

## Tesis de Posgrado

# Volumetría de sulfatos

Lindenvald, Nora

1950

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Lindenvald, Nora. (1950). Volumetría de sulfatos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0637\\_Lindenvald.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0637_Lindenvald.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Lindenvald, Nora. "Volumetría de sulfatos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0637\\_Lindenvald.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0637_Lindenvald.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES

Q. U. I. M. I. C. A.

CATEDRA DE QUIMICA ANALITICA CUANTITATIVA  
PROFESOR TITULAR: DR. REINALDO VANOSSI

V O L U M E T R I A    D E    S U L F A T O S

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTORA EN QUIMICA

*Felis: G.*

N O R A    L I N D E N V A L D

1 9 5 0

Agradezco al doctor

Reinaldo Vanossi por sus valiosas directivas en la  
realización de la presente tesis y a los doctores  
Eduardo García y Arnaldo Ruspini por haberme faci-  
litado el lugar y los elementos necesarios para su  
ejecución.

PLAN DE TESIS : VOLUMETRIA DE SULFATOS

I. GENERALIDADES: Descripción somera de todos los métodos volumétricos aplicables a pequeñas cantidades de sulfatos.

II. Descripción detallada de los tres métodos a utilizar:

- 1°) Precipitación de sulfato de bencidina, tratamiento con furfural, y comparación con testigos del color amarillo resultante.
- 2°) Precipitación de sulfato de bencidina, diazotación y copulación con fenol. Comparación con testigos del color amarillo formado.
- 3°) Precipitación con cloruro de bario y valoración del sulfato de bario formado por turbidimetría.

III. METODO (1)

- A.) Determinación de la solubilidad de la bencidina en HCl.
- B.) Determinación de la sensibilidad del método sin sulfatos, o sea con bencidina solamente.
- C.) Determinación de la sensibilidad del método general.
- D.) Determinación de la sensibilidad del método abreviado.

IV. METODO (2)

- A.) Determinación de la sensibilidad del método sin sulfatos, o sea con bencidina solamente.
- B.) Determinación de la sensibilidad del método general.



## I. GENERALIDADES

Existen numerosos métodos para la determinación de sulfatos. En primer lugar tenemos las gravimetrías. Estas se basan generalmente en la precipitación de sulfato de bario, y la pesada del mismo. Entre los métodos fotométricos tenemos la turbidimetría, la nefelometría y la colorimetría. Luego están las volumetrías: titulación acidimétrica, alcalimétrica u oxidimétrica de algún compuesto de sulfatos. A continuación se hará una breve descripción de los métodos volumétricos y fotométricos aplicables a pequeñas cantidades de sulfatos.

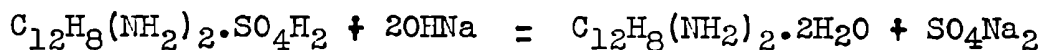
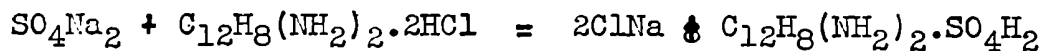
1.) Turbidimetría de una suspensión de  $\text{SO}_4\text{Ba}$ : Se precipita el sulfato con un ligero exceso de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  en condiciones standard, y se compara su turbiedad con muestras testigo de concentraciones crecientes de  $\text{SO}_4^{=}$ , que han sido precipitadas en idénticas condiciones. Otra forma es observar la altura de líquido necesaria en un cilindro para dejar de percibir una llama colocada debajo en fotómetros calibrados.

( 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14 .15. 16. 17.)

2.) Nefelometría de una suspensión de  $\text{SO}_4\text{Ba}$ : Se precipitan los  $\text{SO}_4^{=}$  con  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ , se agrega gelatina para mayor estabilidad y se comparan en el nefelómetro con soluciones testigo de concentración conocida, preparadas en la misma forma y momento que la muestra.

( 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24.)

3.) Metodo de Raschig: Se trata el sulfato con clorhidrato de bencidina. Precipita sulfato de bencidina. Se separa el precipitado y se titula su acidez con OHNa.



(25. 26. 27. 28. )

4.) Precipitación de sulfato de bencidina y tratamiento con yodo y yoduro de potasio: Se precipitan los sulfatos con clorhidrato de bencidina. Se separa el precipitado, redissuelve y se trata con una mezcla de yodo, yoduro de potasio e hidróxido de sodio. Desarrolla un color pardo que se compara con standards.

(29. 30.)

5.) Precipitación de sulfato de bencidina y tratamiento con furfural: Se precipitan los sulfatos al estado de sulfato de bencidina. Se separa el precipitado por filtración y se redissuelve con una mezcla de OHNa y alcohol. Se agrega furfural, con lo cual la bencidina desarrolla un color amarillo proporcional a la bencidina presente, y por lo tanto al sulfato valorado. Se compara con standards.

(31.)

6.) Precipitación de sulfato de bencidina, diazotación y copulación: Se precipitan los sulfatos con clorhidrato de bencidina. Se separa el precipitado de sulfato de bencidina por centrifugación y se redisuelve con HCl concentrado. Se enfría y diazota con  $\text{NO}_2\text{Na}$ . Se trata el diazoico con una solución alcalina de fenol (fenolato de sodio), con lo cual desarrolla una coloración amarillo-anaranjada, proporcional al contenido original de sulfatos. Se compara con testigos.

(32.)

7.) Precipitación de sulfato de bencidina, diazotación y copulación: La copulación final se hace con una sustancia diferente del método anterior. Se precipita el sulfato de bencidina, centrifuga y decanta. Se redisuelve en HCl, se enfría y diazota con  $\text{NO}_2\text{Na}$ . Se agrega una solución de sulfamato de amonio y luego una solución acuosa de clorhidrato de N-(1 naftil)-etilendiamina. Se deja estar un tiempo, diluye a un volumen fijo y se lleva al colorímetro con filtro verde.

( 33.)

8.) Precipitación de sulfato de bencidina y titulación: Se precipita el sulfato de bencidina y se separa el precipitado por filtración. Se redisuelve el precipitado y se titula en solución neutra o acética, en presencia de rodizonato de sodio como indicador. Se usa para análisis de aguas.

( 34.)



9.) Precipitación de sulfato de bencidina y titulación con bromuro de bario: Es una microdeterminación de ésteres de sulfatos en sangre y pus. Se trata el suero o pus con  $\text{Cl}_3\text{Fe}$  y  $\text{CH}_3\text{COONH}_4\text{-NH}_4\text{OH}$ . Se calienta a baño maría, se elimina el exceso de Fe, se diluye con acetona y se filtra. Se precipita el  $\text{SO}_4^-$  con bencidina, se centrifuga y decanta. Se redisuelve el precipitado con  $\text{OHNa}$  y se agrega un reactivo formado por  $\text{ClNH}_4$ ,  $\text{Cl}_2\text{Mg}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Se diluye con alcohol, agrega rodizonato de sodio y titula con una solución alcohólica de  $\text{Br}_2\text{Ba}$ , hasta color rojo persistente.

(35.)

10.) Precipitación de sulfato de bencidina y combustión: Es una microdeterminación manométrica de sulfatos. Se precipita el sulfato de bencidina en un tubo centrífugo-combustión; se hace la combustión y mide el  $\text{CO}_2$  procedente del carbono de la bencidina en el aparato de Van Slyke-Neill. Se usa para filtrados de sangre y orina.

(36.)

11.) Precipitación de sulfato de bencidina y reacción de la bencidina con ácido fosfotúngstico: Da un color azul que se compara con testigos en el fotómetro de Pulfrich .

(37.)

12.) Titulación de sulfatos con solución standard de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  y sal disódica de la tetrahidroxiquinona, que actúa como indicador, vi-  
rando del color amarillo al rosa.

(38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45.)

13.) Precipitación de  $\text{SO}_4\text{Ba}$ , transformación del mismo en  $\text{CO}_3\text{Ba}$  y titulación de éste último: Al  $\text{SO}_4\text{Ba}$  se le agrega una solución de  $\text{CO}_3^{=}$  y se calienta en baño de arena. Se centrifuga el precipitado de  $\text{CO}_3\text{Ba}$ . Al precipitado se agrega un exceso medido de  $\text{HCl}$ , se calienta hasta aclarar y valora el exceso de  $\text{HCl}$  con  $\text{OHNa}$  e indicador rojo de metilo.

(46.)

14.) Precipitación de  $\text{SO}_4\text{Ba}$  con  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  e indicador externo: rodizonato de sodio.

(47. 48. 49. 50.)

15.) Precipitación de los sulfatos con exceso de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  y titulación del exceso con  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  y rodizonato de sodio como indicador. Pasa del rojo al incoloro.

(51.)

16.) Titulación de los sulfatos con una solución standard de  $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$  y ácido rodizónico como indicador externo. Se usa para sulfatos en aguas y suelos.

(52.)

17.) Precipitación de los sulfatos con exceso de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  y titulación del exceso con  $\text{SO}_4^{=}$  e indicador: solución de rodizonato de bario en alcohol absoluto.

(53.)

18.) Precipitación de los sulfatos con exceso de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  y titulación del exceso por retorno con:

A)  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  y azul de bromotimol como indicador.

B) Palmitato de potasio y azul de bromotimol y fenolftaleína como indicador.

C) Palmitato de potasio y fenolftaleína como indicador.

Se usan para determinar sulfatos en aguas.

(54.)

19.) Precipitación de los sulfatos con exceso de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ . Este exceso se precipita con oxalato de amonio. El precipitado de oxalato de bario se disuelve en una mezcla de  $\text{HCl}$  y  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Se hierve y el ácido oxálico disuelto se valora con  $\text{MnO}_4\text{K}$ .

(55.)

20.) Precipitaciones sucesivas con  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ : Se precipitan los sulfatos con  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  y se filtran. Se vuelve a hacer lo mismo en el líquido filtrado, etc., hasta no más precipitación.

(56.)

21.) Precipitación de los sulfatos con exceso de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  y valoración del exceso de ion bario con una solución standard de pirofosfato, que precipita  $\text{P}_2\text{O}_7\text{Ba}_2$ . A su vez el exceso de pirofosfato se hidroliza, determinándose el punto final con un indicador como fenolftaleína. Es una volumetría muy rápida.

(57.)

22.) Determinación ceriométrica de sulfatos: Se precipitan los sulfatos con oxalato de bario. Da un precipitado de  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . Se titula

el ion oxalato liberado con una solución 0,1 normal de sulfato cérico amónico.

(58.)

23.) Precipitación de los sulfatos con oxalato de bario: Pasará a la solución un peso equivalente de ion oxalato, que después de filtrado se valora en el líquido con  $\text{MnO}_4\text{K}$ .

(59.)

24.) Precipitación de los sulfatos con yodato de bario:

$\text{SO}_4^{2-} + (\text{IO}_3)_2\text{Ba} = \text{SO}_4\text{Ba} + 2\text{IO}_3^-$  : Se libera el ion iodato que se valora iodométricamente. Se aplica para análisis de aguas de mar y fluidos del cuerpo de animales marinos.

(60.)

25.) Precipitación de los sulfatos en forma de  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{BrSO}_4$

en un medio neutro o ligeramente ácido. El reactivo precipitante se prepara en la forma siguiente: 1,5g.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3 + 250\text{mg. BrNH}_4$  en 100ml  $\text{HCl}$  0,1 N. El reactivo se diluye luego con alcohol metílico o acetona. La valoración final puede hacerse :

- a.) secando el precipitado a  $80^\circ$  y pesándolo;
- b.) disolviéndolo en  $\text{H}_2\text{O}$  y titulando el Br con  $\text{NO}_3\text{Ag}$
- c.) por la coloración de la solución acuosa, debida al contenido de cobalto. Se compara con standards.

(61.)

26.) Precipitación de  $\text{SO}_4\text{Ba}$  en presencia de  $\text{MnO}_4\text{K}$ : En ese caso el  $\text{MnO}_4\text{K}$  será ocluido en el retículo cristalino de la sustancia precipitada, dándole un color violeta que no es destruido por los agentes reductores comunes que reducirían al  $\text{MnO}_4^-$  libre. Se usa para determinar el punto final de una precipitación de  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . En una placa se mezcla una gota de  $\text{MnO}_4\text{K}$  con tres gotas de la solución que se está valorando. Se deposita la mezcla en un papel empapado en  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ . Si existe aún  $\text{SO}_4^-$  libre: precipita  $\text{SO}_4\text{Ba}$  violeta por el  $\text{MnO}_4\text{K}$  que ocluye. Se seca el papel, lava para eliminar el  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  en exceso y se lava con oxálico para eliminar el  $\text{MnO}_4\text{K}$  libre. Si aún persiste el color violeta : hay  $\text{SO}_4^-$ .

(62.)

27.) Precipitación de los sulfatos con  $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ : da un precipitado de  $\text{SO}_4\text{Pb}$ . Se separa el precipitado, se redisuelve en  $\text{OHNa}$  y se determina en la solución el plomo con un sulfuro. Da un precipitado negro de  $\text{SPb}$  cuyo color se compara con standards.

(63.)

28.) Titulación de sulfatos con  $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ : Se usa una solución de  $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$  0,2 normal, y como indicador eosina al 0,5%.

(64.)

29.) Precipitación de  $\text{SO}_4\text{Pb}$  con una solución de  $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$  y valoración del exceso de plomo con  $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$ : Se precipita el  $\text{SO}_4\text{Pb}$  y filtra. Se agregan unos gramos de acetato de amonio y 0,5 ml. de alizarinsulfonato de sodio 1% y se hierve. Se titula con una solución de  $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$ . Pasa del violeta al rosa.

(65.)

30.) Titulación de sulfatos con  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  y  $\text{CrO}_4\text{K}_2$ : Se precipitan los sulfatos con exceso de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ , cuyo exceso se valora con  $\text{CrO}_4\text{K}_2$ . Da un precipitado de  $\text{CrO}_4\text{Ba}$ . El punto final está dado por el color amarillo del  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  cuando no precipita más  $\text{CrO}_4\text{Ba}$ . Es el método de Widenstein modificado.

(36.)

31.) Titulación de sulfatos con  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ ,  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  Y ácido rosólico : Se precipitan los sulfatos con  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  y se determina el exceso de ion bario con  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  y ácido rosólico como indicador. Se describe su aplicación al análisis de aguas, extractos de suelos, productos medicinales, etc. Para 0,3 - 5g.  $\text{SO}_4$ =/litro.

(67.)

32.) Determinación de sulfatos con  $\text{CrO}_4\text{Ba}$  III y tiosulfato: Se precipitan los sulfatos con  $\text{CrO}_4\text{Ba}$ . El  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  liberado se trata con III:  
$$\text{CrO}_4\text{K}_2 + 5\text{III} + 6\text{HCl} = 5\text{ClII} + \text{Cl}_5\text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O} + 5/2 \text{I}_2$$
 y el yodo liberado se titula con tiosulfato.

(68. 69. 70. 71.-)

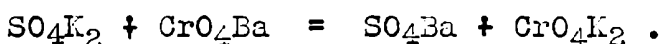
33.) Determinación de sulfatos con  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ ,  $\text{CrO}_4\text{K}_2$ , y  $\text{SO}_4\text{Fe}$  : Se precipitan los sulfatos con exceso de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ . Se precipita el exceso de bario con  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  y se titula el  $\text{CrO}_4$ = que queda en solución con  $\text{SO}_4\text{Fe}$  en presencia de ácido difenilaminosulfónico.

(72.)

34.) Precipitación de sulfatos con  $\text{CrO}_4\text{Ba}$  : Se libera el ion  $\text{CrO}_4^-$ . Se elimina el exceso de  $\text{CrO}_4\text{Ba}$  con cal, y el  $\text{CrO}_4^-$  libre se trata con difenilcarbazida. Da un color rojo-violeta que se compara con testigos de concentración conocida.

(73. 74. 75.)

35.) Precipitación de sulfatos con  $\text{CrO}_4\text{Ba}$  y valoración del ion  $\text{CrO}_4^-$  liberado por el color amarillo de la solución:



(76.)

36.) Determinación de sulfatos con  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ : Se precipitan los sulfatos con exceso de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ . El Exceso de bario se trata con dicromato alcalino. A su vez, el exceso de dicromato se titula con  $\text{SO}_4\text{Fe}$  y difenilamina como indicador, o por yodometría. Se usa para determinar sulfatos en aguas.

(77.)

37.) Determinación de sulfatos con  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ : Es una modificación del método anterior. Se precipitan los sulfatos en la forma precedente y se trata el exceso de ion bario con  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{\pm}$ . Se alcaliniza con  $\text{OHNH}_4$ , diluye y filtra. El filtrado se acidifica y titula con  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  y IK como indicador.

(78. 80.)

38.) Determinación de sulfatos con  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ : Se precipitan los sulfatos con exceso de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  y el exceso de ion bario se trata con dicromato. Se alcaliniza con  $\text{ONNH}_2$ , diluye y filtra. Parte del filtrado se acidifica con ácido acético y se determina el dicromato colorimétricamente con difenilcarbazida.

(79.)

39.) Yodometría de sulfatos: En lugar de precipitar con una solución clorhídrica de  $\text{CrO}_4\text{Ba}$ , se precipita con una solución acuosa de  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ba}$ . Se calienta, agrega alcohol, filtra y en el filtrado se titula el  $\text{S}_2\text{O}_3=$  con solución 0,1 normal de  $\text{I}_2$ .

(82.)

40.) Yodometría de sulfatos; Es un método para determinar sulfatos en presencia de calcio sin que éste interfiera. Se tratan los sulfatos con exceso de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ , luego con  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  y  $\text{KI}$ .

(83.)

-----



II. DESCRIPCION DE LOS TRES METODOS

A UTILIZAR :

METODO (1)

Se precipitan los sulfatos con clorhidrato de bencidina. Se separa el precipitado y se redisuelve. Se trata luego la bencidina redisuelta con furfuro $\dot{l}$ , que produce una coloración amarilla. De acuerdo a la bibliografía esta coloración presenta las siguientes características:

- 1.) Se desarrolla en presencia de pequeñas cantidades de HCl a temperatura ambiente y varía muy poco con el tiempo.
- 2.) A iguales cantidades de furfurol (en gran exceso), la intensidad de coloración varía proporcionalmente a las cantidades de bencidina presente.
- 3.) Agregando cantidades crecientes de furfurol a iguales cantidades de bencidina, la coloración aumenta con la cantidad de furfurol. (por lo tanto deben agregarse a la muestra y testigo iguales cantidades de reactivo coloreante.)
- 4.) El aumento de acidez intensifica algo la coloración. (se debe trabajar en condiciones standard de acidez.)

Existe un procedimiento general y uno abreviado. En el primero se separa el precipitado de sulfato de bencidina por filtración, se redisuelve el precipitado en el filtro con una mezcla de  $\text{OHNa}$  y alcohol y se valora la bencidina redisuelta por la coloración que da con furfurool. El procedimiento abreviado, en cambio, se aplica a soluciones límpidas, incoloras o que pueden decolorarse, titulando colorimétricamente el exceso de bencidina en la solución, después de la precipitación del sulfato de bencidina. El precipitado se centrifuga y la valoración se hace en los líquidos claros que sobrenadan.

Procedimiento general: A 5 ml. de solución en un tubo de ensayo se agregan 2 gotas de azul de bromofenol al 0,04%. Se neutraliza con  $\text{HCl}$  normal hasta un color amarillo neto del indicador. Se agregan luego 5 ml. de  $\text{H}_2\text{O}$  y 2 ml. de solución de cloruro de bencidina al 5% gota a gota. Para asegurar la completa precipitación, se agregan luego 5 ml. de acetona al 90%. Se filtra y lava tres veces con acetona al 90%. Se disuelve el precipitado en una mezcla de volúmenes iguales de  $\text{OHNa}$  0,04 normal y alcohol de 95%, tomándose para esto 15 ml. de la mezcla. Se agrega 1 ml. de solución de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  5%, se mezcla bien, se acidifica con  $\text{HCl}$  normal e indicador fenolftaleína, agregando un exceso de  $\text{HCl}$  de 0,5 ml., y se diluye a 20 ml. Para el desarrollo del color se toman 5 ml. de esta solución y 5 ml. del testigo. (Como testigo se toma una cantidad conveniente de solución de sulfato de bencidina, diluida a

5 ml. con HCl 0,025 normal). A la muestra y al testigo se les agregan 2 ml. de una solución acuosa de furfurool al 1% (se usa furfurool recientemente destilado). Se mezclan y comparan. La solución, antes de agregarse el furfurool, puede conservarse días. Puede hacerse una serie de testigos de distinta concentración de  $\text{SO}_4^{=}$ , y hacerse las lecturas a simple vista. En caso de usarse colorímetro, se recomienda un vidrio azul claro en el ocular, para facilitar la observación. La operación lleva dos horas.

Procedimiento abreviado: Se precipita el sulfato de bencidina y se valora el exceso de bencidina precipitante en el líquido:

Se colocan 5 ml. del standard ( 0,01mg.mol  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  por 5 ml. = 1,14 mg.  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  ) y 5 ml. de la solución a valorar en sendos tubos de centrifuga. Se acidifican con 5 gotas de HCl normal. Se agregan 2 ml. de clorhidrato de bencidina ( 0,03 mg.mol por 2 ml), más 2 ml. de solución de furfurool 1%. Se mezclan con cuidado, centrifugan y se comparan los líquidos claros sobrenadantes. En caso de tener una muestra más concentrada, se recomienda el siguiente método: 5 ml. de standard (0,025 mg.mol  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  por 5 ml.) y 5 ml. de la muestra. A c/u se agregan 5 gotas de HCl normal, 5 ml. de clorhidrato de bencidina (0,075 mg.mol por 5 ml.) y 5 ml. de la solución de furfurool. Por supuesto pueden variar las proporciones, pero en todos los casos hay que observar que el exceso de reactivo de bencidina no sea grande, puesto que esto llevaría a una relación de los excesos de los dos tubos muy cercana a 1, que quitaría precisión a la observación colorimétrica. Se recomienda un exceso de 3 veces la cantidad de bencidina precipitante.

Preparación de las soluciones:

1.) Solución standard: 0,132 g. de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  para el primer caso y 0,3300 g. para el caso más concentrado. Se disuelven en  $\text{H}_2\text{O}$  y se llevan a 500 ml.

2.) Solución de bencidina: 1,380 g. de bencidina pura se disuelven en  $\text{H}_2\text{O}$  con 36 ml. de  $\text{HCl}$  normal y se llevan a 500 ml.

Cálculos: Se tienen volúmenes iguales de standard y muestra que contienen:

Stand:  $a$  mg.mol  $\text{SO}_4 = + b$  mg.mol benc.  $\rightarrow b-a$  mg.mol exceso bencid.

Muest:  $x$  " "  $+ b$  " "  $\rightarrow b-x$  " " "

En el caso de usarse colorímetro en las observaciones:

Supongamos que los colores se igualan cuando el colorímetro acusa las divisiones  $S$  y  $S_x$  respectivamente. Será:

$$S.(b-a) = S_x.(b-x) \quad \text{y por lo tanto:}$$

$$x = b - \left( (b-a) \cdot \frac{S}{S_x} \right) \quad \text{y en los casos particulares anteriores:}$$

$$x_1 = 0,03 - 0,02 \frac{S}{S_x} \quad (\text{muestra menos concentrada})$$

$$x_2 = 0,075 - 0,050 \frac{S}{S_x} \quad (\text{muestra más concentrada})$$

Este método es menos sensible que el método general.

Con ambos procedimientos se obtienen buenos resultados en ausencia de iones  $\text{PO}_4^{=}$  y  $\text{Cl}^-$ .

Los fosfatos producen resultados altos y los cloruros resultados bajos. Es necesario eliminar los fosfatos cuando se hallan en mayor cantidad que 5 veces en moles la cantidad de sulfatos.

El efecto de los cloruros puede ser disminuido en parte por el uso de muestras más concentradas y soluciones de bencidina también más concentradas. También se puede anular el efecto de los cloruros usando en el testigo una concentración de cloruros igual al de la muestra. El efecto de los cloruros es menor en el método general que en el abreviado. El método no puede aplicarse en presencia de radicales ácidos que formen sales insolubles con la bencidina, ni de cualquier agente oxidante que ataque la bencidina. Bibliografía: (31).

---

#### METODO (2):

Se precipita el sulfato de bencidina, se separa el precipitado, y se enfría. Se diazota y se copula en medio alcalino con fenol. La precipitación se hace en medio ácido para impedir la coprecipitación de fosfatos. El lavado del precipitado de sulfato de bencidina se hace con alcohol 50%, pues es insoluble en él.

#### Preparación de las soluciones:

- 1.) Solución estándar de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ : Se pesan 4,1216 g. de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  puro y seco. Se disuelven en  $\text{H}_2\text{O}$  y diluyen a 1 litro. Cada ml. contiene 1 mg. de azufre. Se toman 50 ml. de esta solución y se llevan a 1 litro, conteniendo ahora 0,05 mg.S/ml. Se agregan unas gotas de cloroformo como conservador.
- 2.) Solución de clorhidrato de bencidina: Se disuelven 4 g. de clor

hidrato de bencidina y 10 ml. de HCl concentrado en 500 ml. de H<sub>2</sub>O y se filtran. Si es necesario se decolora el reactivo con carbon activado.

3.) Soluciones de alcohol al 95 y al 50 % .

4.) Solución de HCl concentrado.

5.) Solución de HNO<sub>3</sub>Na 10 %.

6.) Solución de OHNa 15 %.

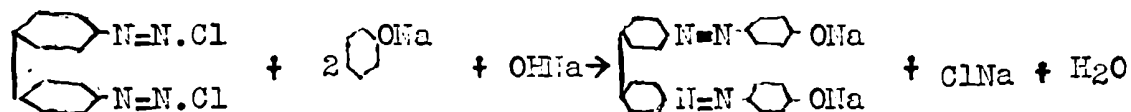
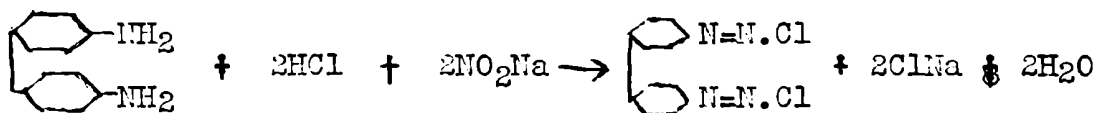
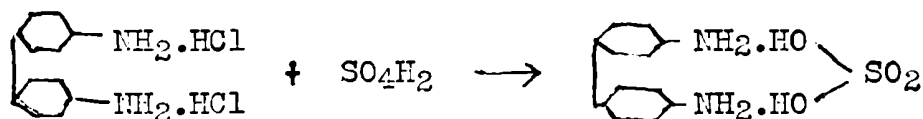
7.) Solución de fenolato de sodio: se disuelven 50 g. de cristales incoloros de fenól en 500 ml. de H<sub>2</sub>O, se agrega una solución de OHNa 15 % hasta neutralidad al tornasol y se diluye a 1 litro.

Procedimiento:

Se toman 2 ml. del standard y 2 ml. de la muestra. (Si la muestra es orina, se acidifica con ácido acético en caso necesario y 5 ml. de orina acidificada se llevan a 10 ml., de los cuales se toman 2 ml.). Se agrega a ambos 2 ml. de la solución de clorhidrato de bencidina y luego 4 ml. de alcohol 95% y se mezclan. Se dejan reposar 15 minutos y se centrifugan. Se decanta la parte que sobrenada y se secan los bordes de los tubos con papel de filtro. Se mezclan los precipitados con 5 ml. de alcohol 50%. Se centrifugan y decantan. Se lava de nuevo en la misma forma. Se agrega a los precipitados 0,5 ml. de HCl concentrado y 5 ml. de agua en varias porciones, mezclando bien cada vez. Se enfrían en baño de hielo y sal. Se agrega 1 ml. de una solución de HNO<sub>3</sub>Na 10% y se deja reposar 10 minutos. Se transfiere a un vaso y se lava el tubo de centrifuga 2 veces con porciones de 10 ml. de H<sub>2</sub>O. Se agregan 5 ml. de una solución de

OHNa 15% y 5 ml. de la solución de fenolato de sodio a la muestra y al standard. Se llevan ambos a 100 ml. y se comparan por dilución.

Reacción de coloración: La sal tetraazoica se copula fácilmente en medio alcalino con una gran cantidad de derivados fenólicos y naftólicos, dando sustancias coloreadas. La reacción más adecuada para una valoración colorimétrica resultó ser con el fenol.



La cantidad de álcali no influye en la intensidad de coloración, pero sí en el tiempo necesario para el desarrollo del color. Un exceso de fenol, en cambio, no afecta el proceso.

Interferencias: Los  $\text{PO}_4^{=}$  y los  $\text{Cl}^-$  interfieren en la precipitación del sulfato de bencidina.

1.) Para evitar la interferencia de los fosfatos que precipitarían fosfato de bencidina junto con el sulfato, se agrega a cada cantidad de muestra que contenga 0,1 mg. de S. 0,05 ml. de HCl concentrado. Esto para una cantidad de fosfatos no mayor de 15 mg. en las condiciones dadas.

2.) El HCl y los cloruros, arriba de cierta concentración inhiben la precipitación del sulfato de bencidina. Para una muestra de 0,1

0,1 mg. de S., el HCl no debe exceder de 0,1 ml. HCl concentrado, y el ClNa de 0,5 ml. ClNa 10%. Sin embargo es necesario que el medio sea ácido para la precipitación. De lo contrario precipitaría la base benzoídica.

Bibliografía: (33).

---

METODO (3) : TURBIDIMETRIA

Se precipitan los sulfatos con  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  y se compara la turbiedad de la suspensión de  $\text{SO}_4\text{Ba}$  resultante con testigos de concentración de sulfatos conocida. Se puede hacer la precipitación en frío o en caliente.

1.) En caliente: Se acidifica la solución con HCl e indicador fenoltaleína y se agrega un exceso de 4 ml. HCl densidad 1,2 (39%). Se diluye a 400 ml. con  $\text{H}_2\text{O}$  caliente. Se calienta hasta ebullición. Se agrega un ligero exceso de una solución de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  10% ( 10 ml. de la solución  $\text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  10% precipitan alrededor de 0,13 g. de azufre). Se coloca a baño maría y se deja reposar una hora.

2.) En frío y gran volumen: Una muestra que contenga 0,5 g. de azufre se lleva con  $\text{H}_2\text{O}$  fría a 1600 ml. y se agregan 6 ml. HCl densidad 1,2. Se agita. Se agregan 125 ml. de una solución de  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  3% (5ml. por minuto). No se agita mientras se va agregando el  $\text{Cl}_2\text{Ba}$ , pero luego sí. Se deja estar unas horas o un día.





P A R T E

E X P E R I M E N T A L

III. M E T O D O (1)

A.) Solubilidad de la bencidina en HCl:

0,1g.benc.....	en 5ml.....	HCl 0,1%	.....	insoluble
0,1 "	"10 "	"	0,1".....	ins.en frío, sol.en caliente
0,1 "	"15 "	"	0,1".....	" " " " " "
0,1 "	"20 "	"	0,1".....	" " " " " "
0,1 "	" 2 "	"	1 ".....	insoluble
0,1 "	" 3 "	"	1 ".....	"
0,1 "	" 5 "	"	1 ".....	soluble en frío.

∴ Solubilidad de la bencidina en HCl 1%: 0,1 g. bencid./5ml.HCl 1%  
= 2g.bencid./100 ml.HCl 1%.

B.) Ensayos con bencidina solamente

Son ensayos en blanco, sin sulfatos, para determinar la sensibilidad de la colorimetría de la bencidina con furfurool. Se determina:

- 1.) Concentración mínima: Menor cantidad de bencidina cuya coloración con el furfurool difiere del agua destilada.
- 2.) Diferencia mínima de concentración: o error por apreciación de color: es la menor diferencia de concentración de bencidina entre

dos tubos cuya diferencia de color es apreciable a simple vista.

Se toma una solución que contenga 0,01 mg. bencidina/ml. Se lleva

Tubo n°	Soluc. bencid. ml.	Corresp. a bencid mg.
1	3	0,030
2	2,8	0,028
3	2,6	0,026
4	2,4	0,024
5	2,2	0,022
6	2	0,020
7	1,8	0,018
8	1,6	0,016
9	1,4	0,014
10	1,2	0,012

cada tubo con H<sub>2</sub>O a 5 ml. y se agregan 2 ml. de furfurool 1 %.

Resultados:

Entre 2 tubos consecutivos y entre cada segundo tubo no se nota diferencia de color a simple vista. Entre los tubos 1°y4°; 2°y5°; 3°y6°; etc. sí.

∴ Diferencia mínima de concentración: 0,06 mg.benc./5 ml.solución.

El tubo n°10 no se distingue bien del H<sub>2</sub>O destilada con furfurool. El n°9 sí.

∴ Concentración mínima: 0,015 mg.bencidina/5ml.solución.

Resultados:

1.) Concentración mínima: El método sin sulfatos aprecia una concentración mínima de:

0,015 mg.bencid./5 ml.solución                      que equivale a:

0,3 mg.bencid./100 ml.solución =

0,15 mg.SO<sub>4</sub>=/100 ml.solución.

2.) Diferencia mínima de concentración: Se diferencian los colores de dos tubos cuando su concentración difiere en no menos de:

0,005 mg.bencidina/5 ml.solución =

0,1 mg.bencidina/100 ml.solución =

0,052 mg. SO<sub>4</sub>=/100 ml.solución.

C.) Método General:

Se prepara una solución estándar de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  de concentración 5 miligramos. Se toman cantidades decrecientes de la misma en sendos tubos, se llevan a igual volumen y se sigue el procedimiento descrito en la parte teórica. Se halla la sensibilidad del método calculando; 1° la concentración mínima apreciable, y 2° el error por lectura o mínima diferencia de concentración apreciable a simple vista entre dos tubos.

Tubo n°	Solución $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ ml.	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ mg.	$\text{SO}_4=$ mg.	$\text{SO}_4=$ mg. % (mg. $\text{SO}_4=$ por 100ml. soluc)
1	2,0	1,320	0,960	19,20
2	1,8	1,188	0,884	17,28
3	1,6	1,056	0,768	15,36
4	1,4	0,924	0,672	13,44
5	1,2	0,792	0,576	11,52
6	1,0	0,660	0,480	9,60
7	0,8	0,528	0,384	7,68
8	0,6	0,396	0,288	5,76
9	0,4	0,264	0,192	3,84
10	0,2	0,132	0,096	1,92
11	0,0	0,000	0,000	0,00

Se llevan todos los tubos a 5 ml. con  $\text{H}_2\text{O}$  y se sigue el procedimiento general. Resultados: El último tubo es el testigo. El color amarillo disminuye del 1° al último tubo. La diferencia de color entre

dos tubos consecutivos no se aprecia. Entre cada segundo tubo (1° y 3°, 2° y 4°, 6° y 8°, 7° y 9°, etc.) se ve una diferencia muy tenue, que se toma como límite de diferencia de concentración. El tubo n°10 no se distingue bien del testigo (n°11). El tubo n°9 se diferencia algo del testigo. ∴ La concentración del tubo n°9 se toma como concentración mínima apreciable.

Resultados:

Concentración mínima apreciable: 3,84 mg.  $\text{SO}_4=$ /100 ml. solución

Diferencia mínima de conc. apreciable: 3,84mg.  $\text{SO}_4=$ /100ml. solución.

D.) Método Abreviado:

Se aplica a líquidos límpidos incoloros, pues no separa el precipitado de sulfato de bencidina. Se toman soluciones de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  (distintas cantidades en cada tubo), se llevan a igual volúmen, y se les agrega igual cantidad de clorhidrato de bencidina en exceso. Se añade una solución de furfurool que reacciona con la bencidina en exceso, desarrollando una coloración amarilla. Después de centrifugar los precipitados, se comparan los líquidos sobrenadantes.

Se colocan las cantidades de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  dadas en la tabla siguiente y se llevan los tubos a 3 ml. con  $\text{H}_2\text{O}$ . Se acidifican con dos gotas de HCl normal y se les agrega 0,8 ml. de clorhidrato de bencidina gota a gota. Después de agitar y dejar reposar unos minutos, se les agrega 0,8 ml. de furfurool 1% para reaccionar con la bencidina en exceso. Como las cantidades de exceso de bencidina (figu-

Tubo n°	SO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ml.	SO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> mg.	SO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> mg.mol <sup>-1</sup>	HCl.ben- cidina agregada	Bencid libre mg.mol	Bencid libre mg.
1	3,0	0,792	0,006	} 0,012 mg.mol HCl.benc.  = 0,8 ml. soluc.	0,006	1,104
2	2,5	0,660	0,005		0,007	1,338
3	2,0	0,528	0,004		0,008	1,472
4	1,5	0,396	0,003		0,009	1,656
5	1,0	0,264	0,002		0,010	1,840
6	0,5	0,132	0,001		0,011	2,024
7	0,0	0,000	0,000		0,012	2,208

ran en la tabla) aumentan del 1° al 7° tubo, las coloraciones tam-  
bien aumentan en ese orden. Se centrifugan los precipitados, y los  
líquidos sobrenadantes se decantan en tubos de diámetros iguales  
para comparar la coloración (a simple vista). Resultados: No se a-  
precia la diferencia de color entre dos tubos consecutivos ni entre  
cada segundo tubo. Puede tomarse como límite la diferencia entre los  
tubos 1°y4°, 2°y5°, 3°y6°, 4°y7°.

∴ Límite diferencia de concentración (error por apreciación de co-  
lor): 0,396 mg. SO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> / 3 ml.solución. =

$$0,288 \text{ mg. SO}_4^{=} / 3 \text{ ml. solución} =$$

$$9,33 \text{ mg. SO}_4^{=} / 100 \text{ ml. solución.}$$

El testigo es el 7° tubo. La solución más diluida en SO<sub>4</sub><sup>=</sup> que se di-  
ferencia del testigo es la del tubo 4° ∴. Se lo toma como:

Concentración mínima apreciable: 0,396 mg. SO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> / 3 ml.soluc. =

$$9,33 \text{ mg. SO}_4^{=} / 100 \text{ ml. solución.}$$

Esta sensibilidad está bastante por debajo de la obtenida por el

método general, para soluciones igualmente concentradas. Esta disminución de sensibilidad se debe a que el precipitado de sulfato de bencidina que no se ha eliminado, comunica también una leve coloración al líquido, que se suma al color de la bencidina en exceso con el furfural. Por otra parte, el exceso de bencidina (cuyo color nos interesa), aumenta del 1° al 7° tubo, mientras que la coloración interferente que da el precipitado disminuye del 1° al 7°. Así, en el tubo de menor coloración se habrá sumado el mayor color interferente y viceversa. En efecto, para ver esto se ha hecho otro ensayo en las mismas condiciones, pero:

Sin exceso de bencidina:

Tubo n°	SO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ml.	SO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> mg.mol	SO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ng.	HCl.bencid mg.mol	Corresp.a HCl.benc. ml.	Exceso de bencid
1	3,0	0,006	0,792	0,006	0,40	0
2	2,5	0,005	0,660	0,005	0,33	0
3	2,0	0,004	0,528	0,004	0,26	0
4	1,5	0,003	0,396	0,003	0,20	0
5	1,0	0,002	0,264	0,002	0,13	0
6	0,5	0,001	0,132	0,001	0,06	0

0,0

Resultados: Efectivamente la coloración disminuye del 1° al 6° tubo (al revés del caso anterior). Pero son colores muy ténues, por lo cual, la interferencia es muy pequeña.

Resultados: Sensibilidad del método (1) abreviado:

- 1.) Concentración mínima apreciable: 9,33 mg. SO<sub>4</sub><sup>=</sup> / 100 ml.soluc.
- 2.) Límite de diferencia de concentración: (o error por apreciación de color): 9,33 mg. SO<sub>4</sub><sup>=</sup> / 100 ml solución.

Esta sensibilidad corresponde a una solución cuya concentración esté entre 10 y 20 mg. SO<sub>4</sub><sup>=</sup> / 100 ml. solución.

IV. METODO (2)

Se precipita sulfato de bencidina y se centrifuga. Se redisuelve el precipitado, diazota y copula con fenol. Da color amarillo.

A.) Ensayos con bencidina solamente

Se hacen sin sulfatos, para determinar la sensibilidad de la colorimetría de la bencidina por diazotación y copulación. Se determina:

1.) Concentración mínima: menor cantidad de bencidina cuyo color (diazotado y copulado) difiere del del H<sub>2</sub>O destilada.

2.) Diferencia mínima de concentración: Menor diferencia de concentración de dos tubos (en bencidina) cuya coloración sea diferente a simple vista.

Ambos datos pueden expresarse en bencidina o en sulfato.

Se pesan 0,0575 g. de bencidina y se llevan con HCl 0,1% a 1 litro.

Por lo tanto contiene 0,0575 g. de bencidina / ml. Se toman las cantidades indicadas en la tabla en sendos tubos y se diluyen a 2ml.

Tubo n°	Solución HCl.benc ml.	Bencid. mg.	Bencid. mg/100ml
1	1,4	0,0805	4,02
2	1,2	0,0690	3,45
3	1,0	0,0575	2,87
4	0,8	0,0460	2,30
5	0,6	0,0345	1,72
6	0,4	0,0230	1,15
7	0,2	0,0115	0,57
8	0,0	0,0000	0,00

A cada tubo se agregan 0,2 ml. de HCl concentrado y se enfrían en baño de hielo y sal. Se diazotan con 0,4 ml. de NO<sub>2</sub>Na 10 % y se dejan reposar 5 minutos. Finalmente se agregan 2 ml. de fenolato de sodio previa alcalinización con 2 ml. de OHNa 15%. Se diluyen a 100 ml. y se comparan los colores desarrollados. Resultados:

Las coloraciones disminuyen del



1° al 8° tubo. El tubo n°8 es el testigo. La diferencia de color entre el 7° y el 8° (testigo) es apenas perceptible ∴ Se toma la concentración del 7° tubo como concentración mínima apreciable: 0,57 mg. bencidina / 100 ml.- La diferencia de color entre dos tubos consecutivos es también apenas perceptible ∴ Se toma esta diferencia como límite de diferencia de concentración o error por apreciación de color: 0,57 mg. bencidina / 100 ml.

Resultados: El método (2) en blanco o sea sin sulfatos presenta la siguiente sensibilidad:

1.) Concentración mínima: 0,57 mg. bencidina / 100 ml. soluc. =  
0,30 mg.  $\text{SO}_4^{=}$  / 100 ml. solución.

2.) Límite de diferencia de concentración (o error por apreciación de color): 0,57 mg. bencidina / 100 ml. solución =  
0,30 mg.  $\text{SO}_4^{=}$  / 100 ml. solución.

---

### B.) Método General

Se prepara una solución standard de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  de concentración 0,05 mg. S./ ml. = 0,15 mg.  $\text{SO}_4^{=}$  / ml. Se toman cantidades decrecientes de la misma en sendos tubos, se llevan a igual volúmen y se sigue el método descripto en la parte teórica.

Se colocan en los tubos las cantidades de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  indicadas en la tabla siguiente, y se llevan los tubos a 3 ml. con  $\text{H}_2\text{O}$ . Se agrega la cuarta parte de los reactivos indicados en la parte teórica (pues se trabaja con poca cantidad de  $\text{SO}_4^{=}$ ).

Tubo n°	SO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ml.	SO <sub>4</sub> = mg.	SO <sub>4</sub> =mg% (mg.SO <sub>4</sub> =por 100ml.soluc)
1	0,7	0,105	3,5
2	0,6	0,090	3,0
3	0,5	0,075	2,5
4	0,4	0,060	2,0
5	0,3	0,045	1,5
6	0,2	0,030	1,0
7	0,1	0,015	0,5
8	0,0	0,000	0,0

Resultados: La diferencia de color entre el 7° tubo y el testigo (8°) se puede tomar como límite ∴ La concentración del 7° tubo es la concentración mínima apreciable: 0,5mg.SO<sub>4</sub>=/100 ml. La diferencia de color entre dos tubos consecutivos es apenas visible a simple vista. ∴ Se toma como límite de diferencia de concentración 0,5mg.

SO<sub>4</sub>= / 100 ml. solución.

Resultados: El procedimiento general del método (2) tiene la siguiente sensibilidad:

- 1.) Concentración mínima: 0,50 mg. SO<sub>4</sub>= / 100 ml. solución
- 2.) Límite de diferencia de concentración (o error por apreciación de color): 0,50 mg. SO<sub>4</sub>= / 100 ml. solución.

---

Como el método (2) resultó ser más sensible que el (1), se seguirá con el mismo, hallando las posibles interferencias más comunes y las cantidades en que dichos iones interfieren. Se estudiarán las interferencias de las siguientes sustancias: HCl, ClNa, ClK, ClNH<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub>Ca, Cl<sub>2</sub>Mg, NO<sub>3</sub>Na, NO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, PO<sub>4</sub>HNa<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub>H(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Se harán dos series de ensayos:

- 1°) Con cantidades muy pequeñas de sulfatos (cerca del límite del método), determinándose con cada ion interferente:
  - a.) límite de interferencia (mayor cantidad de ion interferente admisible)
  - b.) error por apreciación de color; y
  - c.) mínima cantidad de ion  $\text{SO}_4^{=}$  determinable con la cantidad límite de ion interferente.
- 2°) Con una cantidad intermedia de sulfatos, determinándose para cada ion interferente:
  - a.) límite de interferencia
  - b.) error por apreciación de color.

---

C.) INTERFERENCIAS (para el método (2) )

Se prepara una solución de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  que contenga 15 mg.  $\text{SO}_4^{=}$  / 100 ml. solución. Se hacen dos series de ensayos con cada ion interferente. En la primera se coloca en cada tubo 0,5 ml de esta solución en cada tubo ( 0,075 mg.  $\text{SO}_4^{=}$ ) que es una cantidad cercana al límite. En la segunda serie se toman 1 ml. de la misma solución en cada tubo. En ambos casos, una vez agregadas las diferentes cantidades de interferencias, se diluyen los tubos a 5 ml.

Interferencia del HCl (influencia de la acidez clorhídrica)

a.) Para cantidades ínfimas de sulfatos:

Se toman 8 tubos y se colocan 0,5 ml. de la solución de  $SO_4(NH_4)_2$  en cada uno. Luego se agregan distintas cantidades de interferencia

Tubo n°	HCl N/2 ml.	HCl mg.
1	0,0	0,00
2	0,1	1,82
3	0,2	3,64
4	0,3	5,46
5	0,4	7,28
6	0,5	9,10
7	0,6	10,92
8	0,7	12,74

(HCl): Se llevan los tubos a 3 ml. con  $H_2O$ , y se sigue el procedimiento general (ver parte práctica, método (2) ), usándose la cuarta parte de los reactivos indicados, pues se trabaja con menor cantidad de muestra. Resultados:

1.) Límite: Las coloraciones de los tubos van disminuyendo del 1° (testigo) al último en muy pequeña cantidad. El primer tubo cuyo color se diferencia a simple vista del testigo es el 7°: 10,92 mg. HCl. Error por apreciación de color:

No se pueden distinguir a simple vista las diferencias de color entre dos tubos consecutivos. La diferencia entre cada 2° tubo es el error por apreciación de color: 3,64 mg HCl

2.) Mínima cantidad de  $SO_4=$  apreciable con la cantidad interferente de HCl: Para esto se hace otro ensayo con cantidades decrecientes de  $SO_4=$  y la misma cantidad de HCl (la cantidad límite interferente):

Tubo n°	$SO_4(NH_4)_2$ ml.	$SO_4=$ mg.
1	0,4	0,060
2	0,3	0,045
3	0,2	0,030
4	0,1	0,015
5	0,0	0,000

A cada tubo se agregan 0,5 ml. HCl N/2 y se diluye a 3 ml con  $H_2O$ . Se sigue el procedimiento anterior. Resultados: Los colores van disminuyendo del 1° al 5° tubo. El 4° tubo no se distingue a simple vista del testigo (5° tubo). El 5° tiene una diferencia muy leve. Es el límite o mínima cantidad de  $SO_4=$ : 0,030 mg.  $SO_4=$ .

El error por color en este ensayo es la diferencia entre dos tubos consecutivos: 0,015 mg.  $SO_4^{=}$ .

∴ Para cantidades muy pequeñas de  $SO_4^{=}$ :

1.) Límite de interferencia: Se tolera 10,98 mg. HCl + 4,37 mg. HCl libre que se agregan con el reactivo (HCl. benzidina) = 15,19 mg. HCl / 0,075 mg.  $SO_4^{=}$  (en 5 ml. solución) con un error por apreciación de: 3,64 mg. HCl.

∴ Límite: 15,19 ± 3,64 mg. HCl / 0,075 mg.  $SO_4^{=}$  (en 5 ml. soluc)

2.) Mínima cantidad de  $SO_4^{=}$  apreciable con la cantidad interferente de HCl: 0,050 ± 0,015 mg.  $SO_4^{=}$  (en 5 ml. solución)

b.) Para mayores cantidades de sulfatos:

A 1 ml. de solución patrón de  $SO_4^{=}(NH_4)_2$  se agregan las cantidades indicadas de HCl en ambos tubos. Se diluyen con  $H_2O$  a 5 ml. y se

Tubo n°	HCl H/2 ml.	HCl mg.
1	0,0	00,00
2	1,1	30,03
3	1,3	33,33
4	1,5	37,50
5	1,7	30,94
6	1,9	54,58

agrega la mitad de los reactivos indicados en la parte teórica: 1 ml. de clorhidrato de benzidina y 3 ml. alcohol 95%. Se centrifuga y decanta. Se lava con alcohol 50%, centrifuga y decanta. Se redissuelve el precipitado con 0,2 ml. de HCl concentrado + 3 ml.  $H_2O$ . Se centrifuga y azoeta con 0,4 ml.  $NO_3Na$  10%. Se agregan 1.  $OHNa$  15% y 3 ml. soluc. fosfato de sodio.

Resultados: Los colores aparecen algo del 1° al 3° tubo. el 1° que se distingue del testigo es el 4°. Se lo toma como límite: 27,3 mg. HCl + 3,5 mg. HCl (del HCl. benzidina), con un error por apreciación de color de 7 mg. HCl (diferencia entre c/2° tubo)

∴ Límite: 35,5 ± 7 mg. HCl / 0,15 mg.  $SO_4^{=}$  (en 5 ml. solución)

Interferencia del ClNa

a.) Para cantidades ínfimas de sulfatos:

Se toman 8 tubos, colocándose 0,5 ml. solución  $SO_4(NH_4)_2$  en cada uno. Luego se agrega la interferencia (ClNa) en distintas cantidades. Se

Tubo n°	ClNa 5% ml.	ClNa mg.
1	0,0	0
2	0,1	5
3	0,2	10
4	0,3	15
5	0,4	20
6	0,5	25
7	0,6	30
8	0,7	35

llevan los tubos con  $H_2O$  a 5 ml. y se sigue el método general (usándose la cuarta parte de los reactivos indicados en la parte teórica).

Resultados: Los colores van disminuyendo del 1° al 8°. El primer tubo cuyo color se distingue a simple vista del testigo (1er tubo) es el 3°. ∴ Se lo toma como límite: 25 mg. ClNa.

El error por apreciación de color en este ensayo es la diferencia de concentración entre cada 2° tubo: 10 mg. ClNa.

Mínima cantidad de  $SO_4=$  apreciable con la cantidad interferente de ClNa: A cada uno de 5 tubos se agregan 0,5 ml. de ClNa 5%, y  $H_2O$  hasta 5 ml. Se sigue el método anterior. Resultados: Los colores aclaran del 1° al 5° tubo.

Tubo n°	$SO_4(NH_4)_2$ ml.	$SO_4=$ mg.
1	0,4	0,030
2	0,3	0,045
3	0,2	0,030
4	0,1	0,015
5	0,0	0,000

El 4° tubo no se distingue del testigo (5°). El 5° se diferencia muy levemente. Se lo toma como mínima cantidad de  $SO_4=$  apreciable: 0,030 mg.  $SO_4=$ . El error por apreciación de color en este ensayo es la diferencia de concentración entre dos tubos consecutivos :

0,015 mg.  $SO_4=$ .

∴ Para cantidades muy pequeñas de sulfatos:

- 1.) Límite de interferencia:  $35 \pm 10$  mg.  $\text{ClNa}$  /  $0,075$  mg.  $\text{SO}_4^{=}$  (en 5 ml. solución)
- 2.) Mínima cantidad de  $\text{SO}_4^{=}$  apreciable con la cantidad interferente de  $\text{ClNa}$ :  $0,050 \pm 0,015$  mg.  $\text{SO}_4^{=}$  (en 5 ml. solución).

b.) Para mayores cantidades de sulfatos:

A 1 ml. de solución patrón de  $\text{SO}_4^{=}$  ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub> se agregan las cantidades indicadas de  $\text{ClNa}$ . Se diluyen a 5 ml. y se sigue el método general

Tubo n°	$\text{ClNa}$ 10% ml.	$\text{ClNa}$ mg.
1	0,0	000
2	1,0	100
3	1,2	120
4	1,4	140
5	1,6	160
6	1,8	180

(agregando la mitad de los reactivos indicados en la parte teórica). Resultados: Del 1° al 3° tubo aclaran algo. El límite es el tubo 4°, pues el 2° y 3° no se diferencian del 1°. El error por apreciación de color es la diferencia entre cada 3° tubo.

∴ Límite:  $140 \pm 40$  mg  $\text{ClNa}$  /  $0,15$  mg.  $\text{SO}_4^{=}$  (en 5 ml. solución)

---

Interferencia del CLK

a.) Para cantidades muy pequeñas de sulfatos:

Se coloca en cada tubo 0,5 ml. de solución de  $SO_4(NH_4)_2$  y se agregan las siguientes cantidades de sustancia interferente:

Tubo n°	CLK 5% ml.	CLK mg.
1	0,0	00,0
2	0,2	10,0
3	0,3	15,0
4	0,4	20,0
5	0,5	25,0
6	0,6	30,0
7	0,7	35,0
8	0,8	40,0

Se diluyen con  $H_2O$  a 3 ml. y se sigue el procedimiento general (con la cuarta parte de los reactivos indicados en la parte teórica).

Resultados: El tubo 1° (testigo) presenta un color mediano. Los demás son cada vez algo más débiles. El primer tubo cuyo color se diferencia a simple vista del testigo (1°) es el 5°.

∴ Se lo toma como límite: 25 mg. CLK. El error por apreciación de color en este ensayo es la diferencia de concentración entre cada segundo tubo: 10 mg. CLK.

Mínima cantidad de  $SO_4=$  apreciable con la cantidad interferente de CLK: A las cantidades indicadas de  $SO_4(NH_4)_2$  en cada tubo, se agregan

Tubo n°	$SO_4(NH_4)_2$ ml.	$SO_4=$ mg.
1	0,20	0,030
2	0,15	0,022
3	0,10	0,015
4	0,05	0,007
5	0,00	0,000

0,5 ml. de CLK 5%, y se diluyen a 3 ml. con  $H_2O$ . Se sigue el procedimiento general (con la  $1/4$  p de los reactivos indicados en la parte teórica). Resultados: Los colores aclaran del 1° al 5° tubo. El n°2 es el límite, pues el 3 y el 4 no se distinguen bien del 5° que es el testigo. Luego el límite es: 0,022mg. $SO_4=$ , Con un error de 0,005 mg.



∴ Para cantidades muy pequeñas de sulfatos:

- 1.) Límite de interferencia:  $25 \pm 10$  mg. CLK /  $0,075$  mg.  $\text{SO}_4^{=}$  (en 3 ml. solución)
- 2.) Mínima cantidad de  $\text{SO}_4^{=}$  apreciable con la cantidad interferente de CLK:  $0,025 \pm 0,005$  mg.  $\text{SO}_4^{=}$  (en 3 ml. solución).

b.) Para mayores cantidades de sulfatos:

A 1 ml.  $\text{SO}_4^{=}$  en cada tubo se agregan estas cantidades de CLK

Tubo n°	CLK 10% ml.	CLK mg.
1	0,0	000
2	1,2	120
3	1,4	140
4	1,6	160
5	1,8	180
6	2,0	200

y se diluyen con  $\text{H}_2\text{O}$  a 3 ml. Luego se sigue el método anterior (con la mitad de los reactivos usados en la parte teórica).

Resultados: Del 1° al 6° tubo cada vez algo más claros. El límite es el tubo 3° con un error de 40 mg. CLK.

∴ Límite de interferencia:  $140 \pm 40$  mg. CLK /  $0,15$  mg.  $\text{SO}_4^{=}$  (en 3 ml.).

Interferencia del  $\text{ClNH}_4$

a.) Para cantidades muy pequeñas de sulfatos:

Se coloca en cada tubo 0,5 ml. de solución de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  y se agregan las siguientes cantidades de  $\text{ClNH}_4$ :

Tubo n°	$\text{ClNH}_4$ 5% ml.	$\text{ClNH}_4$ mg.
1	0,0	00
2	0,2	10
3	0,3	15
4	0,4	20
5	0,5	25
6	0,6	30
7	0,7	35
8	0,8	40

Se llevan a 3 ml. con  $\text{H}_2\text{O}$ , y se sigue el método general (con la cuarta parte de los reactivos indicados en la parte teórica). Resultados: Del 1° al 8° tubo cada vez algo más claros. El límite es el tubo 7, pues los anteriores no se diferencian a simple vista del testigo (1°). ∴ El límite es: 35 mg.  $\text{ClNH}_4$ . El error por apreciación de color es de 0,4 ml. = 20 mg.  $\text{ClNH}_4$ .

Mínima cantidad de  $\text{SO}_4=$  apreciable con la cantidad interferente de  $\text{ClNH}_4$ : A las cantidades aquí indicadas de  $\text{SO}_4=$  se agregan 0,7

Tubo n°	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ ml.	$\text{SO}_4=$ mg.
1	0,30	0,045
2	0,25	0,037
3	0,20	0,030
4	0,15	0,022
5	0,00	0,000

ml. de  $\text{ClNH}_4$  5% y se diluyen con  $\text{H}_2\text{O}$  a 3 ml. Se sigue el procedimiento anterior. Resultados: Los colores van siendo cada vez algo más débiles del 1° al 5° tubo. El tubo n°3 se toma como límite: o mínima cantidad de  $\text{SO}_4=$  apreciable: 0,015 mg.  $\text{SO}_4=$ . El error por color en este ensayo es de 0,0075

mg.  $\text{SO}_4=$ .

∴ Para cada 100 ml de solución de sulfatos:

1.) Límite de interferencia:  $05 \pm 20 \text{ mg. ClNH}_2 / 0,075 \text{ mg. SO}_4^{2-}$   
(en 5 ml. solución).

2.) Mínima cantidad de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> apreciable con la cantidad interferente de ClNH<sub>2</sub>:  $0,015 \pm 0,0075 \text{ mg. SO}_4^{2-}$  (en 5 ml. solución).

3.) Para algunas cantidades de sulfatos:

En cada 5 ml. de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  las cantidades indicadas de ClNH<sub>2</sub>, más H<sub>2</sub>O hasta 5 ml.

Tubo n°	ClNH <sub>2</sub> 10% ml.	SO <sub>4</sub> g.
1	0,0	000
2	1,0	100
	1,1	140
	1,2	180
	1,3	220
3	1,4	180
	2,0	300

Se sigue el mismo método (con la limitación de los reactivos de la curva teórica).

Resultados: Reacción del 1° al 3°, siendo límite el tubo n° 4. Con error de 10 mg. ClNH<sub>2</sub>.

∴ Límite de interferencia:  $100 \pm 10 \text{ mg. ClNH}_2 / 0,15 \text{ mg. SO}_4^{2-}$  (en 5 ml.).

Interferencia del  $\text{Cl}_2\text{Ca}$

a.) Para cantidades muy pequeñas de sulfatos:

A 0,5 ml. de solución de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  en cada tubo se agregan las can-

Tubo n°	$\text{Cl}_2\text{Ca}$ 5% ml.	$\text{Cl}_2\text{Ca}$ mg.
1	0,0	0,00
2	0,4	0,02
3	0,8	0,04
4	1,2	0,06
5	1,6	0,08
6	2,0	0,10
7	2,4	0,12
8	2,8	0,14

tidades indicadas de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ . Se llevan los tubos con  $\text{H}_2\text{O}$  a 5 ml. y se sigue el método general. (con la cuarta parte de los reactivos indicados en la parte teórica)., Testigo: tubo n°1. Límite: tubo n°5: 0,04 mg.  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ . Error por apreciación de color: es la diferencia entre dos tubos consecutivos: 0,02 mg.  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ .

Mínima cantidad de  $\text{SO}_4=$  apreciable con la cantidad interferente de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ :

Tubo n°	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ ml.	$\text{SO}_4=$ mg.
1	0,4	0,030
2	0,3	0,045
3	0,2	0,060
4	0,1	0,015
5	0,0	0,000

A las cantidades acá indicadas de  $\text{SO}_4=$  en cada tubo, se agregan 0,8 ml.  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  5% y se llevan con  $\text{H}_2\text{O}$  a 5 ml. Se sigue el método anterior. El 5° tubo es el testigo. Límite: 3er tubo: 0,030 mg.  $\text{SO}_4=$ . Con un error por apreciación de color de 0,015 mg.  $\text{SO}_4=$  (diferencia entre dos tubos consecutivos).

∴ Para cantidades muy pequeñas de sulfatos:

1.) Límite de interferencia:  $0,04 \pm 0,02$  mg.  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  /  $0,075$  mg.

$\text{SO}_4^{=}$  (en 3 ml. solución)

2.) Mínima cantidad de  $\text{SO}_4^{=}$  apreciable con la cantidad interferente de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ :  $0,030 \pm 0,015$  mg.  $\text{SO}_4^{=}$  (en 3 ml. solución).

b.) Para mayores cantidades de sulfatos:

Tubo n°	$\text{Cl}_2\text{Ca}$ 10% ml.	$\text{Cl}_2\text{Ca}$ mg.
1	0,0	000
2	1,2	120
3	1,4	140
4	1,6	160
5	1,8	180
6	2,0	200

En cada tubo se coloca 1 ml. de solución patrón de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  más las cantidades indicadas de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ , más  $\text{H}_2\text{O}$  hasta 3 ml. Se sigue el mismo método (con la mitad de los reactivos dados en la parte teórica). Resultados: El tubo 4° es el límite, pues los anteriores no se distinguen del testigo (1er tubo). Error por apreciación de color: 30 mg  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ .

∴ Límite de interferencia:  $160 \pm 30$  mg.  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  /  $0,15$  mg.  $\text{SO}_4^{=}$  (en 3 ml. solución).

---

Interferencia del  $\text{Cl}_2\text{Mg}$

a.) Para cantidades muy pequeñas de sulfatos:

Tubo n°	$\text{Cl}_2\text{Mg}$ 5% + $\text{CH}_2\text{O}$ ml.	$\text{Cl}_2\text{Mg}$ mg.
1	0,000	0,0
	0,330	5,8
3	0,500	11,7
4	0,750	15,2
5	1,000	23,4
6	1,250	29,2
7	1,500	35,1
8	1,750	38,3

A 0,5 ml. de solución patrón de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  se agregan las cantidades indicadas de  $\text{Cl}_2\text{Mg}$ . Se diluyen con  $\text{H}_2\text{O}$  a 3 ml y se sigue el método general. (Se usa la cuarta parte de los reactivos indicados en la parte teórica.) Resultados: Al revés de los casos anteriores, las coloraciones de los tubos van aumentando (muy levemente) del 1° al 8°. Por lo tanto hay una ligera coprecipitación. Límite: tubo 3°: 11,7 mg.

$\text{Cl}_2\text{Mg}$ , con un error de 5,8 mg.  $\text{Cl}_2\text{Mg}$ .

Tubo n°	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ ml.	$\text{SO}_4=$ mg.
1	0,20	0,030
2	0,15	0,022
3	0,10	0,015
4	0,05	0,007
5	0,00	0,000

Mínima cantidad de  $\text{SO}_4=$  apreciable con la cantidad interferente de  $\text{Cl}_2\text{Mg}$ : A las cantidades indicadas de  $\text{SO}_4=$  se agregan 0,5 ml.  $\text{Cl}_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  5% y se llevan con  $\text{H}_2\text{O}$  a 3 ml. Se procede como anteriormente. Límite: tubo n°2: 0,022 mg.  $\text{SO}_4=$  con un error por apreciación de color de: 0,007 mg.  $\text{SO}_4=$ .

∴ Para límite de interacción  $CO_2 =$  apreciable

1.) Límite de interacción:  $11,7 \pm 0,4$  mg.  $Cl_2H_2O$  /  $0,04$  mg.  $CO_2 =$  (en 1 l. solución).

2.) Límite de interacción  $CO_2 =$  apreciable interacción  
 $Cl_2H_2O$ :  $0,04 \pm 0,007$  mg.  $CO_2 =$  (en 1 l. solución)

3.) Para aproximar continuar la medición:

Tubo n°	$Cl_2H_2O$ 10 <sup>1</sup> ml.	$Cl_2H_2O$ mg.
1	0,0	000
	1,3	150
	1,4	140
	1,5	150
5	1,3	150
	1,6	170
	1,7	170

A la 1. solución  $CO_2(LIM)_2$  en un tubo, agregamos un bifenol  $Cl_2H_2O$ , y elevamos a 5 ml. con  $H_2O$ . Se sigue el mismo método (con el mismo bifenol) Los resultados dados en la parte teórica). Resultados: El límite es el tubo 4° (es el primero que se distingue del testigo). Con error de 20 mg.  $Cl_2H_2O$  (diferencia entre cada 1° tubo).

∴ Límite de interacción:  $150 \pm 20$  mg.  $Cl_2H_2O$  /  $0,15$  mg.  $CO_2 =$  (en 1 l. solución).

Interferencia del  $\text{HNO}_3\text{Na}$

a.) Para cantidades muy pequeñas de sulfatos:

Tubo n°	$\text{HNO}_3\text{Na}$ 5% ml.	$\text{HNO}_3\text{Na}$ mg.
1	0,0	0,0
2	0,1	5,0
3	0,2	10
4	0,3	15
5	0,4	20
6	0,5	25
7	0,6	30
8	0,7	35

En cada tubo se colocan 0,5 ml. de solución de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ , más las cantidades indicadas de  $\text{HNO}_3\text{Na}$  y se llevan con  $\text{H}_2\text{O}$  a 5 ml. Se sigue el procedimiento general (con la  $\frac{1}{2}$  parte de los reactivos de la parte teórica). Límite: tubo 5° (es el primero que se distingue a simple vista del testigo): 20 mg.  $\text{HNO}_3\text{Na}$ ; con un error de 5 mg.  $\text{HNO}_3\text{Na}$  (diferencia de concentración entre dos tubos consecutivos).

Tubo n°	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ ml.	$\text{SO}_4=$ mg.
1	0,20	0,080
2	0,15	0,060
3	0,10	0,040
4	0,05	0,020
5	0,00	0,000

Mínima cantidad de sulfato apreciable con la cantidad interferente de  $\text{HNO}_3\text{Na}$ : A las cantidades acá indicadas de  $\text{SO}_4=$  se agregan 0,4 ml.  $\text{HNO}_3\text{Na}$  5%. Se llevan a 5 ml. y se sigue el mismo método. Límite: Tubo 3°: 0,040 mg.  $\text{SO}_4=$  (diferencia de color entre dos tubos consecutivos, que resultó apenas visible).





Interferencia del  $\text{NO}_3\text{NH}_4$

a.) Para cantidades muy bajas de sulfatos:

Tubo n°	$\text{NO}_3\text{NH}_4$ 5% ml.	$\text{NO}_3\text{NH}_4$ mg.
1	0,0	0
2	0,1	5
3	0,2	10
4	0,3	15
5	0,4	20
6	0,5	25
7	0,6	30
8	0,7	35

A 0,5 ml. de  $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$  en cada tubo, se agregan las cantidades indicadas de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  y se diluyen a 3 ml. con  $\text{H}_2\text{O}$ . Se hace la reacción general (con la  $\frac{1}{2}$  parte de los reactivos dados en la parte teórica. Límite: tubo 5°: 20 mg.  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ , con un error por apreciación de color de 5 mg.  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  (diferencia de concentración entre dos tubos consecutivos).

Mínima cantidad de  $\text{SO}_4^{=}$  apreciable con la cantidad interferente de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$ :

Tubo n°	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ ml.	$\text{SO}_4^{=}$ mg.
1	0,25	0,057
2	0,20	0,030
3	0,15	0,022
4	0,10	0,015
5	0,00	0,000

A las cantidades indicadas de  $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$  en sendos tubos se agregan 0,2 ml. de  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  5% y  $\text{H}_2\text{O}$  hasta 3 ml. Se sigue con el mismo método anterior. Límite: tubo n°2: 0,030 mg.  $\text{SO}_4^{=}$  con un error por apreciación de color de 0,007 mg.  $\text{SO}_4^{=}$ .

∴ Para:

1.) Límite de interferencia:  $30 \pm 1$  g.  $\text{NO}_2\text{NH}_2$  / 0,075 g.  $\text{SO}_4^{2-}$  (en 5 ml. solución).

2.) Límite de sensibilidad:  $0,000 \pm 0,007$  g.  $\text{SO}_4^{2-}$  (en 5 ml. solución).

3.) Para la curva de calibración de sulfatos:

Número	$\text{NO}_2\text{NH}_2$ 10% ml.	$\text{NO}_2\text{NH}_2$ mg.
1	0,0	000
	1,4	150
5	1,4	150
	1,5	150
5	1,6	150
	1,7	170

Se toman 5 ml. de solución de  $\text{SO}_4^{2-}$  y se añaden 1 ml. de  $\text{BaCl}_2$  y se diluye a 10 ml. con  $\text{H}_2\text{O}$ . Se sigue el procedimiento general del método (2), (añadiendo 1 ml. de las reactivas indicadas en la parte teórica). Resultados: el límite de sensibilidad del 1° método por aproximación es menor: diferencia entre el segundo valor.

∴ Límite de sensibilidad:  $150 \pm 10$  g.  $\text{NO}_2\text{NH}_2$  / 0,15 g.  $\text{SO}_4^{2-}$  (en 5 ml. solución).

Interferencia del  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

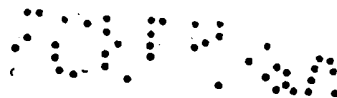
a.) Para cantidades muy pequeñas de sulfatos:

Tubo n°	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ N/2 ml.	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ mg.
1	0,0	0,0
2	0,2	7,6
3	0,4	15,2
4	0,6	23,0
5	0,8	30,0
6	1,0	38,0
7	1,2	46,0
8	1,4	53,2

A 0,5 ml.  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  en cada tubo se agregan las cantidades indicadas de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , a cuya solución se ha agregado una cantidad de HCl que está en correspondencia molar con el  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Se diluyen los tubos a 3 ml. y se sigue el método general (con la  $\frac{1}{2}$  parte de los reactivos de la parte teórica). Tubo 1°: testigo: color mediano. Los demás cada vez algo más débiles. Límite: t.n°4:23 mg.  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Error : 7,6 mg.

Tubo n°	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ ml.	$\text{SO}_4=$ mg.
1	0,40	0,060
2	0,35	0,052
3	0,30	0,045
4	0,25	0,037
5	0,20	0,030
6	0,00	0,000

Mínima cantidad de  $\text{SO}_4=$  apreciable con la cantidad interferente de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ : Se colocan en 6 tubos las cantidades sucesivas indicadas de  $\text{SO}_4=$  y se agrega a c/u: 0,6 ml. de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  N/2, y  $\text{H}_2\text{O}$  hasta 3 ml. Se sigue como más arriba. Límite: tubo 3°: 0,045 mg.  $\text{SO}_4=$ , con un error de 0,022 mg.  $\text{SO}_4=$ .



∴ Para cantidades muy pequeñas de sulfatos:

1.) Límite de interferencia:  $23 \pm 7,6$  mg.  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  /  $0,075$  mg.  $\text{SO}_4^{=}$  (en 3 ml. solución).

2.) Mínima cantidad de sulfatos apreciable con la cantidad inter-ferente de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ :  $0,045 \pm 0,022$  mg.  $\text{SO}_4^{=}$  (en 3 ml. solución).

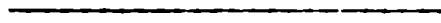
b.) Para mayores cantidades de sulfatos:

Tubo n°	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ N ml.	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ mg.
1	0,0	00,0
2	0,6	45,6
3	0,8	60,8
4	1,0	76,0
5	1,2	91,2
6	1,4	106,4

Se toma una solución normal de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  y se le agrega HCl en correspondencia molar, para evitar la acción perjudicial del pH alto de la interferencia. A 1 ml. de solución de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  en cada tubo se agregan las cantidades indicadas de ion inter-ferente. Se diluyen a 3 ml. y se sigue el mismo método, usándose la  $\frac{1}{3}$  de los reactivos dados en la parte

teórica. Resultados: límite: tubo n°3, con un error de 15 mg.  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (diferencia entre dos tubos consecutivos).

∴ Límite de interferencia:  $91,2 \pm 15$  mg.  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  /  $15$  mg.  $\text{SO}_4^{=}$  (en 3 ml. solución).



Interferencia del  $\text{CH}_3\text{COOH}$

a.) Para cantidades muy pequeñas de sulfatos:

Tubo n°	1 ml. de $\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$ mg.
1	---	000
2	3 H	180
3	4 H	240
4	5 H	300
5	6 H	360
6	7 H	420
7	8 H	480
8	9 H	540

Se toman 8 tubos ; se colocan 0,5 ml.  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  en c/u. Se agrega 1 ml. de solución de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de las normalidades indicadas para cada tubo y se completa hasta con  $\text{H}_2\text{O}$  a 5 ml. Se sigue el método general con la  $\frac{1}{2}$  parte de los reactivos indicados en la parte teórica. Resultados: Los valores van disminuyendo algo del 1° al 8° tubo. El límite es el tubo n°5: 360 mg.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  con un error por apreciación de color de 360 mg.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Tubo n°	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ mg.	$\text{SO}_4^{=}$ mg.
1	0,4	0,080
2	0,3	0,045
3	0,2	0,030
4	0,1	0,015
5	0,0	0,000

Mínima cantidad de  $\text{SO}_4^{=}$  apreciable con la cantidad interferente de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ : A las cantidades indicadas de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  se agrega 1 ml. de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  6 H. y se completa con  $\text{H}_2\text{O}$  hasta 5 ml. Se sigue el método anterior. Límite: tubo n°3: 0,030 mg.  $\text{SO}_4^{=}$  con un error por apreciación de color de 0,015 mg.  $\text{SO}_4^{=}$  (diferencia entre dos tubos consecutivos).

Diferencia entre dos tubos consecutivos).

∴ Para cantidades muy pequeñas de sulfatos:

1.) Límite de interferencia:  $360 \pm 250$  mg.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  /  $0,075$  mg.  $\text{SO}_4^{=}$  (en 3 ml. solución).

2.) Mínima cantidad de  $\text{SO}_4^{=}$  apreciable con la cantidad interferente de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :  $0,030 \pm 0,015$  mg.  $\text{SO}_4^{=}$ . (en 3 ml. solución).

b.) Para mayores cantidades de sulfatos:

Tubo n°	$\text{CH}_3\text{COOH}$ 17 M. ml.	$\text{CH}_3\text{COOH}$ g.
1	0,0	0,000
2	1,2	1,224
3	1,4	1,428
4	1,6	1,632
5	1,8	1,836
6	2,0	2,040

En cada tubo se coloca 1 ml. de solución patrón de  $\text{SO}_4^{=}(\text{NH}_4)_2$  más las cantidades indicadas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Se diluyen a 3 ml. con  $\text{H}_2\text{O}$ . Se sigue el método general (con la  $\frac{1}{2}$  de los reactivos dados en la parte teórica). Resultados: El tubo 4° es el límite, con un error por apreciación de color que corresponde a la diferencia de concentración entre cada 2° tubo.

∴ Límite de interferencia:  $1,63 \pm 0,41$  g.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  /  $0,15$  mg.  $\text{SO}_4^{=}$  (en 3 ml. solución).

---

Interferencia del  $PO_4HNa_2$

a.) Para cantidades muy pequeñas de sulfatos:

Tubo n°	$PO_4HNa_2$ 5 % ml.	$PO_4HNa_2$ %.
1	0,00	0,0
2	0,05	0,5
3	0,10	1,0
4	0,15	1,5
5	0,20	2,0
6	0,25	2,5
7	0,30	3,0
8	0,35	3,5

En cada uno de 8 tubos se colocan 0,5 ml. de  $SO_4(1H_2)_2$ , más las cantidades indicadas de  $PO_4HNa_2$  (que se la lleva- re en 100 ml a pH 3-4). Se los diluye con  $H_2O$  1 ml. de continúa en el tubo anterior (con la  $\frac{1}{2}$  parte de los reactivos indicados en la parte teórica) Resultado: No precipitación, los colores del 1° al 8° tubo (al igual de los casos anteriores). Límite: 1. n° 8: 3,5 mg.  $PO_4HNa_2$ ; error: 0,5 mg.  $PO_4HNa_2$ .

Tubo n°	$SO_4(1H_2)_2$ ml.	$SO_4=$ mg.
1	0,10	0,015
2	0,08	0,012
3	0,06	0,009
4	0,04	0,006
5	0,03	0,005
6	0,02	0,003

Mínima cantidad de  $SO_4=$  apreciable con la cantidad indiferente de  $PO_4HNa_2$ : A las cantidades indicadas de  $SO_4(1H_2)_2$  se agregan 0,5 ml.  $PO_4HNa_2$  5% y se diluyen 1 ml. Se sigue como los anti- da. Límite: tubo n° 5: 0,005 mg.  $SO_4=$ ; error por apreciación de color de 0,003 mg.  $SO_4=$  (diferencia entre consecutivos).



∴

1.)  $\frac{C_{0,02}}{C_{0,01}} = \frac{C_{0,03}}{C_{0,04}} = \frac{C_{0,05}}{C_{0,06}} = \frac{C_{0,07}}{C_{0,08}} = \frac{C_{0,09}}{C_{0,10}} = \frac{C_{0,11}}{C_{0,12}}$

∴  $\frac{C_{0,02}}{C_{0,01}} = \frac{C_{0,03}}{C_{0,04}} = \frac{C_{0,05}}{C_{0,06}} = \frac{C_{0,07}}{C_{0,08}} = \frac{C_{0,09}}{C_{0,10}} = \frac{C_{0,11}}{C_{0,12}} = k$

2.)  $\frac{C_{0,02}}{C_{0,01}} = \frac{C_{0,03}}{C_{0,04}} = \frac{C_{0,05}}{C_{0,06}} = \frac{C_{0,07}}{C_{0,08}} = \frac{C_{0,09}}{C_{0,10}} = \frac{C_{0,11}}{C_{0,12}} = k$

$C_{0,01}$	$C_{0,02}$	$C_{0,03}$
1	0,02	0,03
	0,04	0,05
	0,06	0,07
	0,08	0,09
	0,10	0,11
	0,12	0,12

∴  $\frac{C_{0,02}}{C_{0,01}} = \frac{C_{0,03}}{C_{0,04}} = \frac{C_{0,05}}{C_{0,06}} = \frac{C_{0,07}}{C_{0,08}} = \frac{C_{0,09}}{C_{0,10}} = \frac{C_{0,11}}{C_{0,12}} = k$

∴  $\frac{C_{0,02}}{C_{0,01}} = \frac{C_{0,03}}{C_{0,04}} = \frac{C_{0,05}}{C_{0,06}} = \frac{C_{0,07}}{C_{0,08}} = \frac{C_{0,09}}{C_{0,10}} = \frac{C_{0,11}}{C_{0,12}} = k$

Interferencia del  $PO_4^{3-}(NH_4)_2$

a.) Limitación de  $PO_4^{3-}(NH_4)_2$  en el método de coloración:

Tubo n°	$PO_4^{3-}(NH_4)_2$ 5 % ml.	$PO_4^{3-}(NH_4)_2$ mg.
1	0,00	0,0
	0,05	1,5
3	0,10	3,0
4	0,15	4,5
	0,20	6,0
	0,25	7,5
7	0,30	9,0
8	0,35	10,5

Tubo n°	$SO_4^{2-}(NH_4)_2$ ml.	$SO_4^{2-}$ mg.
1	0,08	0,018
2	0,09	0,009
3	0,04	0,003
	0,02	0,005
5	0,00	0,000

A 0,2 ml de solución  $SO_4^{2-}(NH_4)_2$  en 0/20 de agua se agregan los reactivos de  $PO_4^{3-}(NH_4)_2$  indicados en la siguiente tabla. Se diluyen a 5 ml. de  $H_2O$  y sigue el estado general con la aparición de los reactivos de la parte teórica. Así se hace la coloración. (Ver valores del 2° y 3° tubo). Límite: t.n.º: 2,5 g.  $PO_4^{3-}(NH_4)_2$  con un error de 0,5 g.  $PO_4^{3-}(NH_4)_2$ . NOM: 1. Límite de  $PO_4^{3-}(NH_4)_2$  que interfiere con el pH 3-4.

Máxima cantidad de  $SO_4^{2-}$  apreciable en tubo. Incremento de  $PO_4^{3-}(NH_4)_2$ : A las cantidades indicadas en la tabla de  $SO_4^{2-}(NH_4)_2$ , se agregan 0,08 ml.  $PO_4^{3-}(NH_4)_2$  5% y  $H_2O$  5 ml. Se sigue el estado anterior. Límite: t.n.º: 0,006 mg.  $SO_4^{2-}$  con un error de 0,005 mg.  $SO_4^{2-}$

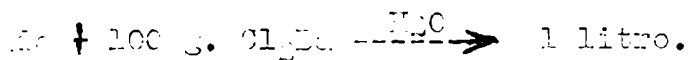


V. METODO (5) : Turbidimetría

A.) Determinación de la sensibilidad del método en caliente:

Se toma una alícuota de  $CO_2(TH_2)_2$  que con los métodos  
teriores:  $15 \text{ } \mu\text{g. } SO_2 = / 100 \text{ ml. solución.}$

Se prepara una solución de  $Cl_2$  en la siguiente forma: 48 ml.  $H_2O$



Se toman

las siguientes

$CO_2(TH_2)_2$ :

Tubo n°	$CO_2(TH_2)_2$ ml.	$SO_2 =$ C.
1	0,0	0,000
2	0,5	0,015
3	0,5	0,075
4	1,0	0,150
5	2,0	0,300
6	3,0	0,450

Se agita con  $H_2O$  a 10 ml. y se calienta a ebullición. A cada tubo se agrega  $10 \text{ } \mu\text{cc. de } SO_2 \text{ } 1 \text{ ml. de la solución de } Cl_2$  en caliente. Se agita y digiere una hora en baño maría. Resultados: tubo 1° es testigo. Tubos 2 y 3: no distorsionan la vista del 1°. tubo 4°: presenta una ligera opacidad. Límite:  $0,15 \text{ } \mu\text{g. } SO_2 = / 10 \text{ ml. de solución.}$

$\therefore$  Límite de sensibilidad:  $0,15 \text{ } \mu\text{g. } SO_2 = / 10 \text{ ml. solución.}$

$= 1,5 \text{ } \mu\text{g. } SO_2 = / 100 \text{ ml. solución.}$

Este ensayo es susceptible por el método (5), pues allí el límite era de  $0,5 \text{ } \mu\text{g. } SO_2 = / 100 \text{ ml.}$

$x$	$u(x)$	$u'(x)$
1	0,0	0,000
	,1	0,0
	,2	0,000
	,3	0,0
	,4	0,000
	,5	0,0
	,6	0,000
	,7	0,0
	,8	0,000
	,9	0,0
	1,0	0,000

$\therefore$  If  $u(x) = 0,000x$  then  $u'(x) = 0,0$   
 $= 0,0 \pm 0,000 = 0,000$

1. (1)

$x$	$u(x)$	$u'(x)$
1	1	0,17
		0,17
		0,0
		0,0

$\therefore$  If  $u(x) = 0,17x$  then  $u'(x) = 0,17$   
 $= 0,17 \pm 0,000 = 0,17$



III

1.

$C_1(0)$

$C_1$	III 1.	III 2.
1	0	000 1 0 1 0 1 0
	1	0

$C_1(0) = (0, 0, 0)$   
 $C_1(1) = (1, 0, 0)$   
 $C_1(2) = (1, 0, 0)$   
 $C_1(3) = (1, 0, 0)$   
 $C_1(4) = (1, 0, 0)$

IV

$C_1$	III 1.	III 2.
1	0	000 1 0 1 0 1 0
	1	0

$C_1(0) = (0, 0, 0)$   
 $C_1(1) = (1, 0, 0)$   
 $C_1(2) = (1, 0, 0)$   
 $C_1(3) = (1, 0, 0)$   
 $C_1(4) = (1, 0, 0)$

CaHCl<sub>2</sub>

Prueba N°	CaHCl <sub>2</sub> ml.	CaHCl <sub>2</sub> mg.
1	0	000
		150
	5	350
	7	550

1.  $SO_2(HCl)_2$ ,  
 5 ml.  $H_2O$  hasta 10 ml. y  
 5 ml. Ba en  
 frío. Resulta: turbidez blanca (disolución  
 turbida) del 1° al 4°. Límite: tubo  
 150: 170 mg. CaHCl<sub>2</sub> / 0,45 mg.  $SO_2$ =(ca. 10  
 ∴ Límite de interferencia:  
 50 mg. CaHCl<sub>2</sub> / 0,15 mg.  $SO_2$ =(ca. 3 ml.sol)

CaCl<sub>2</sub>

Prueba N°	CaCl <sub>2</sub> ml.	CaCl <sub>2</sub> mg.
1	0	000
3		150
5		350
		550

1.  $SO_2(HCl)_2$  + 1 cc  
 hasta 10 ml.  $CaCl_2$  +  $H_2O$  hasta  
 10 ml. + 5 ml. soluc.  $CaCl_2$  en frío  
 No hay  
 turbidez.  
 ∴ El  $CaCl_2$  no interfiere.

CaMg

Prueba N°	CaMg ml.	CaMg mg.
1	0	000
3	5	150
5	5	350
4	7	550

Se preside en la 1a. fase de la interferencia.  
 Resultados: todos los tubos tienen igual turbidez.  
 ∴ El  $CaMg$  tampoco interfiere.



TC

Q	TC	MC
1	0	000
		100
5		00
	7	700

∴ TC = 100Q - 10Q<sup>2</sup> + Q<sup>3</sup>

MC = 200Q - 20Q<sup>2</sup> + 3Q<sup>2</sup>

Q	MC	TC
1	0	000
		100
5		00
		00

MC = 200Q - 20Q<sup>2</sup> + 3Q<sup>2</sup>

∴ MC = 200Q - 20Q<sup>2</sup> + 3Q<sup>2</sup>

MC =

( ) ∴ MC = 200Q - 20Q<sup>2</sup> + 3Q<sup>2</sup> / 0,45 ∴ TC = (100Q - 10Q<sup>2</sup> + Q<sup>3</sup>)  
 ∴ TC = (100Q - 10Q<sup>2</sup> + Q<sup>3</sup>) / 0,45 ∴ TC = (100Q - 10Q<sup>2</sup> + Q<sup>3</sup>)

011.0007  
REVISION 1

011.0007 011.0007 011.0007	011.0007 011.0007 011.0007
1	0
	7

: 011.0007  
 011.0007 / 0,0007 = (011.0007 / 0,0007)  
 ∴ 011.0007 / 0,0007 = (011.0007 / 0,0007)

011.0007  
REVISION 1

011.0007 011.0007 011.0007	011.0007 011.0007 011.0007
1	0
2	
3	
	7

011.0007  
 011.0007 / 0,0007 = (011.0007 / 0,0007)  
 ∴ 011.0007 / 0,0007 = (011.0007 / 0,0007)

VI. COMBUSTIBLES

(1)

, 5

1

10, 0

10

10, 0

7

(1), 0

10

10, 0

( )

cc up

14

10,

/ 100

10.







VII.

.

- 01

)

-  
-  
A

-  
-  
-

.  
.

- (16.)\_ V.A.Nazarenko y T.G.Spivak, *Sovetskaya Lab.* 15, 131-3 (1949)
- (17.)\_ W.D.Collins y Margaret D.Foster, *Ind.Eng.Chem.* 15, 1078-80 (1937)
- (18.)\_ R.T.Sheen, H.L.Kahler y B.H.Noss., *Ind.Eng.Chem., Anal.Ed.* 7, 302-F (1935)
- (19.)\_ W.Denis, *J.Biol.Chem.* 48, 311-7 (1931)
- (20.)\_ L.Lorber, *Biochem.Z.* 165, 476-79 (1933)
- (21.)\_ W.Denis y L.Reed, *J.Biol.Chem.* 71, 191-304 (1933)
- (22.)\_ W.Denis y L.Reed, *J.Biol.Chem.* 71, 305-8 (1933)
- (23.)\_ J.Krepelka y A.Kalina, *Chem.Listy* 33, 545-50 (1933)
- (24.)\_ Hermann Mohler, *Z.Anal.Chem.* 93, 15-18 (1933)
- (25.)\_ Müller y Raschig, *Ber.* 36, 1807-9; *M.Anal.Chem.* 43, 477-92 (1903)
- (26.)\_ Donald S.No.Kitttrick y Carl L.A.Schmidt., *Arch. Biochem.* 6, 411-17 (1945)
- (27.)\_ Wm.S.Hoffman y Bess Osgood, *Am.J.Clin.Path.* 15, 293-6 (1945)
- (28.)\_ N.Konarev, *Hydrochem.Material (U.S.S.R.)* 13, 103-117 (1941) ; German Summary 117.
- (29.)\_ E.W.Ficke, *J.Biol.Chem.* 47, 50 (1931)
- (30.)\_ Yoshimatsu, *Tohoku J. Exptl.Med.* 7, 119-34, 555-9 (1936)
- (31.)\_ Junzo Yamazaki, *Bull.Chem.Soc.Japan* 5, 173-80 (1932)
- (32.)\_ B.S.Kahn y S.L.Leiboff, *J.Biol.Chem.* 80, 635-9 (1933)
- (33.)\_ Bernard Klein, *Ind.Eng.Chem., Anal.Ed.* 16, 533-7 (1944)
- (34.)\_ L.S.Shub y Ts.L.Iaganova, *Farmatsiya* 4, 11-13, 17-19 (1941)





- (51.)\_ M.Konarev, Hydrochem.Material (U.S.S.R.) 12, 87-101  
German Summary 101.
- (52.)\_ R.C.Hoon, Punjab Irrigation Research Inst., Rept.Yr.Ending.  
Apr., (1939) 173-82 (Pub.1940).
- (53.)\_ Christina C.Miller, J.Chem.Soc. (1940), 41-6.
- (54.)\_ V.M.Levcenko, Hydrochem.Material (U.S.S.R.) 12, 135-50 (1941)  
German Summary 150.
- (55.)\_ Alcides F.Silva Jardim, Rev.Soc.Brasil.Quim. 10, 104-8 (1941)
- (56.)\_ N.A.Freze, Zavodskaya Lab. 8, N°10-11, 1181-2 (1939); Khim.  
Referat.Zhur. 1940, N°5, 68.
- (57.)\_ Merle Randall y Henry O.Stevenson, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed.  
14, 620-1 (1942)
- (58.)\_ J.P.Mehlig y K.R.Johnson, Chemist Analyst 30, 76-8 (1941)
- (59.)\_ I.G.Lakomkin, Zavodskaya Lab. 8, 416-21 (1939)
- (60.)\_ D.A.Webb, J.Exptl.Biol. 16, 438-45 (1939)
- (61.)\_ C.Mahr y K.Krauss, Z.Anal.Chem. 128, 477-84 (1948)
- (62.)\_ F.Feigl y W.Aufrecht, Rev.Trav.Chim. 58, 1127 (1939)
- (63.)\_ D.B.Iokhel'son, Ukrain.Khem.Zhur. 9, Wiss.Teil 25-8 (1934)
- (64.)\_ John e.Ricci, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed. 8, 130-2 (1936)
- (65.)\_ René Leclerc. "Mem.Services Chim.Etat" (Paris) 32, 15-19  
(1945).
- (66.)\_ "Volumetric Analysis" Sutton, 10a edición p. 350.
- (67.)\_ M.Konarev, Hydrochem.Material (U.S.S.R.) 12, 79-85 (1941),  
German Summary 85.
- (68.)\_ Treadwell and Hall, "Analytical Chemistry" 2, 4a edic. p.  
716; Am.Jr.Sci.and Arts, 114, 478.

- (69.)\_ E.C.Cantino (Univ.of Calif,Berkeley) Soil Sci. 61, 361-8  
(1946).
- (70.)\_ A.Nau., Bull.Trav.Soc.Pharm., Bordeaux 83, 9-11 (1945)
- (71.)\_ A.D.Lebedeva, Gosudarst. Vsesoyuz., Inst.Proektirovaniyu  
Predpriyatii i Nauch., Isledovatel. Rabote Tsement. Prom.,  
"Giprotsement", Trudy N°4, 61-4 (1942).
- (72.)\_ W.Leithe (Austrian Stickstoffwerke, Linz.) Mikrochemie ver.  
Mikrochim. Acta 33, 173-83 (1947)
- (73.)\_ Konrad Lang, Biochem.Z. 213, 469-74 (1929)
- (74.)\_ Sergius Morgulis y Martha G. Hemphill, Biochem.Z. 249,  
409-11 (1932).
- (75.)\_ J. Biolog. Chem. 96, 573 (1932).
- (76.)\_ P.Guarnieri, Ind.Ital.Cons.Alim. 3, 161 (1930); Chimie et  
Industrie 24, 814 (1931)
- (77.)\_ O.V.Lupin (Chemnitz,Germany) Chem.Ztg. 68, 128 (1944)
- (78.)\_ O.V.Lupin, Chem.Ztg. 67. 141 (1943)
- (79.)\_ A.T.Sveshnikov y V.V.Prokopovich, Zavodskaya Lab. 9, 231-2  
(1940); Khim.Referat.Zhur. 1940, N°60.
- (80.)\_ R.Belcher y A.L.Goldbert, Analyst 66, 289-90 (1941)
- (81.)\_ Jean Courtois y Pierre Bonjean, Am.Chim.Anal.Chim.Appl. 21,  
229-35 (1939)
- (82.)\_ G.P.Luchinskii y V.S.Suzdaleva, Zavodskaya Lab. 10, 263-5  
(1941)
- (83.)\_ D.A.Pchelintsev, Zavodskaya Lab. 14, 355-7 (1948)
- (84.)\_ N.Hovorka, Chem.Listy 36, 113-16 (1942); Chem.Zentr. 1943,  
I, 867.

- (85.)\_ H.A.J.Pieters, Chem.Weekblad 39, 20-3 (1942) ; Chem.Zentr. 1942, I, 1784.
- (86.)\_ S.A.Durov y O.F.Titrova, Teplo-Silovoe Khoz 1939, N°3, 42-4; Khim.Referat.Zhur. 1939, N°7. 65-6
- (87.)\_ Julius Grant, Chem.Products 2, 157-60 (1939)
- (88.)\_ M.Antonia de Lamo y A.Doadrio, Anales Real Soc.Españ.Fis.y Quim., Ser. 13, 44, 723-36 (1948)
- (89.)\_ M.L.Thomson, Metalurgia 39, 46-8 (1948)
- (90.)\_ W.Scott, "Standard Methods of Chemical Analysis"
- (91.)\_ Snell, "Colorimetric Analysis".
- (92.)\_ Kolthoff, "Tratado de química analítica cuantitativa"

---

*W. Faun*

*Fora P. Rindfleisch*