

Tesis de Posgrado

El amarillo de tiazol como reactivo analítico para la determinación colorimétrica del magnesio : su aplicación en el análisis de aguas

García, Rodolfo Daniel

1949

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:

García, Rodolfo Daniel. (1949). El amarillo de tiazol como reactivo analítico para la determinación colorimétrica del magnesio : su aplicación en el análisis de aguas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0589_Garcia.pdf

Cita tipo Chicago:

García, Rodolfo Daniel. "El amarillo de tiazol como reactivo analítico para la determinación colorimétrica del magnesio : su aplicación en el análisis de aguas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1949.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0589_Garcia.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES



EL AMARILLO DE TIAZOL COMO REACTIVO ANALITICO PARA

LA DETERMINACION COLORIMETRICA DE MAGNESIO

I

SU APLICACION EN EL ANALISIS DE AGUAS

Tesis presentada por

RODOLFO DANIEL GARCIA

para optar al título de

Doctor en Química

Tesis: 589

-6-

BUENOS AIRES

1949

100



Señoras Profesoras:

Al presentar este trabajo, exigido como requisito final para optar al título que certifica oficialmente aptitudes para el desempeño de la profesión que hemos elegido, os ruego dispensarme la suficiente indulgencia para quien, como yo, acomete un tema que, de tratarse íntegramente llevaría ímproba tarea.

He considerado tan solo el estudio de la reacción de la formación de la laca amarillo de tiazol-hidróxido de magnesio, sin entrar a considerar las características del colorante base de la laca, admitiendo que mas interesante que esto último resulta establecer las ventajas que derivan del empleo de una solución compensadora, sugerido primeramente por Peech y English y mas recientemente por Dresdeff y Pearness, y por Taras (20).

Conjuntamente con dicha solución compensadora se emplean agentes dispersivos, tales como almidón o cola-resinas especiales, con lo que se obtienen datos analíticos sumamente aceptables, con la utilización de técnicas rápidas que solo requieren minuciosidad de ejecución para que los resultados puedan ser reproducibles.

Estimo que el trabajo podría ser proseguido con el estudio de la influencia de las cola-resinas citadas últimamente por Taras, sobre la estabilización de la laca amarillo de tiazol-hidróxido de magnesio, tal como ha hecho dicho autor al emplear dicho agente dispersante en el método que ha propuesto para determinar ese catión utilizando para obtener la laca el amarillo brillante.

Al ofrecer las cifras que se consignan en las páginas siguientes, no pretendo que ellas no puedan modificarse en experiencias ulteriores, pues ellas varían con la utilización de colorantes de distintas marcas, y aun de diversas fabricaciones de la misma marca, siendo interesante, sin duda alguna, establecer cual es la fábrica que puede proporcionar un producto que ofrezca la seguridad de obtener cifras mas concordantes.

Al Profesor Adjunto Asistente de Química Analítica Cuantitativa, Doctor D. José M. Bach, le quedo íntimamente agradecido por la atención que me ha dispensado al acompañarme en este trance y por las deferencias que en todo momento ha tenido al atenderme en diversas consultas que le he formulado.

Tambien debe agradecer al Doctor D. Rogelio A. Trelles, por haberme permitido realizar la tarea en los Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación, otorgándome toda clase de facilidades.
Buenos Aires, Junio de 1949.-

INTRODUCCION

Una de las formas mas interesantes de comprobar la presencia del ion magnesio, radica en la propiedad que éste tiene, de adsorber, en determinadas condiciones, cuando se precipita al estado de hidróxido, ciertas sustancias orgánicas coloreadas, formando lacas.

Estas lacas, dispersadas en presencia de coloides protectores, como almidón, agar agar, dextrina, etc., se mantienen como si fuesen soluciones claras y se aprovecha ello para medir, por la intensidad de la coloración producida, el tenor de magnesio presente.

Entre las reacciones de este tipo, se puede mencionar la de Suitsu y Okuma (1) aparecida en 1926, que se utiliza aun corrientemente para la investigación cualitativa de magnesio. Reposa ella sobre el empleo del para-nitrobenzeno-azo-resorcínol, sustancia esta que en presencia de mínimas cantidades de magnesio, en medio alcalino (de hidróxido de potasio o de sodio) origina la formación de una laca de color azul cielo.

Es interesante la copiosa bibliografía que sobre esta reacción se ha publicado, figurando en la obra de Yee y Sarven (2) los principales títulos de la misma hasta 1940. Entre los autores que han estudiado interferencias de la misma se encuentran Mehlig y Johnson (3), los que han estudiado la acción de gran número de cationes y aniones sobre el reactivo de Suitsu y Okuma en las condiciones normales de trabajo y de acuerdo a ello lo consideran como específico del magnesio una vez que se llega en la investigación de cationes a la quinta división (no precipitables por ClH , SH_2 , $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ y $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$).

Este reactivo fue luego modificado por Feigl (4), quien, partiendo de la base de los estudios de Tamshyna (5) sobre aumento de la sensibilidad de las reacciones con el aumento de la complejidad del reactivo, sustituyó el radical resorcínico por alfa-naftol, con lo que

puede llegarse a una concentración límite cercana a 1 en 250.000, en tanto que, con el reactivo original de Suitsa y Okuna se llega tan solo a 1 en 100.000. La especificidad de este último para el magnesio es mayor.

En la bibliografía consultada no se ha encontrado reseña alguna sobre la posibilidad de emplear este reactivo para determinaciones cuantitativas del ión magnesio y sería sumamente interesante tratar de aplicarlo utilizando las modernas técnicas que recurren a soluciones compensadoras.

Kelthoff (6), Dubský y Novakova (7), y otros autores, entre los cuales figuran varias citadas en la ya mencionada obra de Yoo y Sarven (2), han mencionado una serie de sustancias orgánicas, especialmente colorantes azoicos, que dan combinaciones de adsorción con el hidróxido de magnesio, originándose cambios de color de la sustancia primitiva.

En algunos casos, la variación de color se atribuye a formaciones tautoméricas quinónicas derivadas de núcleos bencénicos (8).

Una de las reacciones que originan lasas de coloración distinta de la del compuesto orgánico empleado, que ha merecido mas atención en los últimos años, es la que propusiera Kelthoff (9) en 1927, indicada en 1928 también por Barnes (10). Se basa en el empleo del amarillo de titanio (metilbenzotiazol(1.3)-4,4'-diazaminobenceno-disulfonato de sodio 3.2'), sustancia esta que en presencia de pequeñas cantidades de magnesio y de hidróxidos alcalinos fuertes origina una lasa rojiza. Barnes indica la posibilidad de investigar hasta 0,2 mg/litro.

Ludwig y Johnson (11) han aplicado esta interesante reacción a la determinación cuantitativa de magnesio en aguas, llegando a la conclusión de que es posible obtener datos reproducibles y suficientemente

constantes para medidas exactas. Efectúan las determinaciones por medios espectrofotométricos y admiten gran aplicabilidad al método, ya que han podido determinar de 1,8 a 1035 partes por millón de magnesio en 11 diferentes aguas de Texas.

La concentración de la solución de amarillo de titanio empleada por Ludwig y Johnson era de 0,05 %, alcalizando con solución de hidróxido de sodio 2 N. En una publicación ulterior a la de Kelthoff; pero anterior a la de Ludwig y Johnson, E.B. y C.E. Otto (12) utilizan una concentración menor para el amarillo de titanio, la que llega a 0,01 %. Como se verá luego, la concentración del colorante es de gran importancia y existe una relación íntima entre los resultados obtenidos y aquella.

Estudiando las condiciones de esta reacción, Grinsberg (13) admite que la superficie del precipitado (hidróxido de magnesio) adsorbe al colorante, el que pasa al rojo. Si se traza una curva, los puntos de esta no corresponden a la formación de una capa de composición definida. La capa sigue las leyes de la adsorción.

En nuestro medio ha merecido también esta reacción la atención de diversos autores. En su trabajo de tesis doctoral, la Dra. I. Rava de Mendilaharsu (14) establece que la reacción es sumamente sensible; pero sus datos cuantitativos están interferidos por el aluminio y por la sílice coloidal. Al primero propone eliminarlo por papel de filtración lenta por considerar que se trata de suspensión insoluble y a la segunda la elimina por adsorción con hidróxido de hierro (férrico).

Mas tarde, Bengolea y Amato (15) considerando especialmente el método de Ludwig y Johnson y la forma de eliminar sílice ya mencionada en (14), llegando a la conclusión de que los resultados que se consi-

gueda eliminando la sílice por medio del hidróxido férrico obtenido por precipitación con bicarbonato de sodio en caliente y empleando como indicador el papel de rojo Congo, son siempre bajas, lo que achaca a la adsorción de magnesio por el precipitado de hidróxido férrico, especialmente en aguas de bajo contenido en magnesio.

También admiten que si bien es cierto que la sílice coloidal es adsorbida por el hidróxido férrico, la sílice no coloidal que pasa soluble puede luego ser precipitada al acidificar según la técnica para la determinación del magnesio.

Interesante desde todo punto de vista sería ensayar la precipitación del hidróxido de hierro en medios que correspondan a pH comprendidos entre 3 y 6,3, con objeto de observar si la adsorción del coloide es efectiva, si también se consigue la eliminación del aluminio (especialmente en las cercanías del punto isoelectrico del hidróxido de aluminio que está comprendido entre 6,1 y 6,3) y si el magnesio queda totalmente al estado soluble en el filtrado.

Sin lugar a dudas, el problema es complejo por tratarse de una reacción en la que se forma una laca y por tanto existe un proceso de adsorción cuyos resultados cuantitativos están sujetos a un número gran de variaciones, debidas a factores de índole física y química. La temperatura, concentraciones de los reactivos y de iones que lleva el agua, relaciones entre ellos, calidad del coloide protector empleado y forma de prepararlo, sustancias en suspensión, pH del medio en cada etapa, forma de añadir el reactivo alcalizante, tamaño de la gota agregada al alcalizar, tipo de agitación, etc., etc.

Este tipo de reacciones, fijado para determinación de pequeñas concentraciones, debe por fuerza ser practicado siguiendo técnicas

las que ha de privar un criterio estrictamente mecánico, observando detalles nimios en la temperatura, en los agregados, en los aparatos de medición, en la agitación, etc., etc. El simple descuido de uno de dichos detalles conducirá irremediablemente a errores que son tanto mayores cuanto menor sea la cantidad del elemento o del ión a determinar.

No obstante esta manera de pensar, estimamos que siempre resultan interesantes estos métodos basados en la dispersión de lasas mediante coloides protectores y hemos decidido por tal razón estudiar la posibilidad de aplicar un método que recientemente propusieran Drodeff y Hecarpans (16) empleando amarillo de tiazol, en presencia de una solución a la que denominan "compensadora" y favoreciendo la dispersión con almidón.

Este procedimiento está basado a su vez en el trabajo que publicaron recientemente Nikkelson y Teth, en el que empleando amarillo de tiazol logran buenos resultados (17) y en el que Presh y English (18) llevaron a cabo para determinar magnesio en suelos sin eliminar previamente calcio, hierro, aluminio y manganeso.

Para algunos autores el Amarillo de tiazol, el Amarillo de titanio la Tumorina, el Amarillo de Clayton y la Nissosa, son la misma cosa. Al respecto puede consultarse la publicación de Yos y Sarven (2), el texto de Vogel (19), etc. En el presente trabajo se ha considerado simplemente como diferentes al Amarillo de titanio y al Amarillo de tiazol.

Se ha empleado amarillo de tiazol original de la firma Gröbler, de Leipzig, el cual se ha conseguido en pequeña cantidad, por lo cual no he intentado efectuar determinaciones cuantitativas de composición elemental. Por otra parte ello no hubiera aportado mucho en razón de tener colorantes de este tipo una pureza relativa y presentar por tanto

resultados espectrofotométricos variables según la marca que se emplee en cada caso. Por esto ha de considerarse el conjunto de cifras que se da en este trabajo como relacionado con el Amarillo de Tiazol Grüber, únicamente, y no generalizar los resultados con la idea de que pueden obtenerse con Amarillo de tiazol de cualquier otra marca.

Además hay que tener en cuenta que la mayoría de los colorantes orgánicos no tienen una constitución química definida, ya que son mezclas de un número grande de isómeros posibles, muchos de los cuales no reaccionan con el agente analítico a determinar, otros reaccionan dando un color diferente, etc.

La relación de isómeros se mantiene constante, aproximadamente, fijando las condiciones de preparación del colorante reactivo. De aquí resulta fácilmente explicable el hecho de que colorantes iguales de diferentes marcas, dan resultados no concordantes, con divergencias cuantitativas apreciables.

En el trabajo de Drosdoff y Hcarpass, ya citado, se aplica el Amarillo de tiazol a la determinación cuantitativa de magnesio en tejidos vegetales y extractos de suelos; en el presente se ha considerado la posibilidad de su empleo para la determinación de magnesio en aguas teniendo en cuenta el empleo de la solución compensadora, forma de trabajo, duración de los reactivos propuestos por los autores, interferencias de iones presentes en las aguas, influencia de la temperatura, etc., etc.

ESTUDIO DE LA REACCION

Con la base de los trabajos ya mencionados de Peck y English (15) y de Mikkelson y Toth (17), Drosdoff y Nearpass han publicado recientemente un interesante trabajo en el que proponen un método colorimétrico rápido para la determinación de magnesio en tejidos vegetales y suelas.

Emplicando una solución compensadora en cuya composición entran los aniones cloruro, sulfato y fosfato y los cationes calcio, aluminio, manganeso y sodio y como agente dispersivo de la leca una solución de almidón, obtienen con el amarillo de tiazol datos muy satisfactorios, con errores analíticamente aceptables.

Los reactivos en lechos y su preparación se detallan a continuación:

1.- Amarillo tiazol 0,1 %.- Disolver 0,1 g de amarillo tiazol en 100 ml de agua y colocar la solución obtenida en frasco de vidrio color caramelo. Este reactivo puede conservarse dos meses en condiciones ordinarias.

2.- Clorhidrato de Hidroxilamina 5 %.- Disolver 25 gramos de la droga en agua y diluir a 500 ml. Conservar en frasco de vidrio color caramelo.

3.- Hidróxido de sodio 2,5 N.- Disolver 100 gramos de hidróxido de sodio en agua y llevar a 1000 ml.

4.- Solución de almidón al 3 %.- A 2 gramos de almidón soluble añadir cantidad suficiente de agua para formar una pasta y lentamente, mientras se agita, agregar mas agua caliente hasta 100 ml. Filtrar si es necesario. Este reactivo debe ser preparado fresco, de acuerdo a las necesidades.

5.- Solución compensadora.- Disolver 3,7 g de cloruro de calcio cristalizado ($\text{Cl}_2\text{Ca}, 2 \text{H}_2\text{O}$), 0,74 g de sulfato de aluminio ($(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2, 18 \text{H}_2\text{O}$), 0,36 g de cloruro de manganeso ($\text{Cl}_2\text{Mn}, 4 \text{H}_2\text{O}$) y 0,60 g de fosfato trisódico ($\text{PO}_4\text{Na}_3, 12 \text{H}_2\text{O}$) en unos 500 ml de agua que contenga 10 ml de ácido clorhídrico concentrado (densidad 1,19). Luego llevar a enrase de 1000 ml en matraz aforado.

6.- Reactivo compensador-almidón.- Mezclar iguales volúmenes de la solución de almidón 4. y de la solución compensadora 5. Preparar diariamente de acuerdo a las necesidades.

7.- Solución tipo de magnesio.- (contiene 25 p.p.m. de magnesio). Disolver 250 mg de magnesio purísimo en solución de ácido clorhídrico así preparada (10 partes de ClH de densidad 1,19 y 150 partes de agua) y llevar el volumen a 250 ml. Diluir esta solución 1 a 40, de manera de tener una solución de 25 partes por millón de magnesio.

(Esta concentración corresponde a 25 mg/litro, o sea 25 gammas por mililitro).

Procedimiento.- Tómase una parte aliecueta de la solución (en ácido clorhídrico) de la ceniza de la planta que debe contener entre 0,025 y 0,15 mg de magnesio. Se transfiere dicho volumen a un matraz aforado de 50 ml y se añade suficiente cantidad de agua hasta unos 25 ml. Se añade 1 ml de la solución 2. (de clorhidrato de hidroxilamina) y 5 ml de la solución mezcla 6. (reactivo compensador-almidón) y mezclar la solución. Agregar exactamente 1 ml de la solución 1. de amarillo de tiazol, agitando y agregando 5 ml de solución de hidróxido de sodio. Llevar a volumen del aforo con agua, agitar fuertemente el contenido y dejar en reposo diez minutos antes de hacer la lectura en electrofotómetro, empleando un filtro verde. El color es estable durante algunas horas. La valoración del magnesio se obtiene por comparación con curvas tipo, las que se hacen en papeles logarítmicos

La tabla de resultados analíticos, obtenidos por los autores en 10 muestras, es la siguiente:

Magnesio determinado §

		<u>Volumétrico</u>	<u>Colorimétrico</u>
Muestra N°	1	0,14	0,15
"	2	0,29	0,27
"	3	0,29	0,31
"	4	0,33	0,33
"	5	0,35	0,34
"	6	0,37	0,34
"	7	0,39	0,35
"	8	0,45	0,45
"	9	0,54	0,52
"	10	0,61	0,58
Promedio suma/10		0,376	0,364

Del examen de los datos obtenidos por ambos métodos surge una conclusión general: salvo en el caso de la muestra 3, la mayoría de los datos colorimétricos son menores que los volumétricos.

La adición de calcio y aluminio en la solución compensadora, sugerida por Pesch y English se ha considerado necesaria, lo mismo que el agregado de manganeso y fósforo. Aunque los mismos autores recomiendan el empleo de la hidroxilamina para prevenir la interferencia del manganeso, algunas muestras de alto contenido en manganeso dieron resultados demasiado elevados.

A causa de la intensificación del color por la presencia de iones fosfato, es necesario agregar fosfato en la solución compensadora. La cantidad de este ión, así como la de calcio, aluminio y manganeso presentes en la solución compensadora es de un promedio cinco veces maye

aproximadamente, que la que se encuentra ordinariamente en la solución de las cenizas a analizar, de manera que los efectos de estos iones, presentes en la muestra, son despreciables.

Esta es una descripción sumaria del trabajo de Dreesoff y Hoarpan y servirá de base para la consideración del desarrollo del plan que nos hemos propuesto seguir para tratar de aplicar la misma técnica de los autores, con ligeras variantes, a la determinación del magnesio en aguas de bebida.

Los reactivos se han preparado de acuerdo a las técnicas propuestas en el trabajo original y se han empleado de las siguientes características: (productos diversos)

Amarillo de tiazol.- Original de la firma Grubler de Leipzig, fabricado en 1946. Frasco original de 5 gramos.

Clorhidrato de hidroxilamina.- Elaboración Eastman Kodak, frasco original de 100 gramos.

Hidróxido de sodio.- Se ha empleado la droga Mallinckrodt, con certificado A.C.S. Envase original.

Almidón.- Se ha utilizado primeramente de marca Kalbaum y luego Difco. Con ambas, los resultados han sido análogos.

Cloruro de calcio.- Original Mallinckrodt, con certificado. Envase original.

Sulfato de aluminio.- E. Merck, Darmstadt, calidad p. análisis.

Cloruro de manganeso.- Calidad Rhazo-Poulenc, p. análisis.

Fosfato tricálcico.- E. Merck, Darmstadt, calidad purísimo.

Ácido clorhídrico.- E. Merck, Darmstadt, p. análisis.

Solución tipo de magnesio.- Obtenida a partir de cinta de magnesio como indican los autores.

Con el propósito de estudiar la posibilidad de emplear este método por rotario, ensayé con diversas concentraciones de ión magnesio, encontrándose sensible, pudiendo llegarse fácilmente a comprobar la presencia de 0.1 miligramos por litro de solución (aproximado como Mg^{++}).

Esta comprobación me alentó a emprender este trabajo de aplicación del método de Broadbent y Neuphan, a la determinación cuantitativa del magnesio en aguas, ya que las cantidades de este que se encuentran ordinariamente, sobrepasan en mucho la cifra antes indicada.

Sin embargo, he notado que los datos no se reproducen con exactitud, ya que el método empleado en la preparación del almidón debe cuidarse detalles al máximo, pues de lo contrario no se logra concordancia de resultados en experiencias iguales.

La mejor manera de preparar la solución del almidón consiste en tomar la cantidad indicada por los autores, añadir 5 ml de agua fría, formar una pasta, dejar reposar diez minutos y luego agregar 100 ml de agua a mas o menos 100°C. Se agita y se deja enfriar lentamente. No conviene preparar la solución compensadora-almidón, cuando la solución de éste tenga mas de 25°C ya que se puede producir la transformación del almidón por ser ácido el reactivo compensador.

Hecha la mezcla de ambas soluciones - compensadora y de almidón - se filtra por papel Whatman N° 40, desechando las primeras porciones filtradas si se notan turbias.

Siguiendo esta técnica en la preparación de la solución de almidón y de la de solución compensadora-almidón, los errores que se notan en las lecturas son pequeños, aun después de una centrifugación durante media hora a 2.000 revoluciones por minuto. La estabilidad del coloide protegido es tal que solo se observa sedimentación tres días después de haber centrifugado.

En la evaluación de magnesio en aguas, la presencia de alcalinidad

relata en las valores colorimétricos obtenidos, siendo necesaria la eliminación total, lo que se efectúa agregando 0,5 ml de una solución Normal de ácido sulfúrico a la parte alícuota de agua tomada, y dejando unos cuarenta minutos antes de proceder a aplicar el método.

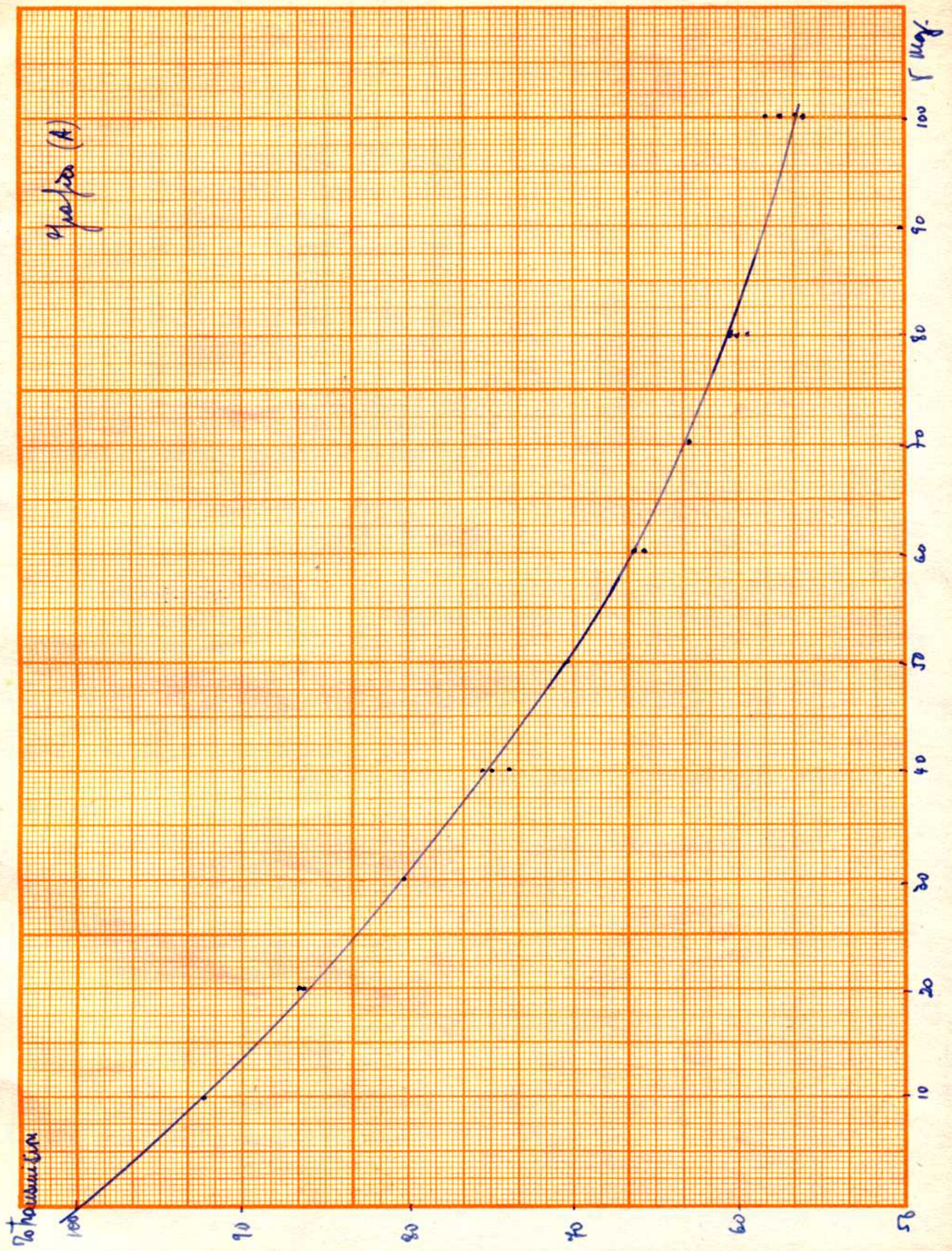
Es conveniente dejar pasar más de un minuto, entre el agregado de la solución de amarillo de tiazol y la de hidróxido de sodio, pues debido a que el pH inicial es bajo, cuando se agrega el colorante, este puede precipitar parcialmente, lo que ocasiona falta de concordancia en las lecturas.

La técnica que propone es la siguiente, para casos de aguas corrientes, con pequeñas cantidades de magnesio:

Tomar una parte alícuota de agua, cuyo contenido en magnesio este comprendido entre 0 y 4 miligramos/litro, con un volumen no mayor de 25 ml. Se añade 0,5 ml de ácido sulfúrico Normal y se completa hasta aproximadamente 30 ml; se añade 1 ml de solución 2 (ver pág. 7), 5 ml de la solución 3; 1 ml de la solución 4 de solución de amarillo de tiazol. En estas condiciones el todo tiene una coloración amarilla, agregando a continuación, gota a gota y agitando, solución de hidróxido de sodio 2,5 Normal hasta que comienza a virar la coloración hacia el anaranjado. Luego se añade, gota a gota y agitando, 4,3 ml de la solución de hidróxido de sodio ya mencionada.

Esta forma de operar, que es distinta de la empleada por Broadoff y Neaspans, permite obtener resultados más precisos, ya que el valor colorimétrico obtenido es función del pH final, y éste está influenciado por el pH del agua a analizar.

Siguiendo la misma técnica y trabajando con soluciones de magnesio de concentración conocida se construye la curva "standard" de calibración, utilizando un filtro 550 milimicrones.



Temperatura

Hoy (A)

100 Hoy.

Para este trabajo se ha empleado un filtro 830 de banda ancha y la curva de calibración obtenida - como promedio gráfico de cuatro determinaciones sucesivas, realizadas a temperaturas menores de 20°C - se inserta en el gráfico (a), llevada a cabo en transmisiones, y en el gráfico (b) en extinciones.

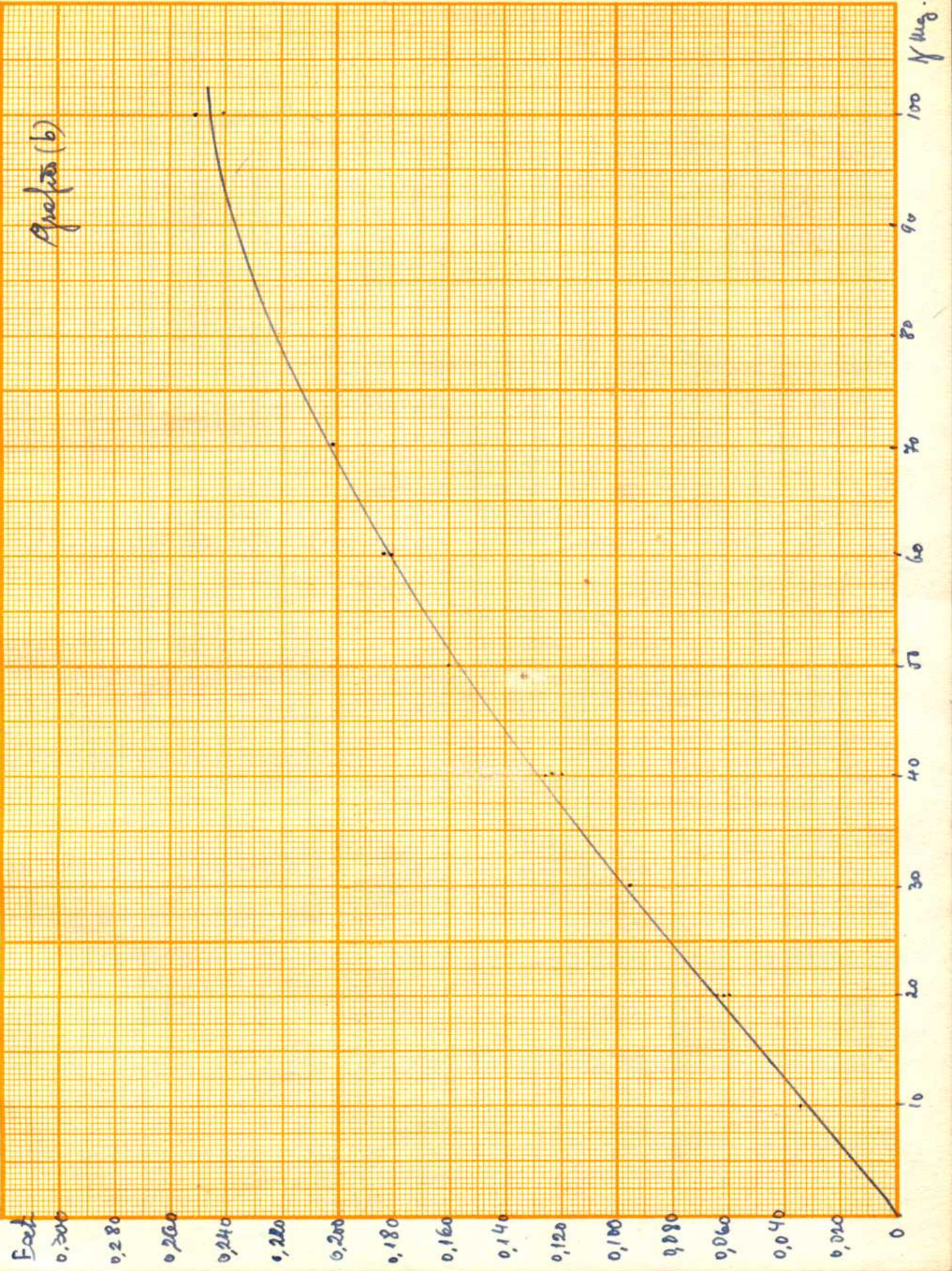
La curva (b) muestra que la reacción utilizada cumple aproximadamente la Ley de Beer.

Con el método de Dronoff y Harpazo modificados, se han obtenido los resultados siguientes, que corresponden a dichas curvas:

Tipo	Mg (gramos)	Transmisión %			
		1	2	3	4
0	0	100	100	100	100
1	10				92,6
2	20	88,9	88,6	88,7	88,4
3	30				88,5
4	40	78,2	78,7	78,2	78,3
5	50				79,5
6	60	68,8	68,3	68,9	68,8
7	70				68,1
8	80	60,1	60,6	60,7	60,4
9	90				
10	100	50,1	50,6	50,5	50,4

Los resultados obtenidos muestran que la reproducibilidad es buena pudiéndose observar que es posible determinar cantidades menores aun que las mínimas. Estos valores en gramos, corresponden al contenido de ión magnesio en 50 ml.

Aperturas (b)



Influencia de la concentración de reactivo.- En la observación de la curva (a) se nota que en la zona de concentraciones mayores de magnesio, tiende a ser horizontal, debido a que el colorante ha sido totalmente fijado por el hidróxido de magnesio. Por lo tanto, puede verse que una mayor cantidad de reactivo debe poder extender el rango de concentraciones de magnesio a emplear.

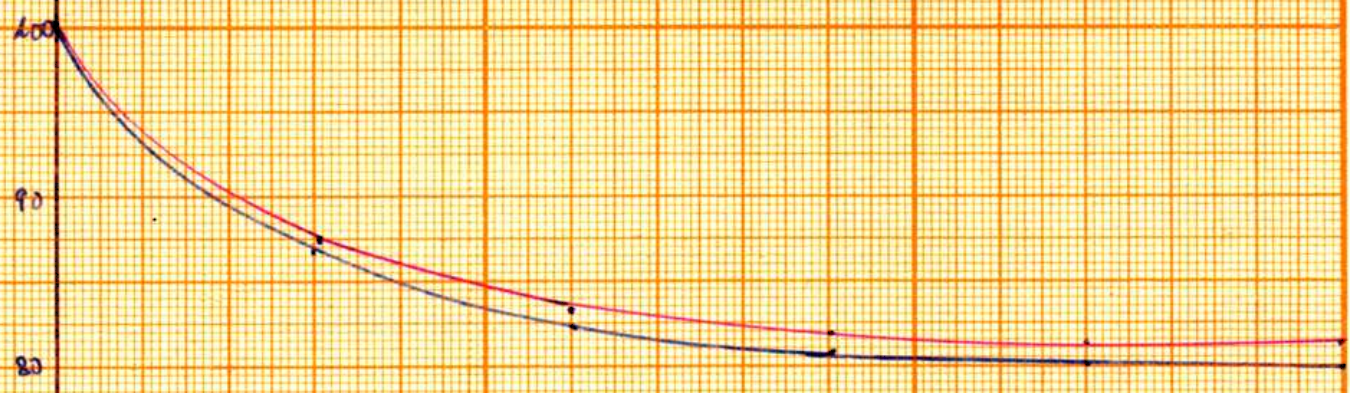
Efectivamente, por filtración de un tipo preparado, con una concentración de 100 gramos de magnesio, se obtiene una solución desprovista de color cuando áquel fué obtenido con 1 ml de reactivo; pero pasa colorada cuando tiene mayor cantidad de éste. En el gráfico (a) está representada la variación de las curvas, de acuerdo a la cantidad de reactivo empleada.

Influencia del tiempo.- Los resultados obtenidos en una serie de tipos no varían si los mismos son leídos en el fotocolorímetro en tiempos comprendidos entre 15 minutos y dos horas después de preparados. Mayores tiempos influyen dando como resultado un error por defecto. En el gráfico (c) están representados los valores obtenidos, comparando las lecturas con las efectuadas luego de 24 horas, variando además la concentración de reactivo. Los valores correspondientes a dichas curvas son:

Tipo	Hg (gramos/50 ml)	Vol. reactivo (ml)	Transmisión %	
			5 min.	24 horas
0	0	0.25	100,0	100,0
1	20	0.25	88,9	87,5
2	40	0.25	83,7	83,7
3	60	0.25	81,4	82,4
4	80	0.25	80,7	82,4
5	100	0.25	80,4	81,5

% transmisión

grafico (c)



0,25 ml

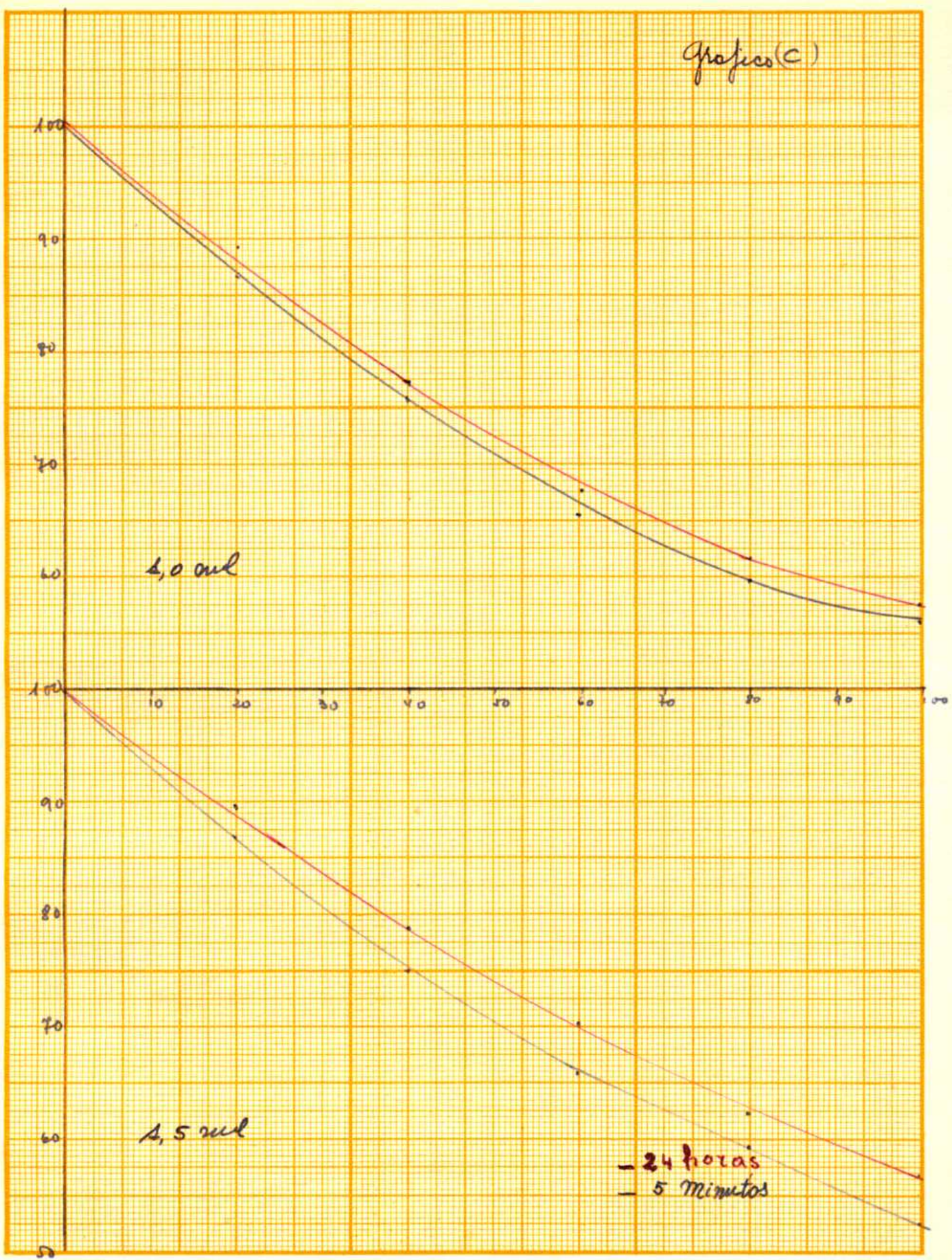


0,50 ml

- 24 horas
- 5 minutos

50

Grafico (C)



Tipo	Mg(gm/100 ml)	Vol. reactivo (ml)	Transmisión %	
			5 min.	24 horas
6	0	0,5	100,0	100,0
7	20	0,5	85,5	86,5
8	40	0,5	74,2	76,6
9	60	0,5	71,3	72,5
10	80	0,5	69,7	71,5
11	100	0,5	68,0	69,2
12	0	1,0	100,0	100,0
13	20	1,0	86,9	89,6
14	40	1,0	74,2	77,2
15	60	1,0	65,9	67,2
16	80	1,0	60,1	61,8
17	100	1,0	56,1	57,6
18	0	1,5	100,0	100,0
19	20	1,5	87,6	89,6
20	40	1,5	75,4	79,0
21	60	1,5	68,7	71,0
22	80	1,5	59,6	62,5
23	100	1,5	53,2	51,2

De los valores dados anteriormente se deduce que la variación de tenor del magnesio, con el tiempo, no es debida a la inestabilidad del reactivo utilizado, ya que los tipos que no tienen magnesio permanecen con su valor uniforme de transmisión, aun después de 24 horas de haber sido preparados. La estabilidad del tipo 0 se comprobó midiéndolo contra un blanco constituido por agua destilada. Parece ser que la variación de transmisión es debida a una disminución de la capacidad de adsorción del hidróxido de magnesio con el tiempo.

Se podría admitir también la originación de cristalización del hidróxido de magnesio, o a transformación superficial del coloidal disperso, etc.

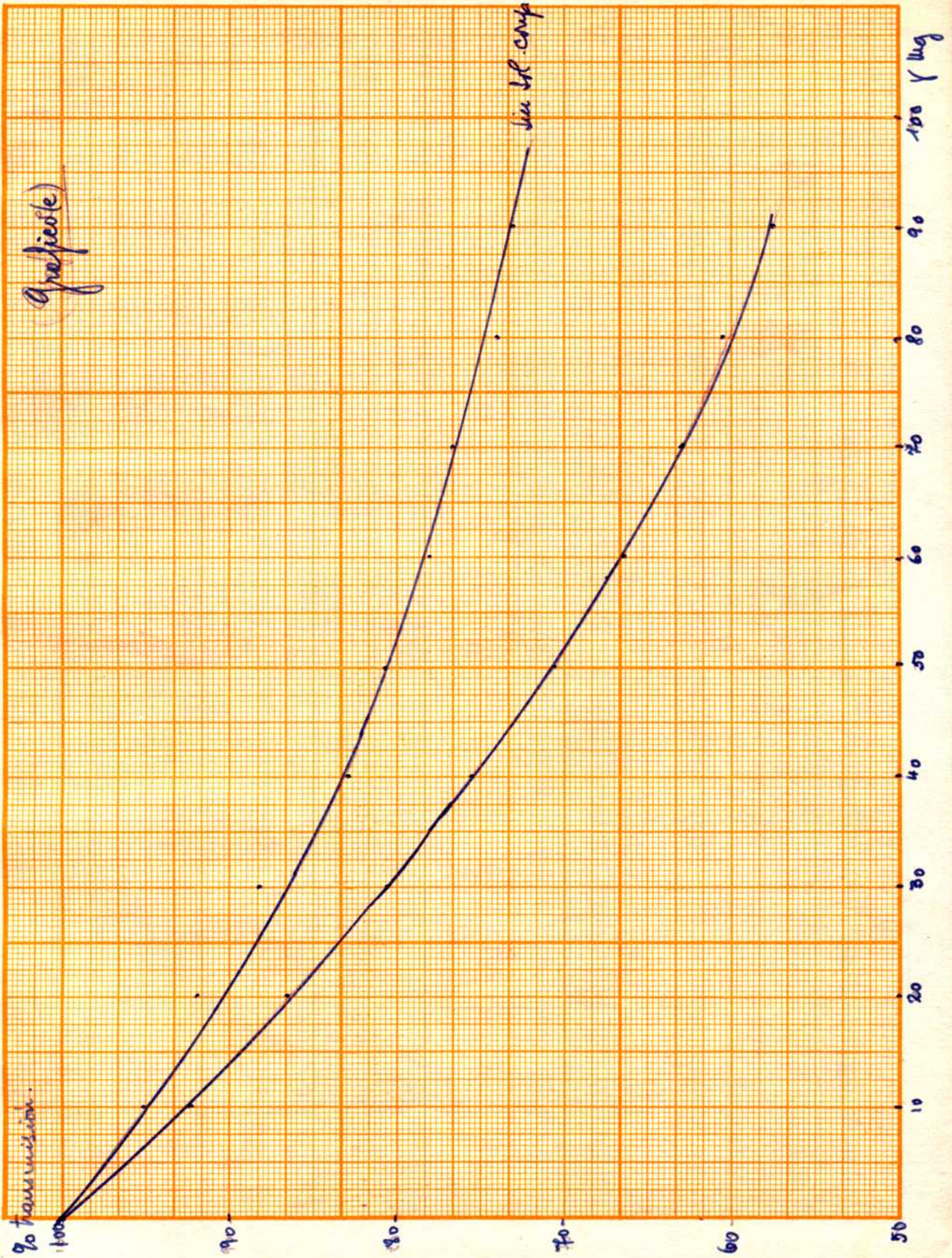
Acción de la solución compensadora. - El agregado de solución compensadora, juntamente con hidroxilamina, tiene por objeto eliminar la interferencia producida por los iones contenidos en aquella y por los iones férricos. Tiene además la propiedad de intensificar la coloración que el reactivo da en presencia de magnesio, es especial por su contenido en calcio y manganeso.

Los datos que van a continuación, permiten confirmar lo mencionado; pero se debe señalar que los datos no se reproducen fielmente: (filtro 550). Reactivo 1 ml.

Tipo	Mg(gmas/50 ml)	(sin solución compensadora) Transmisión %	
0	0	100.0	(100.0)
1	10	95.0	(92.6)
2	20	90.2	(86.8)
3	30	86.2	(80.5)
4	40	82.9	(75.5)
5	50	80.7	(70.5)
6	60	78.0	(68.4)
7	70	76.7	(63.1)
8	80	74.0	(60.6)
9	90	73.0	(57.8)

Los valores se ilustran en el gráfico (9), siendo los que figuran entre paréntesis los que corresponden a los obtenidos con solución compensadora y solución de hidroxilamina.

Influencia de la concentración final de hidróxido de sodio. - La cantidad de hidróxido de sodio agregada para precipitar el hidróxido



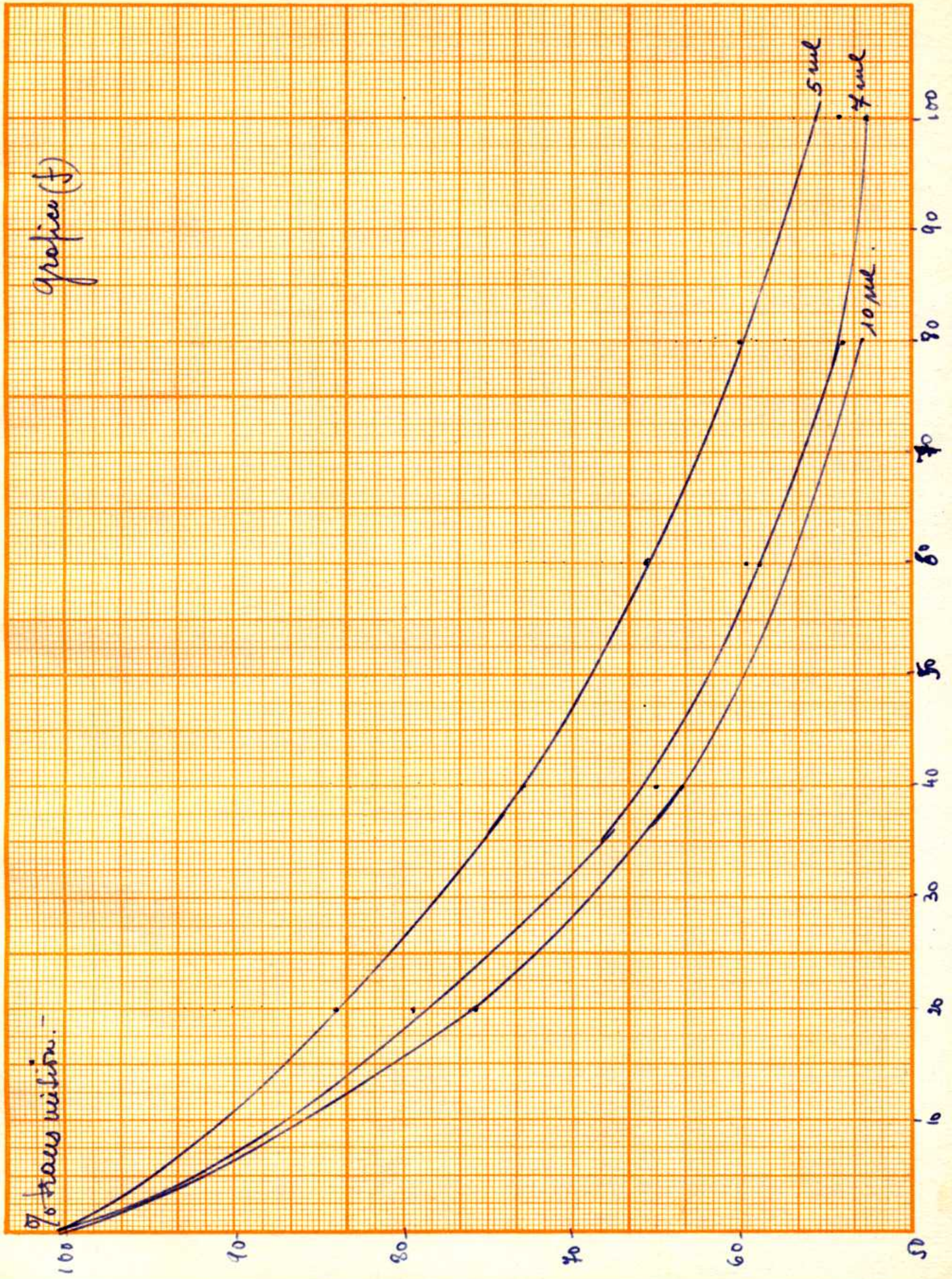
de de magnesio, debe ser tal que todos los tipos tengan igual pH final. Como la solución tipo de magnesio se prepara a partir de óxido de zinc y ácido clorhídrico, y por tanto presenta ácidos libres, los tipos sucesivos tendrán diferente pH y tanto menor, cuanto mayor sea su contenido en magnesio.

Como el pH final altera los resultados obtenidos, debe agregarse hidróxido de sodio, en tal cantidad, que todos tengan igual concentración de hidroxilos. Para conseguir esto es necesario realizar cuidadosamente la técnica aconsejada anteriormente en página 18.

Las curvas y cifras que en a continuación muestran la influencia de un exceso de hidróxido alcalino: *grafico f*

Tipo	Hg(gemas/50 ml)	H ₂ O. ml	Transmisión %
0	0	5	100.0
1	20	5	82.4
2	40	5	71.6
3	60	5	64.0
4	80	5	58.4
5	100	5	54.5
6	0	7	100.0
7	20	7	72.9
8	40	7	67.8
9	60	7	58.9 (59.9)
10	80	7	55.0
11	100	7	54.3
12	0	10	100.0
13	20	10	78.1
14	40	10	65.9
15	60	10	59.0
16	80	10	54.5

grafico (f)



Influencia de la temperatura. - Variaciones de 10°C de temperatura afectan los resultados en general dentro de los errores del método. Trabajando a temperaturas mayores de 25°C se observa una mala reproducibilidad de los valores obtenidos. Generalmente, las medidas se han realizado entre 15°C y 20°C.

Interferencias

Sílice. - La sílice soluble y la coloidal, interfieren los resultados obtenidos dando datos por defecto; en especial la que se encuentra al estado coloidal. Los autores no citan esta interferencia en el trabajo mencionado (18), por cuanto parten de omisión de vegetales tratadas por ácido clorhídrico.

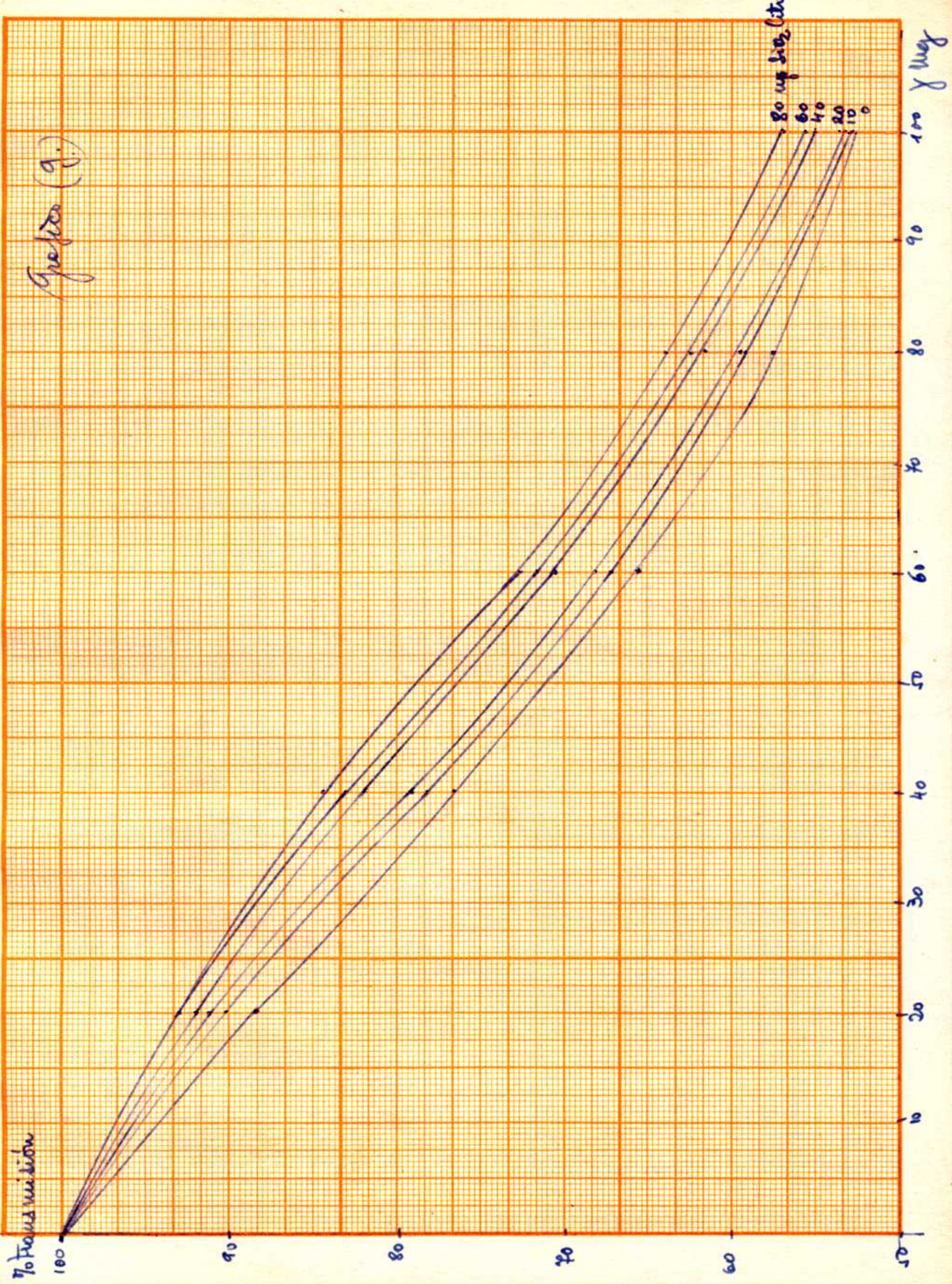
La sílice al estado coloidal, en presencia de sílice soluble, se preparó a partir de dialicente de sodio, original de la fábrica K. Herck, Darmstadt, tomando 3 gramos del producto ($\text{Si}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), agregando agua hasta 500 ml y después 7 ml de solución de hidróxido de sodio 3 Normal. Se calienta a 80°C y se deja enfriar lentamente, filtrando por papel N° 40 de Whatman. Con ácido clorhídrico se lleva a pH 7,5. El título gravimétrico de la sílice total, obtenida por insolubilización en medio ácido, secado y calcinación hasta peso constante dió 1 ml igual a 0,0028 g de SiO_2 , lo que coincidió con el dato teórico.

Se tomaron 45,4 ml de esta solución y se llevaron a 100 ml. Esta solución contiene para cada ml 0,001 g de sílice.

Tiene suma importancia la preparación de la solución de sílice, observando en todos los casos las mismas cuidados, por cuanto pequeñas modificaciones alterarían los datos aquí expuestos, ya que puede variar muy fácilmente la relación de sílice soluble a sílice coloidal.

Prof. J.

Gráfica (g.)



cm X cm

% Transmisión

80 up layer (cm)
60
40
20
10
0

Tipo	Hg(gomas/50 ml)	SiO₂(gomas/50 ml)	Transmisión %
1	0	0	100.0
2	20	0	98.5
3	40	0	76.8
4	60	0	65.5
5	80	0	57.4
6	100	0	52.8
7	0	500	100.0
8	20	500	90.2
9	40	500	78.1
10	60	500	67.2
11	80	500	59.1
12	100	500	53.2
13	0	1000	100.0
14	20	1000	91.2
15	40	1000	79.1
16	60	1000	68.0
17	80	1000	59.3
18	100	1000	53.1
19	0	2000	100.0
20	20	2000	92.0
21	40	2000	82.0
22	60	2000	70.5
23	80	2000	61.5
24	100	2000	55.1

(sigue el cuadro a pág. 20)

Tipo	Mg(guano/10ml)	SiO ₂ (guano/10 ml)	Transmisión %
25	0	3000	100.0
26	20	3000	95.0
27	40	3000	83.0
28	60	3000	71.0
29	80	3000	62.3
30	100	3000	55.5
31	0	4000	100.0
32	20	4000	93.0
33	40	4000	84.4
34	60	4000	73.5
35	80	4000	61.0
36	100	4000	50.0

La temperatura de trabajo, en todos estos ensayos, ha sido de 20°C, siguiendo la técnica general modificada, operando siempre con 1 ml de reactivo de amarillo de tiazol.

La interferencia de la sílice es manifiesta por una disminución de extinción y por tanto obtiéndose datos por defecto en la evaluación del magnesio.

Es de hacer notar que los valores obtenidos para la curva original sin sílice, no coinciden con los anteriormente dados porque se ha empleado una solución compensadora nueva.

Se ha tratado; pero sin resultado alguno, de disminuir la interferencia de sílice coloidal, calcinando la muestra alcalina antes de su análisis, así como también por agregado de 100 fluoruro en medio ácido a la muestra inicial, o de 100 borato. La falta de eliminación de la interferencia es debida a que en las condiciones de trabajo no se solubiliza la sílice coloidal en el primer caso; en

el segundo y tercer caso tampoco, debido a que el ión borato, lo mismo que el fluoruro, son agentes de interferencia análogos a la sílice en la formación de la lact. Además, las concentraciones a agregar para la complejación de la sílice, especialmente en el caso del fluoruro, serían enormes comparadas con las concentraciones de saponina a determinar.

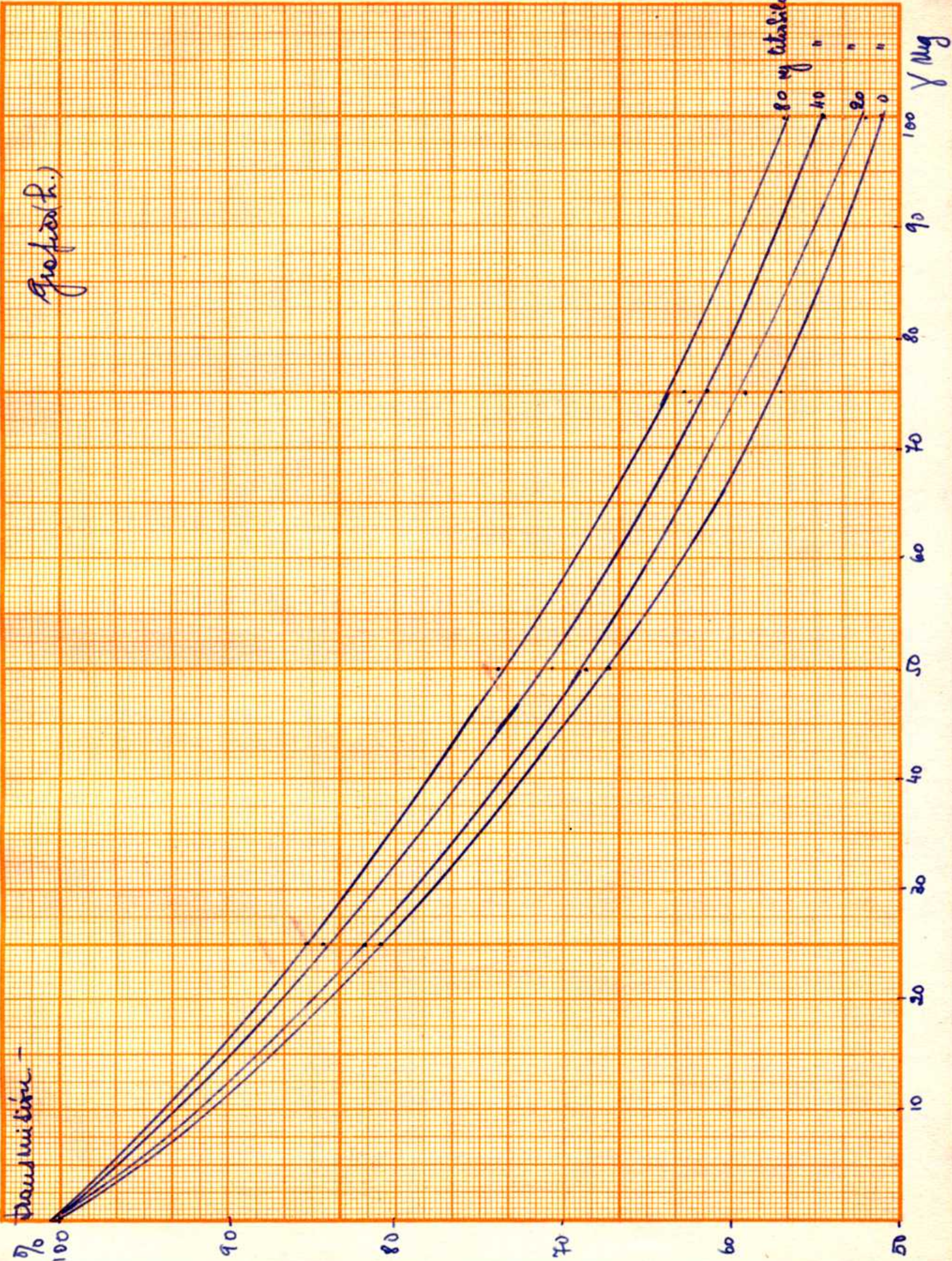
Por lo general los fluoruros impiden la formación de lacas y son agentes de gran fuerza decolorante.

Interferencia de sílice soluble.- La solución madre de sílice soluble se preparó a partir de cuarzo purísimo para análisis, de la casa K. Merck, Darmstadt, pesando 1 g en crisol de platino y llevándose a fusión a 900°C con el auxilio de un peso de una mezcla constituida por partes iguales de carbonato de sodio y carbonato de potasio anhidros. Se deja luego una hora en enfriar y se vierte, una vez frío el todo en un vaso de precipitados, hasta completa disolución de la masa. Se lleva a volumen de 1 litro en rebiras aforado. Cada ml de la solución es igual a 1 mg de anhídrido silíceo. Gráfico (h).

Tipo	Mg (gramos/100ml)	SiO ₂ (Gramos/100 ml)	% Transmisión.
1	0	0	100,0
2	25	0	89,8
3	50	0	87,5
4	75	0	81,2
5	100	0	68,8 81,1
6	125	0	48,4
7	0	500	(93,8) 100,0
8	25	500	(81,7) 82,3
9	50	500	(68,4) 68,9
10	75	500	(58,8) 59,3

Propiedad (h.)

% Transmisión -



80 mg Atarville
40 " "
20 " "
0 " "

100 Y mg

Tipo	Hg(gamas/50ml)	SiO ₂ (gamas/50 ml)	% Transmisión.
11	100	500	(52,1) 52,6
12	125	500	(48,7) 49,2
13	0	1000	(98,4) 100,0
14	25	1000	(83,9) 84,6
15	50	1000	(69,3) 70,2
16	75	1000	(60,0) 61,6
17	100	1000	(53,0) 54,6
18	125	1000	(49,0) 50,6
19	0	2000	(99,3) 100,0
20	25	2000	(84,7) 85,3
21	50	2000	(73,7) 74,3
22	75	2000	(62,3) 63,9
23	100	2000	(56,6) 57,2
24	125	2000	(47,0) 47,6

Los valores indicados entre parentesis se refieren al tipo "0" que no contiene ni silicio ni magnesio, es decir el que figura al principio del cuadro; en divergencia con respecto al valor que se observa a su derecha da una idea del comportamiento respectivo del tipo "0" en magnesio por agregado sucesivo de silicio.

Los valores de Hg y de SiO₂ en 50 ml se refieren a las cantidades respectivas contenidas en los 50 ml del matras aferado usado.

Calcio Concentraciones: hasta 7,5 mg en el volumen del matras no interfiere; aun con estas concentraciones de calcio la cantidad de magnesio seria tal que caidria de la curva ya que la relación Ca/Hg en agua es practicamente igual a 4 o 5.

Hierro El hierro al estado ferrico o ferroso no interfiere debido a la acción reductora de la hidroxilamina sobre el primero y a que

al estado ferrico no interfiere. Valores obtenidos:

Tipo	Hg (gramos/50ml)	Fe ³⁺ (gramos /50 ml)	% Transmisión.
1	0	0	100
2	25	0	89,7
3	50	0	87,8
4	75	0	87,5
5	100	0	81,0
6	125	0	46,4
7	0	25	100,0
8	25	25	89,8
9	50	25	87,8
10	75	25	87,3
11	100	25	80,8
12	125	25	46,4

Valores que concuerdan perfectamente dentro de los errores experimentales observados. Considerando que el volumen máximo de muestra a analizar es de 25ml, las cantidades de hierro añadidas (Cl₂Fe) corresponden a 1 mg por litro de agua.

Se estudiaron asimismo interferencias de : Manganeso, Fluor, Boratos, Nitratados, etc, que se detallaran mas adelante.

COMPARACION DE METODOS

Se ha comparado, por entender que ello es sumamente interesante, el método ya conocido del Amarillo de titanio, original de Ludwig y Johnson, con las modificaciones introducidas por Bengolea y Anate, con el que han propuesto Brodeff y Hearnshaw, con las modificaciones que he considerado conveniente introducir, adaptando la concentración de colorante aconsejada por los primeros (15), aproximadamente.

Ellos usaron una solución del colorante al 0,05 %, de la cual toman 10 ml y llevan a 100 ml para la lectura final, en tanto que, en mis experiencias he tomado 3 ml de una solución al 0,1 % y luego llevo a 50 ml.

Además he efectuado experiencias con 3 ml de la solución de colorante al 0,1 %, comprobando que, aun con esta menor cantidad, el método es más sensible que el propuesto por Ludwig y Johnson modificado. El color de la laca, además de ser más intenso (para igual tener de magnitud), con la técnica que he seguido, es de un tinte que se diferencia más del color original del colorante, que en el caso del amarillo de titanio.

Por tal causa he creído conveniente comparar la curva de absorción espectral (curva A) que figura en el gráfico (1) del amarillo de tiazol, con la que da el amarillo de titanio (curva B) obtenida con el empleo del método de Ludwig y Johnson modificado y con la que da el amarillo de titanio (curva C) empleando la solución compensadora que recomiendan Brodeff y Hearnshaw.

Se puede observar que el máximo de absorción del amarillo de tiazol empleado está corrido ligeramente con relación a la zona de máxima absorción del amarillo de titanio; pero que éste tiende a aquél cuando se le agrega solución compensadora.

% transmission

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

400

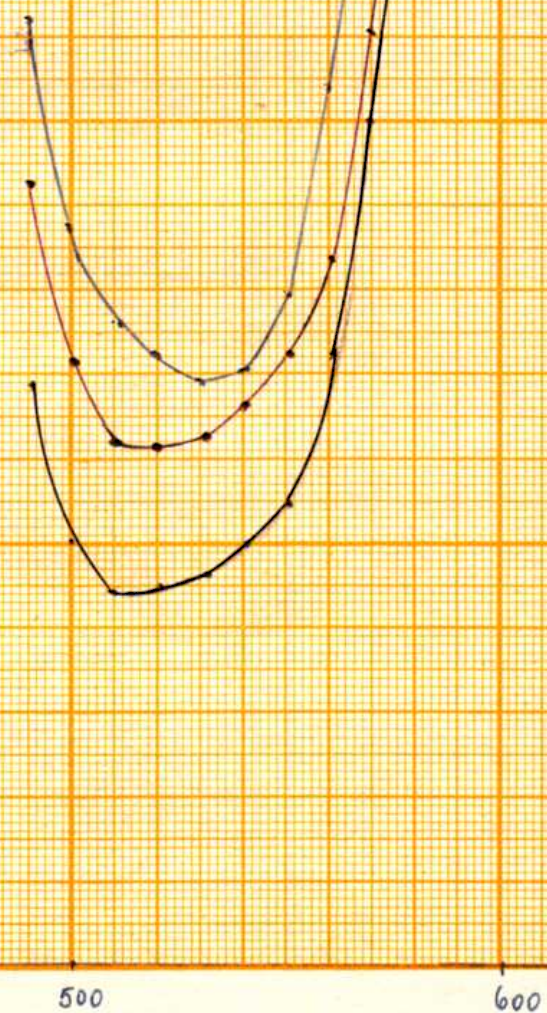
500

600

700

Gráfico (i)

- Curva B
- Curva C
- Curva A



Para estas experiencias he empleado el espectrofotómetro de la firma Beckman, aparato que está constituido por un monocromador con diafragma variable, provisto de dos células fotoeléctricas al vacío, sensibles al infra-rojo y al ultra-violeta, respectivamente. Las cubetas de que viene provisto el aparato están montadas en tandem, pudiéndose variar la posición de ellas desde el exterior.

Las lecturas se hacen por oposición eléctrica en transmisiones o en extinciones. Toda la óptica está construida con material permeable a los rayos ultravioletas y la fuente de luz es suministrada por lámpara eléctrica alimentada por batería de 6 volts.

La abertura del diafragma con la cual se ha trabajado en las experiencias de espectrofotometría, es de 0,4 mm.

En las experiencias de fotometría he utilizado el fotómetro Lumetron que consta de una lámpara eléctrica cuya luz emitida incide sobre dos células fotoeléctricas (células de intercepción). Una de las mismas, es de ángulo de incidencia variable. La luz, antes de incidir sobre la célula fija pasa a través de un sistema óptico, de filtros de ancho de banda variable y a través de la cubeta o tubo en que se coloca la solución que se desea medir.

La lectura se hace sobre un limbo graduado en porcentaje de transmisión. Posee además un estabilizador de tensión para evitar inestabilidades.

Los valores comparativos de ambos métodos, mencionados en la página 24, se dan a continuación:



Gráfico (y)

Acuñillo de Titania

3 ml

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 mg Mg/lt.

Experiencias efectuadas con Amarillo de tiazol, empleando 3 ml para un volumen total de 50 ml, y considerando que el volumen máximo que se puede tomar para el caso de un agua, es de 25 ml. Los resultados se expresan en mg/litro.

Tipo:	0	1	2	3	4	5
Reactivo:	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml
Mg mg/l :	0	4	8	12	16	20
% Transmis.	100	54,3	28,2	25,7	21,5	21,2

Tipo:	0	1	2	3	4	5
Reactivo:	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml
Mg mg/l:	0	4	8	12	16	20
% Transmis.	100	55,8	30,5	21,0	14,5	13,7

Experiencias efectuadas con Amarillo de titanio, siguiendo el método de Ludwig y Johnson modificado y considerando que el volumen máximo que se puede tomar para el caso de un agua es de 50 ml, siendo el volumen total de 100 ml. Los resultados se expresan en mg/litro.

Tipo	Reactivo	Mg mg/l	Transmisión %
0	10 ml	0	100,0
1	10 "	2	79,4
2	10 "	4	66,7
3	10 "	6	55,5
4	10 "	8	48,1
5	10 "	10	40,0
6	10 "	12	34,8
7	10 "	14	30,4
8	10 "	16	26,6
9	10 "	18	21,3
10	10 "	20	20,2
11	10 "	22	18,5
12	10 "	-	-

COMPARACION DE INTERFERENCIAS

Me creíde interesante efectuar comparaciones sobre el efecto que ciertas interferencias tienen sobre el método que he estudiado con Amarillo de tiazol y las que las mismas tienen sobre el método de Ludwig y Johnson modificado por Mengelca y Amate, colocándose en las condiciones de concentración que este último emplea.

Sílice.- Tiene esta sustancia la misma influencia en ambos métodos, tanto la soluble como la coloidal, observándose con facilidad, la obtención de curvas anómalas, que creo se deben a la presencia de carbonatos en la solución de hidróxido empleada, ya que dichas anomalías aumentan haciendo burbujear aire en la solución alcalina. El gráfico (g) presenta tal anomalía, observándose que las curvas empiezan con una concavidad dirigida hacia el eje de las abscisas, para continuar luego normalmente. Compárese con el gráfico (h).

Las tentativas efectuadas para corregir ambas interferencias, la de sílice soluble y la de coloidal, dieron resultados nulos en ambos métodos, siendo interesante estudiar interferencia de sílice a temperaturas altas de trabajo.

Hierro.- Concentraciones de hasta un miligramo por litro ya no lestan empleando el método de Ludwig y Johnson modificado, eliminándose dicha interferencia por el agregado de hidroxilamina. Esta interferencia, en el método de Dredoff y Hearpass no se presenta aun para cantidades mucho mayores que la citada en la página 23, pudiéndose atribuir este a la presencia de iones fosfato en la solución compensadora.

Sin embargo, parecería que esta interferencia se hace procente al día siguiente de haber efectuado la reacción.

Manganeso.- La interferencia del manganeso como sal manganesa,

se ha efectuado utilizando una solución de cloruro manganeso. La concentración máxima de ión manganeso estudiada fué de 4 mg por litro, no observándose influencia alguna cuando se empleó el método de Dredoff y Hearn, mientras que fué notada cuando se usó el método de Ludwig y Johnson modificado. Esta cantidad máxima de manganeso es raramente hallada en las aguas del país.

La interferencia disminuye, como en el caso del hierro, por el agregado de hidroxilamina, como citan en su trabajo original Dredoff y Hearn para su método; pero no explican a que causa es debida la eliminación de la mencionada interferencia. Luego de 24 horas de efectuada la reacción, la interferencia del manganeso reaparece cuando se agrega hidroxilamina, en ambos métodos.

Fluor.- La presencia de fluor es molesta, no habiendo llegado a determinar que concentración es la máxima tolerable; pero parecería estar alrededor del miligramo por litro. Esta interferencia tiene aproximadamente el mismo valor en ambos métodos.

Vanadio.- Medio miligramo de vanadio como vanadato de sodio (Metavanadato de sodio, VO_2Na) no molesta en ambos métodos, no habiéndose determinado cual es la concentración máxima que puede tolerarse sin que haya interferencia.

Boratos.- Los boratos (en especial al estado de $B_2O_3 \cdot Na_2O$) tienen un poder interferente grande ya para concentraciones del orden del miligramo por litro y es posible obtener curvas de corrección que por su aspecto se parecen a las que da la sílice.

CONCLUSIONES

El método de Dredoff y Hearpas, que he estudiado y modificado, presenta las siguientes ventajas:

- 1.- Una mayor sensibilidad
- 2.- Los ensayos de recuperación, según datos obtenidos a partir de soluciones de magnesio de concentración conocida, con un error máximo del 2 por ciento, demuestran la aplicabilidad de este método colorimétrico.
- 3.- El número escaso de interferencias, para el caso de análisis de aguas, y el fácil control de las mismas (curvas de corrección), le dan flexibilidad y seguridad suficiente en los datos obtenidos.
- 4.- Las interferencias de hierro, aluminio, manganeso y fosfatos están eliminadas.

Se obtienen resultados mas reproducibles que con el método original, adaptando la técnica citada en página 11 para la preparación de almidón, siendo conveniente efectuar la mezcla con la solución compensadora en frío.

Sería interesante ensayar el empleo del Amarillo de tiazol, con la técnica de Dredoff y Hearpass, utilizando otros agentes dispersantes, tales como la cola-resina propuesta por Taras, o goma-resinas, gelatinas, etc., etc.

Las determinaciones espectrofotométricas no permiten arribar a resultado alguno sobre la igualdad de ambos colorantes considerados (Amarillo de tiazol y Amarillo de titanio), ya que las divergencias anotadas son menores aun que las observadas con dos marcas diferentes de Amarillo de titanio.

Las determinaciones de magnesio efectuadas sobre aguas de diversas localidades del país ofrecen resultados muy concordantes, menores en general que los datos obtenidos gravimetricamente; pero siempre dentro de un error de 2 por ciento. Este error es parcialmente atribuible a que el error gravimetricamente obtenido sea por exceso.

Las curvas de calibración deben ser efectuadas cada vez que se renueva cualquiera de las soluciones.

La estabilidad de la solución de Amarillo de tiazol es tal que no se han observado variaciones aun después de tres meses de preparadas, ni tampoco luego de calentamiento a 45°C durante 10 minutos. El colorante precipita al cabo del mes de haber sido preparada su solución, un compuesto de aspecto resinoso, de color pardusco siendo una masa amorfa que no presenta principio de cristalización al microscopio.

Se ha comprobado que resulta mas conveniente añadir 3 ml de reactivo en lugar de 1 ml como proponen los autores, ya que de esta manera es mayor el rango de concentraciones a usar y se obtiene una curva standard de calibración con mayor pendiente resultando así un error porcentual menor en las determinaciones.

-o-o-



BIBLIOGRAFIA

- 1.- SUITSU K. y OKUMA K.- J.Soc.ChemInd. Japan,XXIX,132 (1926).
- 2.- YOE J.H. y SARVEN L.A.- Organic Analytical Reagents, 1941.
- 3.- MEHLIG J.P. y JOHNSON K.R.- Ind.Eng.Chem.,Anal.Ed.XII,30(1940).
- 4.- FEIGL F.- Spot Tests, Segunda Edición, pág. 143 (1939).
- 5.- TANCHYNA J.- Mikrochemie, IX, 229 (1931).
- 6.- KOLTHOFF I.M.-Mikroch. Einch Festoh., 180 (1930).
- 7.- DUBSKY J.V. y NOVAKOVA M.-Chem.Obscr. XV, 136 (1940).
- 8.- KUL'BERG L.M.-J.Gen.Chem. (U.S.S.R.) VIII,1132 (1938).
- 9.- KOLTHOFF I.M.- Bioch. Zeitg.CLXXV, 344, (1927).
- 10.- BARNES H.D.- J.S.African Chem. Inst. XI,67 (1928).
- 11.- LUDWIG E.E. y JOHNSON C.R.-Ind.Eng.Chem.,Anal.Ed.XIV,898(1942).
- 12.- OTTO R.B. y OTTO C.E.-Ind.Eng.Chem.,Anal.Ed. XIII,65 (1941).
- 13.- GRINSBERG H.- Z.ELEKTROCH. XLV, 829 (1940).
- 14.- MENDILHARZU I.R. de.- Tesis doctoral (1946) F.C.E.F.yH.(BsAs).
- 15.- MENCOLEA D.J. y ANATO F.-Rev. O.S.N. XI, 71 (1947).
- 16.- DROSDOFF W. y WEARPASS D.Ch.-Ind.Eng.Chem.,Anal.Ch.XI,673(1948)
- 17.- NIKKELSEN D.S. y TOTM S.J.-J.Amer.Soc.Agron.IXXIX,165 (1947).
- 18.- PEECH H. y ENGLISH L.- Soil Sei., LVII, 167 (1944).
- 19.- VOGEL A.I.-Qualitative Chemical Analysis, 226 (1941).
- 20.- TEARAS M.- Ind. Eng. Chem., Anal. Chem. XI, 1156 (1948).-