
1	27.9	-39.5%	-43.0%
	27.6	-38.0%	
	30.3	-51.5%	
2	25.0	-15.0%	-15.3%
	22.7	-13.5%	
	23.5	-17.5%	
4	20.7	- 3.5%	- 3.8%
	21.2	- 6.0%	
	20.4	-2.0%	
5	20.3	- 1.5%	- 2.8%
	20.6	- 3.0%	
	20.8	- 4.0%	
6	20.5	-2.5%	- 2.5%
	20.1	- 0.5%	
	20.9	- 4.5%	
4.5 conc.doble	19.3	+ 3.5%	+ 1.8%
	20.1	+ 0.5%	
	19.5	+ 2.5%	
6 conc.doble	18.6	+ 7.0%	+ 5.5%
	18.9	+ 5.5%	
	19.2	+ 4.0%	

VARIACION DEL NO₃NH₄PARA 1.5ml. de PO₄H₂K 0.1%(NO₃H: 2.5 ml, Molibdato de amonio: 5 ml)

NO ₃ NH ₄ ml	LECTURA mm	ERROR	
		PARCIAL	PROMEDIO
0	la solución permanece amarilla		
1	19.6	-47.4%	-46.8%
	19.8	-48.3%	
	19.2	-44.3%	
2	15.4	-15.8%	-13.3%
	15.1	-13.5%	
	14.7	-10.5%	
4	14.4	- 8.3%	- 6.5%
	14.2	- 6.8%	
	13.9	- 4.5%	
5	14.2	- 6.8%	- 4.5%
	13.8	- 3.8%	
	13.7	- 3.0%	
9	13.1	+ 1.5%	- 0.5%
	13.4	- 0.8%	
	13.6	- 2.3%	
6 conc. doble	12.6	+ 5.3%	+ 3.5%
	13.0	+ 2.3%	
	12.9	+ 3.0%	

VARIACION DE LA CONCENTRACION DEL PO₄H₂K.

El objeto de esta experiencia, es establecer los límites de concentración del PO₄H₂K que se puede determinar colorimétricamente, en relación con el tipo empleado en los trabajos anteriores sin afectar notoriamente la exactitud del resultado.

Como puede observarse en la tabla que inserto a continuación es factible determinar la cantidad de PO₄H₂K 0.1%, cuando su volumen oscila entre 0.8 y 1.5 ml.

VARIACION DE LA CONCENTRACION DEL PO4H2K.

(NO3H: 2.5 ml., NO3NH4: 7.5 ml., Molibdato
de amonio: 5 ml.)

PO4H2K ml.	LECTURA mm.	ERROR	
		PARCIAL	PROMEDIO
0.5		color azul muy debil.	
0.8	24.5	+ 2.0%	+ 3.5%
	24.1	+ 3.6%	
	23.8	+ 4.3%	
1.0	20.3	- 1.5%	- 2.3%
	20.6	- 3.0%	
	20.3	- 4.0%	
1.5	13.0	- 3.0%	- 4.5%
	14.2	- 6.3%	
	13.7	- 3.0%	
2.0	11.0	- 10.0%	- 9.3%
	10.7	- 7.0%	
	11.1	- 11.0%	

VARIACION DEL VOLUMEN TOTAL DE
LA SOLUCION.

Agregando agua bidestilada a la solución en que ha de precipitar el fosfomolibdato de amonio, se puede apreciar el efecto perjudicial de este factor, cuando su volumen se eleva demasiado.

Como la dilución de los reactivos aumenta en razón directa al volumen total de la solución, se llega a un punto en que disminuye la precisión del resultado.

VARIACION DEL VOLUMEN TOTAL DE LA SOLUCION.PARA 1 ml. de PO₄H₂K 0.1%(NO₃H: 2.5 ml., NO₃NH₄: 7.5 ml., Molibdato
de amonio: 5 ml.)

VOLUMEN TOTAL. ml.	LECTURA mm.	ERROR.	
		PARCIAL	PROMEDIO
40	21.8	- 9.0%	-9.0%
	21.5	- 7.5%	
	22.1	-10.5%	
50	27.7	-38.5%	-37.5%
	27.2	-36.0%	
	27.6	-38.0%	

VARIACION DEL VOLUMEN TOTAL DE LA SOLUCION.PARA 1.5 ml. de PO4HCK 0.1%(NO3NH4: 2.5 ml., NO3NH4: 7.5 ml., Molibdato
de amonio: 5 ml.)

VOLUMEN TOTAL ml.	LECTURA mm.	ERROR	
		PARCIAL	PROMEDIO
40	14.8	-11.3%	-11.8%
	14.6	-9.8%	
	15.2	-14.3%	
50	17.8	-48.3%	-44.6%
	18.9	-42.1%	
	19.0	-43.0%	

VERIFICACION DE LA LEY DE BEER.

En esta experiencia, el factor variable consiste en el volumen de fosfomolibdato a reducir, (que es proporcional a la cantidad de fosfato) obtenido a partir de 1 ó 1.5 ml. de fosfato monopotásico 0.1% siguiendo el mismo proceso que el indicado para la solución tipo.

Se puede comprobar que fuera de ciertos límites de concentración, la Ley de Beer no se cumple.

VERIFICACION DE LA LEY DE BEER.PARA 1 ml. de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ 0.1%(NO₃H: 2.5 ml., NO₃NH₄: 7.5 ml., Molibdato
de amonio: 5 ml.)

Fosfomolib- dato de sodio: la reducir. ml.	LECTURA mm.	ERROR.	
		PARCIAL	PROMEDIO.
5	20.3	- 1.5%	- 2.6%
	20.6	- 3.0%	
	20.8	- 4.0%	
4	24.4	+ 3.0%	+ 1.4%
	24.5	+ 2.0%	
	25.2	+ 0.0%	
3	37.2	- 11.7%	- 9.9%
	35.8	- 7.5%	
	36.8	- 10.5%	

VERIFICACION DE LA LEY DE BEER.PARA 1.5 ml., de PO₄H₂K 0.1%(NO₃H: 2.5 ml., NO₃NH₄: 7.5 ml., Molibdato
de amonio: 5 ml.)

FOSFOMOLIBDATO DE SODIO a re- ducir. ml.	LECTURA mm.	ERROR.	
		PARCIAL	PROMEDIO.
5	13.7	-3.0%	-4.5%
	13.8	-3.8%	
	14.2	-6.8%	
4	17.2	-3.7%	-6.4%
	17.8	-7.2%	
	18.0	-8.4%	
3	25.3	-14.0%	-10.2%
	23.8	-7.8%	
	24.6	-10.6%	

DIFERENCIAS QUE SE OBSERVAN NO EFECTUANDO
LA REPRECIPITACION.

Es conveniente conocer la importancia de este factor, a fin de evitar pérdidas de tiempo.

Efectivamente como vemos en el cuadro que sigue, la reprecipitación no es necesaria para pequeñas cantidades de fosfato monopotásico.

DIFERENCIAS QUE SE OBSERVAN NO EFECTUANDO
LA REEQUILIBRACION.

(NO₃H: 2.5 ml., NO₃NH₄: 7.5 ml., Molibdato
de amonio: 5 ml.)

PO ₄ H ₂ K	LECTURA	ERROR	
		PARCIAL	PROMEDIO
0.1% ml.	mm.		
	19.8	+ 1.0%	
1	19.6	+ 2.0%	+ 2.5%
	19.1	+ 4.5%	
	13.8	- 3.8%	
1.5	13.7	- 3.0%	- 2.0%
	13.2	+ 0.5%	

VARIACION DE LA TEMPERATURA EN
LA PRECIPITACION.

Este trabajo tiene la finalidad a demostrar la importancia de este factor en la determinación de fosfatos, pues como se observa en la tabla siguiente, pequeñas variaciones de temperatura influyen en la exactitud del método.

VARIACION DE LA TEMPERATURA EN LA PRECIPITACION.PARA 1 ml. de PO₄H₂K 0.1%(NO₃H: 2.5 ml., NO₃NH₄: 7.5 ml., Molibdato de amonio: 5 ml.)

TEMPERA- TURA. Grados C	LECTURA mm.	ERROR.	
		PARCIAL	PROMEDIO
40 C	25.5	-27.5%	-29.2%
	25.7	-28.5%	
	26.3	-31.5%	
50 C	23.9	-19.5%	-20.1%
	23.3	-19.0%	
	24.4	-22.0%	
60 C	22.3	-11.5%	-13.2%
	22.7	-13.5%	
	22.9	-14.5%	
70 C	22.8	-14.0%	-13.3%
	22.4	-12.0%	
	22.8	-14.0%	
80 C	22.1	-10.5%	-9.3%
	21.5	-7.5%	
	22.0	-10.0%	

VARIACION DE LA TEMPERATURA EN LA PRECIPITACION.PARA 1.5 ml. de PO₄H₂K 0.1%(NO₃H: 2.5 ml., NO₃NH₄: 7.5 ml., Molibdato de amonio: 5 ml.)

TEMPERATURA grados C	LECTURA mm.	ERROR.	
		PARCIAL.	PROMEDIO
40 C	19.2	-44.3%	-41.1%
	18.7	-40.6%	
	18.4	-38.3%	
50 C	16.8	-26.3%	-25.3%
	16.4	-23.3%	
	17.0	-23.0%	
60 C	15.4	-15.0%	-15.3%
	16.0	-20.3%	
	15.8	-13.8%	
70 C	15.5	-16.5%	-15.5%
	15.1	-13.5%	
	15.7	-19.5%	
80 C	15.1	-13.5%	-10.2%
	14.6	-9.3%	
	15.3	-15.0%	

INTERFERENCIA DEL ClNa.

Esta experiencia consiste agregar cantidades variables de ClNa, manteniendo constante el volumen con agua bidestilada, siguiendo luego en idénticas condiciones que las indicadas para el tipo. Comparando con este último se ve que en pequeñas cantidades hasta 0.15 g., no afecta mayormente, cosa que no ocurre cuando se sobrepasa este límite.

FOJBA

INTERFERENCIA DEL ClNa.

PARA 1 ml. de POHCK 0.1%

(NOBH: 2.5 ml., NO3NH4: 7.5 ml, Molibdato
de amonio: 5 ml.)

ClNa 5%	LECTURA	ERROR	
		PARCIAL	PROMEDIO
0.6	20.7	- 3.5%	- 2.3%
	19.9	+ 0.5%	
	20.8	- 4.0%	
1.0	19.7	+ 1.5%	- 1.3%
	20.3	- 4.0%	
	20.3	- 1.5%	
2.0	21.1	- 5.0%	- 3.5%
	20.6	- 3.0%	
	20.5	- 3.5%	
3.0	21.1	- 5.0%	- 5.2%
	21.3	- 6.5%	
	20.8	- 4.0%	
4.0	21.3	- 7.0%	- 8.5%
	21.4	- 7.0%	
	21.2	- 9.5%	

FOFNA

INTERFERENCIA DEL ClNa.

PARA 1.5 ml. de PO4HOK 0.1%

(NO3H: 2.5 ml., NO3NH4: 7.5 ml, Molibdato
de amonio: 5 ml.)

ClNa 5% ml.	LECTURA mm.	ERROR.	
		PARCIAL	PROMDIO
1	14.0	- 5.3%	- 5.0%
	13.8	- 3.3%	
	14.1	- 6.0%	
2	14.5	- 9.0%	- 8.0%
	14.0	- 5.3%	
	14.6	- 9.8%	

FOFBA.

CONCLUSIONES.

1) En la determinación colorimétrica de los fosfatos, la mayor o menor concentración de NO_3H trae aparejado un error por defecto o exceso respectivamente.

2) Un excedente de molibdato de amonio, se traduce en una mayor coprecipitación del ácido molibdico, y a la inversa, cuando es inferior a la normal, parte de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ queda en solución.

3) El NO_3NH_4 no afecta la experiencia, como otros reactivos, cuando su concentración difiere de la indicada para el "tipo".

4) Para el tipo descrito, pueden determinarse los fosfatos por el método colorimétrico dentro de los siguientes límites: 0.42 á 0.73 mg/cc. de P_2O_5 .

5) Un volumen excesivo de agua bidestilada en la solución inicial, dificulta la precipitación del fosfomolibdato de amonio, impidiendo una apreciación exacta de los fosfatos.

FOFNA

53.

6) La Ley de Beer se cumple hasta 5 gamas/cc. de P_2O_5 como fosfomolibdato reducido, tomando como referencia el tipo indicado.

7) La precipitación de PO_4H_2K debe realizarse a una temperatura determinada.

8) El $ClNa$ es tolerable hasta 0.15 g., pasando este límite obstaculiza la precipitación total del fosfomolibdato de amonio.



FOFNA

BIBLIOGRAFIA.

- M.Saravi: "Determinación colorimétrica del PO_4H_3 "
(Revista del Colegio Farmacéutico,
5, 219, 1933)
- Snell: "Colorimetric method of analysis"
- Treadwell: Tratado de Química Analítica.
- Berl, Lunge, D. Ans: "Métodos del análisis Químico
Industrial"
- Kolthoff and Sandell: "Textbook of Quantitative
Inorganic analysis."
- Kitajima: "The determination of phosphoric acid"
Scientific Papers: 35, 1931
- Scott: "Standart method of Chemical Analysis"
- Bell et Doisy: "Dosage colorimétrique" Journ. of
Biol.Chem. 64, 55 (1925)
- Etiemme: "Le phosphomolibdate de benzidine et son
emploi pour le dosage de l'acide phosphorique"
Journ. de Pharm. de Belgique 102 (1937)
- Boratynsky: "Colorimetric determination of ortho-
phosphate" Journ. Anal.Chem. 102, 42, (1935)
- Briggs: "Sur le dosage colorimétrique de petites
quantités de phosphore" Journ. Pharm. et
Chimie.