

## Tesis de Posgrado

# Determinación de pequeñas cantidades : A) yodometría, B) fotolorimetría del complejo carbonato - cobáltico

Olmo, Arnaldo

1951

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:**

Olmo, Arnaldo. (1951). Determinación de pequeñas cantidades : A) yodometría, B) fotolorimetría del complejo carbonato - cobáltico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0687\\_Olmo.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0687_Olmo.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Olmo, Arnaldo. "Determinación de pequeñas cantidades : A) yodometría, B) fotolorimetría del complejo carbonato - cobáltico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1951. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0687\\_Olmo.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0687_Olmo.pdf)

T.

29

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FÍSICAS Y NATURALES

DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE CONTACTO


A) XROMETRIA

B) FOTOCOLORIMETRIA DEL COMPLEJO CARBONATO-COMPLEJO

Tesis para optar al título de Doctor en Química presentada por Arnaldo Olmo.-

Buenos Aires, diciembre de 1951.-

TESIS: 687



Constituye para mí un grato deber dejar constancia de mi agradecimiento al Doctor José Bach por su gentil acogeramiento en la realización del presente trabajo.-

Asimismo agradezco al señor Director Principal de Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación el haberme facilitado todos los medios necesarios para su desarrollo y conclusión.-

**A MIS SEÑAS QUERIDAS**

Resumen de los principales métodos para la determinación de cobalto.-

- a) Gravimétricos
- b) Volumétricos
- c) Colorimétricos

a) Gravimétricos: Los principales métodos son:

1.- Electrólisis.-

A la determinación por electrólisis se aplican las mismas condiciones que para el níquel, o sea que se electroliza una solución fuertemente amoniacal que contiene sulfato o cloruro de cobalto. (1) (2)

La tendencia a la oxidación es más marcada para el cobalto que para el níquel.-(3)

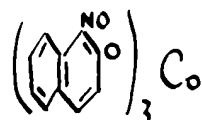
K. Wagmann afirma que el agregado de sales de hidrazina como sulfato o hidróxido, evita la formación del óxido de cobalto. (4) (5)

D. Brophy sostiene en cambio que por el agregado de dichas sales se obtienen resultados altos, mientras que si se electroliza en un medio conteniendo bisulfito de sodio, los resultados son correctos.-(6)

2.- Precipitación con  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol.-

Este método es recomendable para la determinación de pequeñas cantidades de cobalto en presencia de gran cantidad de níquel, usándose como reactivo una solución al 2% de  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol en ácido acético al 50%.-(7)

El compuesto formado tiene la siguiente fórmula:



puediéndose secar a 130°C hasta peso constante (8), o puede calcinarse a 750° - 850°C pesándose entonces como  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .-

En lugar de pesar el precipitado calcinado de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , se puede fundirlo con bisulfato de potasio, disolverlo en ácido sulfúrico, neutralizar con hidróxido de amonio, agregar un exceso de éste, y finalmente electrolicar la solución.-(4)

### 3.- Precipitación con nitrito de potasio.-

Se efectúa la precipitación en medio acético, agregando una solución caliente de nitrito de potasio.-

El precipitado requiere una digestión de 6 horas (8)

Tiene la ventaja de separar cuantitativamente el Co del Ni y del Mn.-

La sal precipitada, cobaltinitrito de potasio, permite la determinación de cobalto por electrólisis e por volumetría.-

### 4.- Precipitación con $\text{Li}_2\text{HgK}_2$ .-

La precipitación ocurre en medio amoniacal. El complejo formado de fórmula  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{HgI}_3$  se seca y pesado, conteniendo 4,45% de Co.-(9)

### 5.- Precipitación como $\text{Co Hg}(\text{CNS})_4$ .-

La solución conteniendo Co es llevada a sequedad y luego se disuelve con solución de  $\text{Cl}_2\text{Hg}$ .

Se precipita luego con tiosulfato de amonio, se filtra, se lava y se seca a  $90^\circ\text{C}$ , teniendo el precipitado un 11,38 % de cobalto.-(10)

b) Volumétricos: Los principales métodos son:

1.- Por potenciometría, oxidando al  $\text{Co}^{++}$  con solución de  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$  en atmósfera de  $\text{CO}_2$ .-(11)

2.- Métodos basados en la valoración del cobalto presente en el precipitado de cobaltinitrito de potasio.-(12)

(13) (14) (15).-

3.-Métodos basados en la valoración del cobalto presente en el precipitado de oxalato de cobalto.- (16)

4.-Métodos basados en la precipitación del cobalto con tiocianato de amonio en un medio conteniendo piridina, con formación del complejo:  $\text{Co}(\text{Pir.})_4(\text{SCN})_2$ .- (17)

5.- Métodos basados en la disolución del precipitado de hidróxido cobáltico.- (18), (19), (20), (21), (22), (23) (24).-

e) Colorimétricos: Los principales métodos son:

1.-Reacción con 1-nitroso 2-hidroxi 3-6 disulfonato de sodio en medio acet-acético.- (25), (26), (27), (28).-

2.-Reacción con el tiocianato de amonio en un medio conteniendo acetona e alcohol amílico.- (29), (30), (31), (32)

3.-Reacción con el  $\alpha$  nitroso  $\beta$  naftol y con el  $\beta$  nitroso  $\alpha$  naftol en medio citrico-amoniaco.- (33)

4.- Reacción con difeniltiocarbazona en medio amoniacal.- (34)

5.-Reacción con el ferricianuro de potasio en medio amoniacal.- (35)

6.-Reacción con el agua oxigenada en medio de bicarbonatos alcalinos.- (36), (37), (38), (39), (40), (41), (42), (43), (44)

7.-Reacción con la cisteína con formación del complejo:  $\text{Co}(\text{SCN}_2\text{-NH}_2\text{-COO})_3\text{H}_2$ .- (45)

-----

Dado que el presente trabajo consiste en la determinación volumétrica y colorimétrica del  $\text{Co}^{++}$ , se detallan con un poco más de amplitud los métodos volumétricos y colorimétricos principales empleados para la determinación cuantitativa de este elemento.-

### Métodos volumétricos.-

#### 1.-Valoración por potenciometría.-

E. Temisek y G. Freibergar (11)

determinan el cobalto en soluciones fuertemente amoniacales oxidándolo en atmósfera de anhídrido carbónico, con ferricianuro de potasio, siendo determinado potenciométricamente el punto final con un electrodo de platino y un electrodo de referencia de calomel.-

2.- Métodos basados en la disolución del precipitado de cobaltinitrito de potasio.-

a') A. Vasil'ev (12) y Ch. Nikolov (13) disuelven el precipitado con solución 0,1 N de  $\text{MnO}_4\text{K}$  en medio sulfúrico, y luego agregan yoduro de potasio determinando el yodo liberado con solución 0,1 N de tiosulfato de sodio.-

b') P. Falcor (14) en lugar de agregar yoduro de potasio agrega un volumen medido de ácido oxálico, valorando el exceso del mismo con solución 0,1 N de  $\text{MnO}_4\text{K}$ .-

c') G. Barbieri disuelve el precipitado con  $\text{CO}_2\text{H}_2\text{N}_2$  y agrega un exceso medido de una solución de  $\text{MnO}_4\text{K}$  en medio sulfúrico. Luego de agregar un volumen medido de sulfato ferroso de título conocido, titula el exceso de éste con una solución de  $\text{MnO}_4\text{K}$ .- (15)

3.- Métodos basados en la precipitación como oxalato de cobalto.-

J. Lehut y L. Huss (16) pre-



precipitan el cobalto como oxalato en una solución que contiene 25% de ácido fórmico. El precipitado se disuelve con una solución de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  y se titula con una solución de  $\text{KMnO}_4$ .

Si existen nitratos en el medio, los resultados son altos debido a que el precipitado adsorbe parte de los mismos.

4.- Métodos basados en la precipitación como  $\text{Co}(\text{pir.})_4$   
 $(\text{SCN})_2$ .

J. Debbins y J. Sanders (17) precipitan el cobalto presente en una solución que contiene piridina y tiocianato de amonio, formándose el complejo  $\text{Co}(\text{Pir.})_4$   
 $(\text{SCN})_2$ . El precipitado se filtra y lava, y se titula en el filtrado el exceso de tiocianato con una solución de nitrato de plata, por el método de Volhard.

5.- Métodos basados en la disolución del precipitado de hidróxido cobáltico.

a) Dieronometría.-

1.- L.A. Sarver (18) precipita con perborato de sodio en medio alcalino de hidróxido. Destruye el exceso de oxidante por ebullición, y luego el precipitado es disuelto, en atmósfera de  $\text{CO}_2$ , con una solución de sulfato ferroso. Se determina el exceso de sal ferrosa con una solución 0,1N de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  usando difenilamina-sulfonato de sodio como indicador.

2.- J. Gillis y V. Cavellier en lugar de agregar sulfato ferroso agregan un exceso de una solución de cloruro estannoso; el exceso es titulado con solución 0,05 N de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  empleando difenilamina como indicador interno en lugar de ferrisianuro de potasio como indicador externo. (9), (10).

b) Yodometría.-

1.- A. Job (21) efectúa la oxidación del cobalto en medio de bicarbonatos alcalinos empleando como agente oxidante

agua oxigenada; el exceso de ésta es destruida en frío por catálisis. Reduce la sal cobáltica formada con pirofosfato ferroso, y titula con solución de  $\text{KMnO}_4$  o de  $\text{I}_2$ .

2.-W.Engle y R.Gustavson (22) emplean como oxidante el perborato de sodio en medio ácido. Para ello antes de agregar el agente oxidante, agregan unas gotas de ácido sulfúrico diluido, afirmando que los resultados logrados son mejores que aquéllos obtenidos efectuando la oxidación en medio alcalino. Luego alcaliniza con hidróxido de sodio y destruye el exceso de oxidante hirviendo durante 10 minutos.

El precipitado formado se reduce en medio sulfúrico con yoduro de potasio, liberándose yodo, el cual es titulado con solución de tiosulfato de sodio 0,02 N usándose almidón como indicador del punto final.

3.-Malaprade (23) modifica el método de Job, eliminando el pirofosfato ferroso debido a que esta sal forma con las sales de  $\text{Co}^{++}$  un complejo, el cual no se transforma totalmente en el complejo carbonato-cobáltico, afirmando además que este último complejo es catalizador de la destrucción del agua oxigenada, destruyéndola antes de que actúe totalmente. Por consiguiente adopta el método de oxidar con agua oxigenada en medio alcalino de hidróxidos, reduciendo luego con  $\text{IK}$  en medio sulfúrico y titulando el yodo liberado con la solución de tiosulfato de sodio.

4.-L.Callejari (24) adopta el mismo método que Malaprade, pero afirma que si se oxida con  $\text{H}_2\text{O}_2$  antes de alcalinizar los resultados son bajos debido a la formación de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

-----

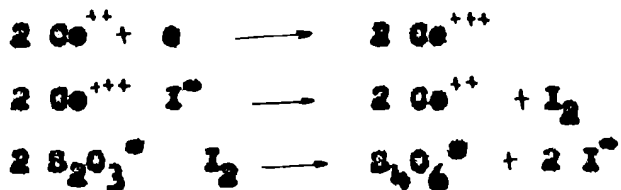
## INDOMETRIA DEL COBALTO

El  $\text{Co}^{++}$  es oxidado mediante un oxidante conveniente, y luego es reducido, en medio ácido, por una solución de  $\text{I}^-$ .- Es necesario que el exceso de oxidante empleado en la oxidación sea eliminado del sistema, lo cual sólo es posible, como se verá más adelante, mediante la ebullición.-

Al producirse ésta, la solución toma un tinte parduzco oscuro y se observa la formación de un precipitado.-

Dicho precipitado está formado por óxido cobáltico hidratado.-

Las reacciones iónicas correspondientes son:



Peso Molecular del  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  : 248,194

Peso Molecular del Cobalto: 58,94

$$\begin{aligned} 58,94 \text{ mg Co} &\text{-----} 248,194 \text{ mg de} \\ &\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \\ 5 \text{ mg Co} &\text{-----} x : 21,05 \text{ " "} \end{aligned}$$

Dado que la solución de tiosulfato empleada es 0,02N el equivalente en cobalto es:

$$\frac{248,194}{50} : 4,96$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ ml} &\text{-----} 4,96 \text{ mg S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} &\text{-----} 5 \text{ mg Co} \\ 4,23 \text{ ml} &\text{-----} 21,05 \text{ " "} &\text{-----} x : 1,18 \text{ mg Co} \end{aligned}$$

-----

Después de una prolija revisión bibliográfica, se ha adoptado la técnica yodométrica propuesta por (11) introduciendo las modificaciones que las experiencias efectuadas indicaban.-

Uno de los principales inconvenientes del método yodométrico propuesto consiste en la destrucción del exceso de oxidante del  $\text{Ce}^{++}$ . Para obtener resultados correctos será necesario preparar patrones de comparación, con el objeto de eliminar las causas de error, que una destrucción incompleta de ese exceso de oxidante pueda producir.-

Con ese objeto se realizan las siguientes experiencias:

Si a 100 ml de agua destilada se le agregan 5 ml de solución de  $\text{IK}$  al 10% y luego se agrega lentamente 5 ml de una solución de  $\text{ClH}$  1+2 y se expone a la radiación solar, se observa que rápidamente, posiblemente por efecto fotoquímico se produce una liberación de  $\text{I}_2$ , efecto que se va acentuando a medida que pasa el tiempo.-

Si se efectúa la misma experiencia, pero ahora en un lugar donde la radiación solar es mucho menor, el efecto es más lento, e sea que la liberación de  $\text{I}_2$  es menor.-

Estas experiencias fueron efectuadas en vasos erlenmeyer: abiertos, tapados con un tapón conveniente o con válvulas Contact-Cobbel que aseguraban una atmósfera de  $\text{CO}_2$  permanente.-

En las mismas experiencias efectuadas al abrigo de la luz no se observó la formación de  $\text{I}_2$  libre. Esto parece confirmar el efecto fotoquímico.-

De esto se deduce que, para obtener resultados correctos, luego del agregado del yoduro y del ácido los frascos deben colocarse al abrigo de la luz, cualquiera sea el

tiempo que deba esperarse para valorar el I<sup>o</sup> liberado en la reacción.-

#### Elección del agente oxidante conveniente.-

Se efectuaron una serie de experiencias con el objeto de determinar el oxidante más conveniente.-

Los oxidantes que se ensayaron fueron los siguientes:

Persulfato de potasio

Persulfato de amonio

Perborato de sodio

Agua de bromo saturada

Agua oxigenada de 20 volúmenes.-

El objeto de los ensayos es la elección del agente oxidante teniendo en cuenta:

a) Potencial de oxidación: Hay que elegir el oxidante más específico del cobalto, pues como este elemento suele estar acompañado en la mayoría de los casos por el níquel, interesa el uso de un oxidante que actuando en presencia de los dos, oxide solamente al cobalto permitiendo que el níquel permanezca al estado bivalente. Tal es el caso del agua oxigenada y del perborato de sodio.-No cumplen este requisito el persulfato de potasio y de amonio y el agua de bromo.-

b) Tiempo y forma de destrucción del oxidante: La determinación de un elemento por yodometría, previa oxidación del elemento a determinar, exige la destrucción del exceso de oxidante antes de agregar al sistema el yoduro y el ácido, pues, en caso de no hacerlo, dicho exceso actuaría sobre el yoduro, provocando la liberación de yodo con los consiguientes resultados erróneos.-

En el caso de los oxidantes señalados anteriormente, sólo el exceso de bromo es posible eliminarlo en frío, mientras que los restantes oxidantes son destruidos solamente por un au-

mento de temperatura (ebullición).-

Además debido a que las sales cobálticas, son inestables en medio ácido, la destrucción del exceso de oxidante deberá hacerse en medio alcalino.-

Parte experimental:

a) *Persulfato de potasio*: Este oxidante presenta el inconveniente, previsible teniendo en cuenta la ecuación de su descomposición, (cuando se trabaja en un medio sin "buffer"),



de la acidificación del medio debido a la formación de  $\text{SO}_4\text{HK}$  motivo por el cual y teniendo en cuenta lo expresado anteriormente, fue desechado.-

b) *Persulfato de amonio*: Presenta el mismo inconveniente que la sal anterior, y además hay que tener en cuenta que el ion amonio, forma con el cobalto compuestos de gran estabilidad.-

c) *Agua de bromo*: Es un fuerte oxidante, y su eliminación es relativamente fácil mediante el agregado de fenol con lo cual se logra la formación del compuesto inactivo: tribromo fenol.-

Dicha ventaja queda anulada por los inconvenientes siguientes:

1.-Se debe agregar la cantidad estequiométrica de fenol: un exceso de fenol requiere un exceso de ácidos para poder disolverse juntamente con el precipitado de  $\text{Co}(\text{OH})_3$  formado, aumentando así los inconvenientes propios de la yodometría.-

2.-Parte del precipitado de  $\text{Co}(\text{OH})_3$  es englobado por el de tribromofenol, por lo que es difícil su disolución.-

Es de hacer notar que los ensayos en blanco obtenidos fueron excelentes.-

Los ensayos efectuados oxidando 5 mgr de  $\text{Ce}^{++}$  se realizaron en las siguientes condiciones:

- a) a temperatura ambiente (  $20^{\circ}\text{C}$  )
- b) a la temperatura de ebullición ( $100^{\circ} - 105^{\circ}\text{C}$ )
- c) los tiempos transcurridos entre el agregado del agua de bromo y el agregado del fenol fueron variados entre 10 y 30 minutos.-

Las experiencias se realizaron en:

- a) medio alcalino de  $\text{OHNa}$
- b) medio neutro
- c) medio ácido de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Los resultados obtenidos fueron bajos.-

C) Perborato de sodio.-

Algunos autores aconsejan el empleo del perborato de sodio como agente oxidante y su ulterior destrucción por ebullición en medio alcalino.-

Los tiempos de ebullición citados oscilan entre 10 y 20 minutos.-

Las experiencias realizadas para verificar el tiempo necesario para la destrucción del exceso de oxidante fueron efectuadas de la manera siguiente:

A 100 ml de agua destilada se agrega 5 ml de  $\text{OHNa}$  0,1 N y 0,1 g. de  $\text{BO}_3\text{Na}$  ; se calienta hasta ebullición manteniendo ésta durante intervalos de tiempos comprendidos entre 15 y 60 minutos. Inmediato de enfriar, se agrega 5 ml de  $\text{IK}$  al 10% y 5 ml de solución de  $\text{SO}_2\text{H}_2$  (1+2). En todas las experiencias efectuadas se comprobó que la destrucción del  $\text{BO}_3\text{Na}$  no fué completa, motivo por el cual se ha desechado su aplicación.-

D) Agua oxigenada 20 volúmenes.-

Se ha usado para las determinaciones agua oxigenada comercial "Merck".-

En las experiencias efectuadas para determinar el tiempo de ebullición necesario para la destrucción total del exceso de la misma, se siguió el mismo procedimiento que en el caso del perborato de sodio.-

Se agregaron en cada caso 0,5 ml de  $H_2O_2$  en lugar de 0,1 g de  $HO_2Na$ .-

Menos comprobada que: intervalos de tiempo comprendidos entre 10, 15, 20 y 30 minutos de ebullición no dan resultados buenos, y que recién con 45 minutos de ebullición se logran resultados cuantitativamente aceptables, por lo que se fijó ese tiempo como el más conveniente.-

Las tentativas efectuadas para reducir este tiempo fueron las que siguen:

a) Empleo de sal de níquel como catalizador.-

Koltzoff (45) cita el empleo de una sal de níquel como catalizador de la destrucción del agua oxigenada.-

Las experiencias se realizaron de la manera siguiente: A 100 ml de agua destilada se agregan 0,5 g de  $CO_3Na$  y 0,5 ml de  $H_2O_2$  de 20 volúmenes, y un volumen comprendido entre 1 y 10 ml de una solución de sal de níquel cuya concentración es: 1 ml 0,001 mg de Ni.-

Las muestras se hirvieron durante 10, 15, 20 y 30 minutos con resultado negativo.-

b) Empleo de bióxido de manganeso.-

A 100 ml de agua destilada se agregan 0,5 g de  $CO_3Na$ , 0,5 ml de  $H_2O_2$  de 20 volúmenes, y 0,2 g de  $MnO_2$ .-

Se agitó en un aparato agitador durante 20 minutos y luego se filtró.-Al filtrado se agregó 5 ml de una solución de IK al 10% y 5 ml de una solución de  $CO_2H_2$  (1+2) y se tituló el yodo formado con una solución de  $S_2O_3Na_2$  0,02 N.-

Las titulaciones gastaron 1,20, 1,50 y 1,45 ml respectivamente, debiendo haberse consumido como máximo 0,05 ml.-

Se deduce en consecuencia que el método no es satisfactorio.-



### MANUAL

#### (a-1) Solución patrón de cobalto.-

se ha empleado como droga

patrón el  $30_4Co.7H_2O$  "Merck".-

Con el objeto de verificar si la cantidad de cobalto correspondiente en la droga lo es con la fórmula, se procedió a determinarlo electroquímicamente mediante la siguiente técnica:

Una cantidad pesada de  $30_4Co.7H_2O$  se coloca en un vaso de precipitados de 500 ml y se disuelve en 100 ml de agua destilada.- Luego se agrega 12 grs. de  $30_4(NH_4)_2$  y 25 ml de  $NOH_3$  (d s 0,9 )llevando luego a 250 ml con agua destilada.-

Se electrolyza durante 2 horas con una corriente de intensidad de 0,5 amperes y 2,5 a 3 volts.-

El cátodo debió ser previamente cobreado.-

#### Experiencias realizadas.-

	1a. det.	2da. det.	3a. det.
Droga pesada	0,3200 g.	0,3952 g.	0,3998 g.
Electrodo + depósito	11,0726 g.	12,1885 g.	12,3064 g.
Electrodo	11,0055 g.	12,1045 g.	12,2212 g.
Depósito obtenido	0,0671 g.	0,0840 g.	0,0852 g.
Depósito teórico	0,0671 g.	0,0828 g.	0,0838 g.
Diferencia %	0	0,30	0,35

De acuerdo con estas determinaciones puede aceptarse que la droga responde a la fórmula  $30_4Co.7H_2O$ .-

Se preparó una solución empírica tal, que un mililitro de la misma contuviera 1 mgr. de Co .-

Siendo los pesos moleculares los siguientes:



para preparar 2 litros de la solución 1 ml = 1 mgr se deben pesar:

$$\frac{28,94}{2} = \frac{281,112}{x} \quad x : 9,539 \text{ gr. } \text{SO}_4\text{Co.}7\text{H}_2\text{O}$$

y se disuelven en agua destilada llevando luego a 2 litros.-

Para mayor seguridad se determinó electrolíticamente el contenido de cobalto de la solución así preparada, empleando la misma técnica anteriormente indicada.-

Experiencias realizadas.-

	Primera determinación	Segunda determinación
Solución de Co	50 ml	50 ml
Electrodo + depósito	12,6194 g.	12,3020 g.
Electrodo	12,5696 g.	12,2524 g.
Depósito obtenido	0,0498 g.	0,0496 g.
Promedio		0,0497 g.

Luego 50 ml corresponden a 49,7 mgr Co

1 ml " " a 0,994 mgr. Co

(a-2) Solución de  $\text{Co}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,02 N.-

Se disuelven en 1 litro de agua destilada recién hervida y enfriada 5 gr. de  $\text{Co}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , y se agrega 0,02 g de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  a la solución. Se deja la solución en reposo durante un día antes de valorarla.-

Para valorar la solución de tiosulfato de sodio se ha elegido el dicromato de potasio como droga patrón.- (45)

(a-3) Solución de almidón al 2‰ (45).-

Se pesan 2 gr. de almidón (Merck-Darmstadt) y se forma una papilla con un poco de agua destilada, la cual se agrega lentamente a un litro de agua destilada en ebullición, continuándose la misma hasta que el líquido se aclare. Como conservador se añaden 10 mgr de yoduro mercurico.-

(a-4) Yoduro de potasio (p.a.).-

(a-5) Acido sulfúrico (1+2).-

(a-6) Agua oxigenada, 20 volúmenes, "Merck"

(a-7) Bicarbonato de sodio p.a.

\*\*\*\*\*

Establecido el tiempo de ebullición en los ensayos en blanco de 45 minutos, corresponde efectuar los ensayos de determinación del cobalto.-

En la bibliografía citada, casi todos los autores efectúan la oxidación del Co en medio alcalino, ya sea de bicarbonatos o de hidróxidos, pero Engle y Gustavson, la efectúan en medio ácido agregando antes del oxidante, ácido sulfúrico diluido.- Afirman que logran procediendo de esta manera resultados más correctos.-

Efectuaremos la oxidación del cobalto en medio ácido, en medio neutro y en medio alcalino, con el objeto de verificar los resultados obtenidos por los diversos autores y determinar el medio más conveniente.-

a) Oxidación en medio ácido.-

Técnica seguida: 5 ml de la solución (a-1) que contienen 5 mgr de Co se diluyen a 100 ml con agua destilada y se agrega 2 gotas de ácido sulfúrico (1+9), 0,5 ml de  $H_2O_2$ . Se agita y se espera 1 minuto y luego se agrega 1 g. de  $CO_3Na$ .-

Se agita y se observa la aparición del compuesto de color verde. Se lleva a ebullición, manteniendo ésta durante 45 minutos con el objeto de destruir el exceso de oxidante.

Se enfría, se agrega 0,1 g de IK y luego 5 ml de ácido sulfúrico (1 2). Se tapa el erlenmeyer, agregando previamente una punta de espátula de  $CO_3Na$  a fin de obtener una atmósfera de  $CO_2$  y se coloca en un sitio oscuro.-

Cuando todo el precipitado se ha disuelto, se valora

la cantidad de yodo liberada con la solución de  $\text{K}_2\text{O}_3\text{H}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,02 N, agregando 5 ml de la solución de almidón (a-3) cuando se observe que el punto final de la titulación esté próximo.-

Experiencias efectuadas

Solución (a-1)	$\text{K}_2\text{O}_3\text{H}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , ml	mgr. de determinadas	mgr. de teóricas	Diferencia %
5 ml	4,12 ml	4,86	4,97	-2,0
"	4,12 ml	4,86	"	-2,0
"	4,17 ml	4,92	"	-1,0
"	4,12 ml	4,86	"	-2,0
"	4,12 ml	4,86	"	-2,0
"	4,12 ml	4,86	"	-2,0
"	4,17 ml	4,92	"	-1,0
"	4,07 ml	4,80	"	-3,4
"	4,07 ml	4,80	"	-3,4
"	4,20 ml	4,95	"	-0,3
"	4,20 ml	4,95	"	-0,3
"	4,15 ml	4,89	"	-1,6
"	4,20 ml	4,95	"	-0,3
"	4,12 ml	4,86	"	-2,0
"	4,22 ml	4,98	"	0,2
"	4,12 ml	4,86	"	-2,0
"	4,12 ml	4,86	"	-2,0
"	4,17 ml	4,92	"	-1,0
"	4,07 ml	4,80	"	-3,4

Los resultados obtenidos están afectados por un error por defecto.-

Dado que el agua destilada empleada contenía 0,30 mg/l de  $\text{ONH}_4$ , (determinación ésta que fué hecha siguiendo las normas de Obras Sanitarias de la Nación para el examen de las aguas (47) ) y que este podría ser una causa de error por los compuestos muy estables que forma el Co con el  $\text{NH}_3$ , se procedió a repetir las experiencias con -- agua destilada libre de  $\text{ONH}_4$ .-

Experiencias efectuadas.-

Solución (n-1)	$\text{S}_{2}\text{O}_8^{2-}$ 0,02 N consumidos	mgr Co determinados	mgr Co teóricos	Diferencia %
5 ml	4,12 ml	4,86	4,97	-2,0
"	4,12 ml	4,86	"	-2,0
"	4,12 ml	4,86	"	-2,0
"	4,17 ml	4,92	"	-1,0
"	4,17 ml	4,92	"	-1,0
"	4,20 ml	4,95	"	-0,3
"	4,15 ml	4,89	"	-1,6

Se puede observar que los resultados obtenidos continúan afectados por un error por defecto.-El error no puede ser imputable, en consecuencia a la presencia de pequeñas cantidades de  $\text{HONH}_4$  en el agua destilada.-

b) Oxidación en medio neutro.-

Técnica seguida: A 5 ml de solución (n-1) diluidos a 100 ml con agua destilada libre de  $\text{NH}_3$ , se agrega 0,5 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y luego de agitar se añade 1 g. de  $\text{CO}_3\text{NH}_4$ . Se agita lentamente, notándose la formación del complejo ya citado.-

A continuación se procede como en el caso anterior.-

**Resultados obtenidos.-**

Solución (n-1)	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> consumidos	mgr Co determi- nados	mgr Co teóricos	Diferencia %
5 ml	4,12 ml	4,86	4,97	-2,0
"	4,12 ml	4,86	"	-2,0
"	4,07 ml	4,80	"	-3,4
"	4,17 ml	4,92	"	-1,0
"	4,07 ml	4,80	"	-3,4
"	4,17 ml	4,92	"	-1,0
"	4,07 ml	4,80	"	-3,4
"	4,17 ml	4,92	"	-1,0
"	4,12 ml	4,86	"	-2,0
"	4,12 ml	4,86	"	-2,0
"	4,17 ml	4,92	"	-1,0

Los resultados obtenidos continúan estando afectados por un error por defecto.-

**e) Oxidación en medio alcalino de bicarbonatos.- (pH: 8,3)**

Técnica seguida: A 5 ml de la solución (n-1) se agrega 1 g. de CO<sub>3</sub>HNa y una vez disuelto completamente, se agrega 0,5 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, siguiendo luego la misma técnica que en los casos anteriores.-

Los resultados obtenidos continúan estando afectados por un error por defecto, como puede apreciarse observando el cuadro de valores de la página siguiente.-

**Resultados obtenidos.-**

Solución (n-1)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O, 0,02N consumidos	mgr Co determinados	mgr Co teóricos	Diferencia %
5 ml	4,12 ml	4,86	4,97	-2,0
"	4,12 ml	4,86	"	-2,0
"	4,17 ml	4,92	"	-1,0
"	4,17 ml	4,92	"	-1,0
"	4,17 ml	4,92	"	-1,0
"	4,07 ml	4,80	"	-3,4
"	4,17 ml	4,92	"	-1,0
"	4,07 ml	4,80	"	-3,4
"	4,22 ml	4,98	"	0,2
"	4,07 ml	4,80	"	-3,4
"	4,17 ml	4,92	"	-1,0
"	4,17 ml	4,92	"	-1,0

**a) Oxidación en medio ácido débil.-**

Técnica seguida: A 5 ml de la solución (a-1) diluídos a 100 ml con agua destilada, se agrega 2 gotas de ácido acético glacial, con lo que la solución tiene un pH de 3,4 y 0,5 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 1 g. de CO<sub>3</sub>HNa. Luego se procede igualmente que en los ensaes anteriores.-

**Resultados obtenidos.-**

Solución (n-1)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O, 0,02 N consumidos	mgr Co determinados	mgr Co teóricos	Diferencia %
5 ml	4,07 ml	4,80	4,97	-3,4
"	4,07 ml	4,80	"	-3,4
"	4,10 ml	4,83	"	-2,4
"	4,10 ml	4,83	"	-2,4
"	4,12 ml	4,86	"	-2,0

Los resultados obtenidos continúan estando afectados por un error por defecto.-

**Influencia del tiempo de contacto del yodo con el precipitado de óxido de cobalto hidratado.-**

Al procederse a la reducción del  $\text{Co}^{+++}$  mediante el agregado de IK y de  $\text{SO}_2\text{H}_2$  es necesario esperar un tiempo prudencial para que se complete la reducción, pues ésta no es inmediata.-El precipitado de  $(\text{OH})_2\text{Co}$  se disuelve muy lentamente por el agregado de una solución de  $\text{SO}_2\text{H}_2$ , siempre que no exista un reductor. Agregando IK se observa que la reducción se completa cuando han transcurrido por lo menos 30 minutos, esto, en términos generales, pues en algunas determinaciones efectuadas empleando intervalos de tiempo de 30 minutos, se observó que la reducción no era completa.-Al procederse a la titulación del yodo liberado se observó que en el punto final no se obtenía una solución de tinte rosado, sino, que la solución toma un tinte amarillo pardusco muy tenue.-

Además en dichas determinaciones, volvía a aparecer muy rápidamente el color azul del compuesto yodo-yodurado de almidón, lo que indicaba que la reducción no fué total, y que el color amarillo pardusco observado, se debía al  $\text{Co}^{+++}$  que se encuentra presente en muy pequeña cantidad.-

Adeptando un tiempo de contacto de 45 minutos, no se notó la repetición de dichas anomalías.-

Un tiempo mayor de 45 minutos, no reporta mayor ventaja en este aspecto y aumenta los riesgos por la acción oxidante del aire.-

Hemos efectuado determinaciones variando el tiempo de contacto entre 30 y 60 minutos a fin de verificar si se llegaba a resultados más concordantes con el teórico.-



## Experiencias efectuadas

### 1.-Oxidación en medio neutro.-

Tiempo de contacto	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,02 N en unidades	mgr de determinados	mgr de teóricos	Diferencia %
30 minutos	4,17 ml	4,92	4,97	-1,0
30 "	4,12 ml	4,86	"	-2,0
40 "	4,17 ml	4,92	"	-1,0
40 "	4,12 ml	4,86	"	-2,0
50 "	4,17 ml	4,92	"	-1,0
50 "	4,12 ml	4,86	"	-2,0
60 "	4,17 ml	4,92	"	-1,0
60 "	4,17 ml	4,92	"	-1,0

### 2.-Oxidación en medio ácido de $\text{SO}_2\text{H}_2$ .-

30 minutos	4,07 ml	4,80	4,97	-3,4
30 "	4,07 ml	4,80	"	-3,4
40 "	4,12 ml	4,86	"	-2,0
40 "	4,09 ml	4,82	"	-2,4
50 "	4,12 ml	4,86	"	-2,0
50 "	4,17 ml	4,92	"	-1,0
60 "	4,17 ml	4,92	"	-1,0
60 "	4,22 ml	4,78	"	0,2

### 3.-Oxidación en medio alcalino de bicarbonatos.-

30 minutos	4,12 ml	4,86	4,97	-2,0
30 "	4,17 ml	4,92	"	-1,0
40 "	4,12 ml	4,86	"	-2,0
40 "	4,12 ml	4,86	"	-2,0
50 "	4,12 ml	4,86	"	-2,0
50 "	4,17 ml	4,92	"	-1,0
60 "	4,17 ml	4,92	"	-1,0

Se observó en todos los casos diferencias por de-

fecto.-

Influencia de la acidez final.-

Se efectuaron ensayos empleando cantidades diferentes de ácido a fin de decidir si la concentración del mismo tenía influencia en los resultados obtenidos.-

Los mismos indican que si variamos el volumen de ácido desde 5 ml hasta 10 ml de  $SO_2H_2$  (1+2), no se observa influencia alguna en los resultados.-

Cuando se agrega un volumen de 12,5 ml de la solución de ácido se nota la influencia de la oxidación por el oxígeno del aire.-El tiempo de contacto fué de 45 minutos.-

Experiencias efectuadas.-

$SO_2H_2$ (1 2)	$SO_2H_2$ 0,02 N consumidos	mgr Co determinados	mgr Co teóricos	Diferencia %
5 ml	4,89 ml	4,82	4,97	-2,4
5 ml	4,12 ml	4,86	"	-2,0
5 ml	4,12 ml	4,86	"	-2,0
5,5 ml	4,12 ml	4,86	"	-2,0
7,5 ml	4,12 ml	4,86	"	-2,0
7,5 ml	4,17 ml	4,92	"	-1,0
10 ml	4,14 ml	4,87	"	-1,8
10 ml	4,12 ml	4,86	"	-2,0
10 ml	4,20 ml	4,95	"	-1,0
12,5 ml	4,51 ml	5,32	"	7,0
12,5 ml	4,56 ml	5,35	"	7,6
10 ml	0,02 ml	Blanco	-----	-----

Como en los casos anteriores se observan diferencias por defecto.-

De todas las experiencias efectuadas se saca en conclusión que los resultados que se obtienen son siempre por defecto.-

Esto hace suponer de acuerdo con Willard y Hall (20) que la disolución del  $(OH)_3Co$  es difícil y parece ser que no alcanza a ser totalmente cuantitativa.-

Al finalizar el presente trabajo nos llega el de H. Imitinen y L. Burdett (48) quienes confirman la conclusión anterior proponiendo efectuar la destrucción del exceso de oxidante en atmósfera de  $CO_2$  a fin de evitar la descomposición del complejo carbonato-cebáltico y la subsiguiente formación del  $(OH)_3Co$ .-

Será necesario entonces determinar un título empírico a la solución de tiosulfato de sodio, cuando se quiere emplear la yodometría en la determinación de cebalte en las condiciones señaladas.-

A ese efecto, se han realizado las siguientes experiencias, aplicando a las mismas la teoría de los errores, para obtener el valor más probable.-

Cálculo del factor empírico de la solución de tiosulfato aplicando la teoría de los errores.-

$n$	$x_i$	$a_1 x_i - a_0$	$d_1^2$
1	4,07	0,004	0,004096
2	..	..	..
3	..	..	..
4	..	..	..
5	..	..	..
6	..	..	..
7	..	..	..
8	..	..	..
9	..	..	..
10	..	..	..
11	..	..	..
12	4,09	0,044	0,001936
13	..	..	..
14	4,12	0,014	0,000196
15	..	..	..
16	..	..	..
17	..	..	..
18	..	..	..
19	..	..	..
20	..	..	..
21	..	..	..
22	..	..	..
23	..	..	..
24	..	..	..
25	..	..	..
26	..	..	..
27	..	..	..
28	..	..	..
29	..	..	..
30	..	..	..
31	4,15	0,016	0,000256
32	..	..	..
33	4,17	0,036	0,001296
34	..	..	..
35	..	..	..
36	..	..	..
37	..	..	..
38	..	..	..
39	..	..	..
40	..	..	..
41	..	..	..
42	..	..	..
43	..	..	..
44	..	..	..
45	..	..	..
46	..	..	..
47	..	..	..

$n$	$x_1$	$d_1: x_1 - \bar{x}$	$d_1^2$
49	4,23	0,066	0,004356
50	⋮	⋮	⋮
51	⋮	⋮	⋮
52	⋮	⋮	⋮
53	4,22	0,066	0,004356
54	⋮	⋮	⋮

$n$  : número de determinaciones

$x_1$  : valor de cada determinación experimental

$\bar{x}$  : media aritmética

$d_1$  : diferencia entre el valor experimental y la media aritmética.

$d_1^2$  : el valor anterior elevado al cuadrado.

$$\bar{x} = \frac{\sum x_1}{n} = \frac{23,25}{54} = 4,234$$

$$\sum x_1: 23,25$$

$$d_1^2: 0,105724$$

$$\text{Error cuadrático medio: } \sqrt{\frac{d_1^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0,105724}{53}} = 0,0445$$

$$\text{Error promedio: } P_{\bar{x}} = 0,7370 \cdot \sqrt{\phantom{x}} = 0,33550$$

$$\text{Error más probable: } r = 0,6745 \cdot \sqrt{\phantom{x}} = 0,02991$$

Intervalo para la media aritmética:

$$\text{Error cuadrático medio: } \sqrt{\bar{x}} \pm \frac{\sqrt{\phantom{x}}}{\sqrt{n}} = \frac{0,0445}{7,34} = 0,00606$$

$$\text{Error más probable: } r_{\bar{x}} = \frac{r}{\sqrt{n}} = \frac{0,02991}{7,34} = 0,00393$$

erro: promedio:  $\frac{P_E}{\sqrt{n}} = \frac{P_E}{7,34} = 0,01552 = 0,00463$

Expresión más correcta del resultado:

$$m \pm \bar{r} = 4,134 \pm 0,004$$

$$m \pm \bar{G} = 4,134 \pm 0,020$$

Cálculo del factor:

resultado teórico: 4,230

resultado experimental: 4,134

factor: 1,023

-----

## COLORIMETRIA DEL COMPLEJO CARBONATO-COMPLEJICO

### Métodos colorimétricos más empleados para la determinación de cobalto.-

1.-El cobalto reacciona con el 1-nitroso-Zhidranil-3-6 disulfonato sódico, en un medio "buffer" de acético-acetato, dando una sal compleja de color rojo, estable en solución ácida.-(25)

Si se hallasen presentes metales pesados, el agregado de ácido clorhídrico o nítrico, descompone los complejos que se hubieran formado y que desde luego interfieren.-

El  $Fe^{+++}$  y el  $Cu^{++}$  producen compuestos de color pardo, mientras que el  $Fe^{++}$  los da de color verde.-(26), (28)

A.Villard y S.Kauffman efectuaron la determinación fotocolorimétrica y encontraron que la mayor sensibilidad se logra trabajando en la zona correspondiente a 420 m $\mu$ .-(27)

2.-El tiocianato de amonio reacciona con el  $Co^{++}$  en medio acuoso neutro o débilmente ácido dando un compuesto disociado incoloro.-(29)

Si se agrega acetona en suficiente cantidad, disminuye la disociación del complejo:  $[Co(SCN)]_4(NH_4)_2$  y aparece una intensa coloración azul.-Se recomienda una concentración de acetona de 50% en volumen.-(30)

En lugar de acetona puede emplearse alcohol etílico pero es necesario una mayor concentración.-

Interfieren en la reacción los siguientes cationes:  $Fe^{+++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Mn^{+++}$ ,  $Ni^{++}$ .-(31), (32)

Puede anularse la interferencia del  $Fe^{+++}$  y del  $Cu^{++}$  agregando  $Cl_2Ba$  a la solución.-

Si la concentración de  $Fe^{+++}$  es pequeña se lo compleja con fosfatos.-

Quando la concentración de  $\text{Ni}^{++}$  es elevada, se extrae el color del complejo con alcohol amílico.-

3.-El  $\alpha$ -nitroso  $\beta$ -naftol y el  $\beta$ -nitroso  $\alpha$ -naftol reaccionan con el cobalto dando compuestos de color marrón-rojizo que se forman únicamente en medio débilmente ácido, neutro o amoniacal.-

La coloración obtenida cumple la ley de Beer con concentraciones comprendidas entre 0 y 1 p.p.m.-

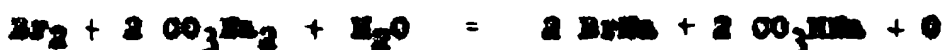
La menor cantidad determinable es 0,01 p.p.m.- (33)

4.-El o-nitro resorcinol reacciona a su vez con el cobalto, presentando la ventaja respecto del método anterior de su mayor estabilidad. Como reactivo se emplea una solución acuosa del o-nitro resorcinol al 0,05%.- (47)

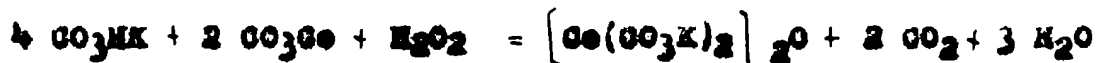
5.-Cuando el cobalto es oxidado por el agua oxigenada en medio de bicarbonatos alcalinos se produce una intensa coloración verde.-

Ya en 1862 F. Field había observado el mismo resultado cuando se agrega nitrato cobaltoso a una solución de bicarbonatos alcalinos que contengan una pequeña cantidad de hipoclorito de sodio.- (36)

J. Gibson (37) encontró que el mismo color se produce con agua de bromo en presencia de carbonato de sodio, resultado que el autor explica teniendo en cuenta la reacción siguiente:



H. G. Durrant (38) obtuvo la solución verde añadiendo agua oxigenada a una solución cobaltosa, en presencia de bicarbonatos alcalinos y los resultados concuerdan según el autor con la ecuación siguiente:



El mismo autor observó que la solución verde y el pre-



precipitado también de color verde son obtenidos mediante el empleo de varios agentes oxidantes y llega a la conclusión de que la solución contiene  $\text{Co}_2(\text{CO}_3)_3$  y que el precipitado que es muy estable en atmósfera de  $\text{CO}_2$  puede ser también carbonato cobáltico.-

H.Sag (39) opina que el cobalto presente en el complejo actúa como univalente; A.Cornell como tetravalente; A.Job (40) y Durrant como trivalente o como mezcla de tetra y trivalente.-

P.Job y Bernard (41) mediante el análisis espectrográfico llegaron a la conclusión de que la oxidación no consiste en el simple pasaje de la valencia 2 a la valencia 3, sino que dicho pasaje se produciría pasando por un estado intermedio de un compuesto percobáltico,  $\text{CoO}_2$ , donde el cobalto sería tetravalente.-

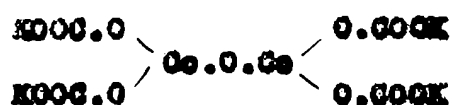
Daval (42) luego de formar el compuesto lo precipita con glicerina y determina en él, cobalto y anhídrido carbónico. Mediante los datos obtenidos llega a la conclusión de que el compuesto es un cobaltocarbonato cobáltico de fórmula:  $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]\text{Co}$

Además Barbieri (43) mediante experiencias de número de transporte comprueba la existencia de un anión en el cual el cobalto forma parte.-

Durrant encontró que las sales de cobalto forman sales dobles con ácidos carboxílicos, tales como el acético, cítrico, tartárico, oxálico, etc., y que, por ulterior oxidación se forman compuestos de color verde cuya estabilidad es incrementada por la presencia de un exceso de sal alcalina.-Se formaría una sal compleja conteniendo cobalto trivalente:



y que para el caso particular de bicarbonatos la fórmula sería la siguiente:



El color verde de aquéllas soluciones es característico de combinaciones del ion  $\text{Ce}^{+++}$  con ácidos carboxílicos y por lo tanto dicho color depende del núcleo  $\text{2Ce.O.Ce}^{\text{2}}$

J. Blanchetierre y J.M. Pirlet (44) determinaron mediante esta reacción si cobalto presente es el precipitado de cobaltinitrito de potasio, y de esta manera indirecta, el potasio presente en materiales biológicos.-

La intensidad de coloración de la muestra la comparaban con patrones preparados de la misma manera.-

-----

## PORTE EXPERIMENTAL

Técnica propuesta: Un volumen conocido de la muestra de ion  $Ce$  a determinar, se vierte en un matras de 100 ml, y se diluye hasta 50-60 ml con agua destilada. Luego se agregan 5 ml de la solución de almidón al 1% y 10 ml de la solución de bicarbonato de sodio al 0,5%.-

Se agita suavemente dando al matras un movimiento de rotación y luego se agrega 0,5 ml de la solución de agua exigida de 20 volúmenes, y se lleva a volumen con agua destilada.-

A continuación, se procede a la lectura de la transmisión, debiendo al mismo tiempo prepararse un "Blanco" para poder calibrar el aparato.-

Con el valor hallado, se recurre a la curva de calibración y en ella se halla el valor de la concentración de la muestra problema.-

### Reactivos

(b-1).-Solución patrón de cobalto: 1 ml : 1 mgr de  $Ce$ <sup>++</sup>  
Su preparación y dosaje es similar a la solución (a-1) usada en la volumetría.-

(b-2).-Solución diluida de cobalto: 1 ml : 0,1 mgr de  $Ce$ <sup>++</sup>  
100 ml de la solución anterior exactamente medidos se llevan a 1000 ml con agua destilada.-

(b-3).-Solución de bicarbonato de sodio 0,5%.-

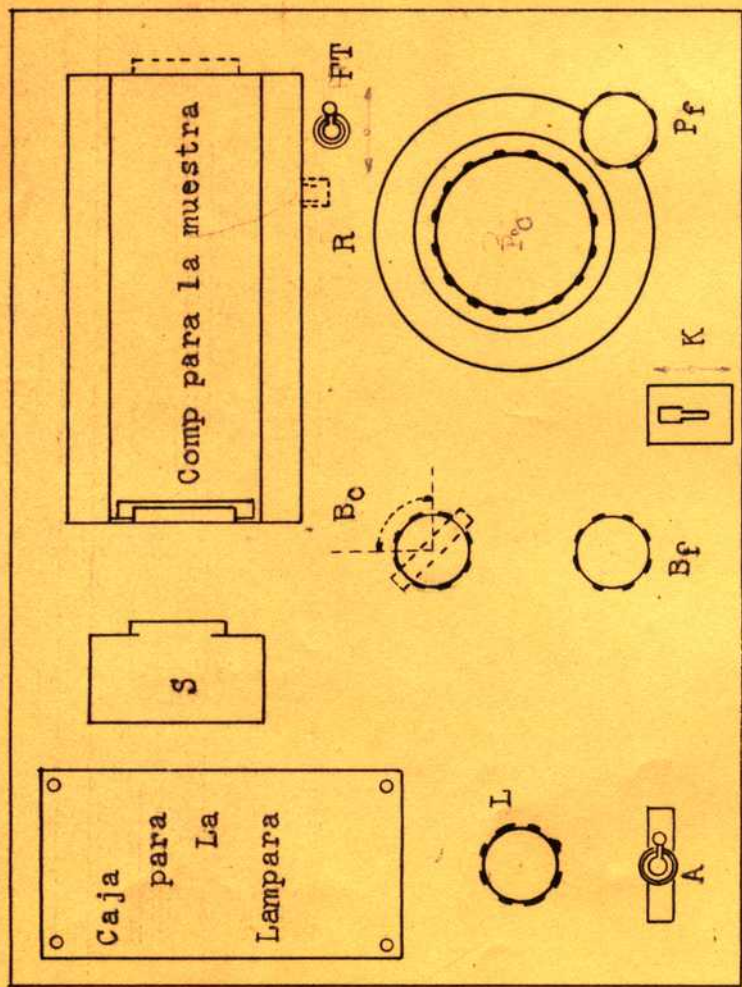
Se pesan 5 gr de bicarbonato de sodio p.a. y se disuelven en 1000 ml de agua destilada.-

(b-4).-Solución de almidón 1%.-

Se pesan 5 gr de almidón y se forma una papilla con un poco de agua destilada. Luego se va agregando lentamente a 500 ml de agua destilada en ebullición y se continúa ésta hasta que la solución se aclare. Luego sin dejar enfriar se filtra, se en-

fría y se lleva a volumen de 500 ml con agua destilada.  
(b-5).-Agua oxigenada de 20 volúmenes.-

-----



- A interruptor
- Bc ajuste de la
- Bf Cel. de equil.
- K Llave interruptora
- N Galvanómetro
- Pc ajuste del
- Pf reóstato
- S sostén de filtros

## APARATOS

Fotómetros. - Los fotómetros son aparatos destinados a medir comparativamente la intensidad luminosa transmitida por una sustancia con respecto a la intensidad luminosa incidente.

La finalidad de los mismos es:

1) Seleccionar un haz luminoso de longitud de onda determinada, elegido teniendo en cuenta:

a) la absorción de luz incidente

b) verificar el cumplimiento o no de la ley de Beer.

2) Medir la intensidad de la luz transmitida con respecto a la luz incidente.

Para el presente trabajo dispondremos de los dos aparatos que a continuación se detallan:

a) Espectrofotómetro Universal Coleman, modelo 14.

Este aparato produce luz de un determinado color y un  $\lambda$  calibrado de tal manera que expresa dicho color en términos de longitudes de onda. Las mediciones fotométricas se hacen con un testigo y luego con una muestra colorada, que se interpone en el trayecto del haz luminoso.

La lámpara de excitación envía luz blanca, que atraviesa una red de difracción colocada entre dos lentes condensadoras, emergiendo un espectro, del cual solamente una pequeña porción pasa por la ranura.

El rayo resultante es sensiblemente monocromático, pues tiene un ancho comprendido entre 5 y 10  $\mu$ .

Con él se determinó la curva espectrofotométrica.

b) Colorímetro fotométrico Lumatron, modelo 402-Z.

Está equipado con una lámpara incandescente y un galvanómetro de espejo. Se pueden usar con él filtros de color que aislan bandas de onda de 30 m de ancho aproximadamente.

Tiene el aparato entores filtros monocromáticos de este espesor, cubriendo de esta manera todo el espectro visible.-

Opera con una fotocélula de regulación en un circuito de puente, sistema de regulación que junto con el uso de filtros monocromáticos da un gran grado de estabilidad a las lecturas.-

Tiene la ventaja para su uso en determinaciones de control diario de no ser un aparato complicado, ni delicado y de no requerir un operador especialmente acostumbrado.-

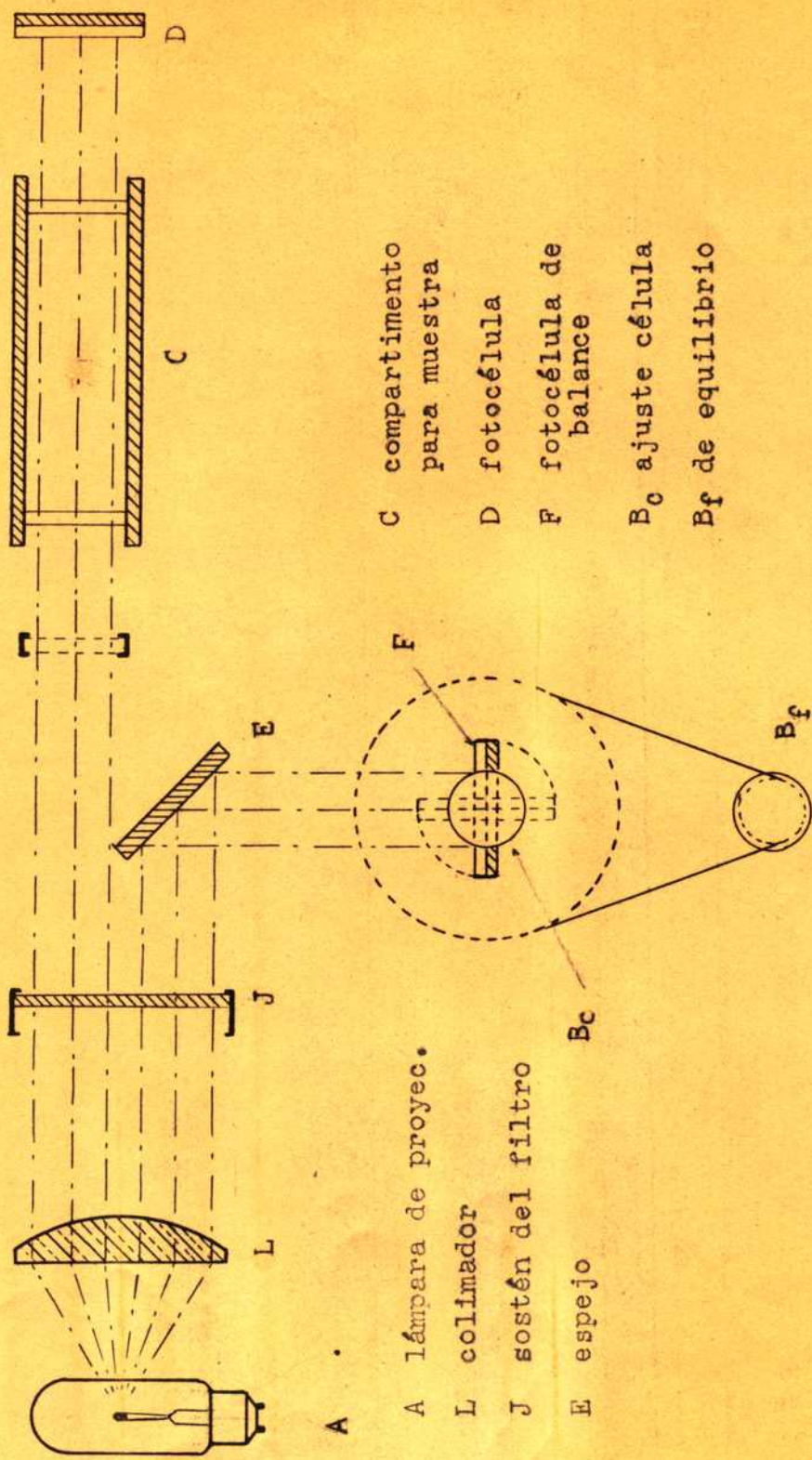
### Sistema Óptico

La luz proveniente de una lámpara de proyección es colimada por el sistema óptico L, formando un haz paralelo, el cual es dividido luego en dos partes. Una parte es desviada por el espejo E y actúa sobre la fotocélula balanceadora F, la cual está montada de tal manera que puede girar un ángulo de  $90^{\circ}$ . Tiene dos posiciones finales, en una de ellas está paralela al haz de luz, de tal manera que no hay acción de la luz sobre la célula, y en la otra posición está normal al haz es decir recibiendo toda la luz.- La posición de la célula se puede ajustar con dos curadores.-

El filtro sirve para las dos fotocélulas, ya que esa luz pasa por él antes de dividirse en dos haces.-

Hay también un sostén por si se necesita un filtro adicional que debe ser atravesado por la luz que va a actuar igualmente sobre la fotocélula de medida.-

En sistema óptico, el sostén del filtro, el espejo y las dos fotocélulas están rigidamente alineados. El sostén está firmemente asegurado para que ésta tenga una posición apropiada con respecto a la luz y a la célula de medida.



A .

A lámpara de proyec.

L colimador

J sostén del filtro

E espejo

C compartimento para muestra

D fotocélula

F fotocélula de balance

B<sub>0</sub> ajuste célula

B<sub>f</sub> de equilibrio

4114



### Sistema fotoeléctrico

Esencialmente el sistema fotoeléctrico comprende:  
dos fotos células, un reóstato y un galvanómetro.

Las fotocélulas están conectadas en un circuito de puente, del equilibrio del cual es indicado por el galvanómetro. A causa de que la célula o medida y la célula balanceadora están influenciadas por la misma lámpara, los cambios en la intensidad de la luz se espera que no tengan efecto sobre las lecturas.- Esto no ocurre en un circuito balanceado solamente.- Las dos fotocélulas, no importa que estén igualadas, muestran diferencias y no reaccionan del mismo modo frente a un cambio de color debido a la temperatura.-

Estos efectos, sin embargo, se pueden prácticamente eliminar usando filtros monocromáticos, y en este caso tampoco tiene efecto una diferencia en la sensibilidad de las fotocélulas en cualquiera de los dos lados del angosto rango espectral aislado.-

El uso de filtros monocromáticos es posible en este aparato debido a la intensidad de la luz de la lámpara utilizada y al uso de un galvanómetro muy sensible, ya que no transmiten los filtros monocromáticos sino una pequeña parte de la luz total, y además el el aparato indicador no es sensible no se podrán registrar las pequeñas variaciones.-

#### Calibración del aparato.-

1.- Poner el dial en 100-Girar el control de la célula equilibradora de y el del reóstato de la lámpara a todo el camino en el sentido opuesto al de las agujas del reloj. Mover el interruptor A a la posición de "off" y el interruptor F T a la derecha.- Cerrar el compartimento de muestra.-

2.- Conectar el galvanómetro del lado derecho de la pared delantera del instrumento.-

3.- Conectar la guía azul del galvanómetro al tornillo de conexión marcado "0 volts" (la polaridad no interesa). Conectar las guías negra y roja al tornillo marcado "galv".

4.- Conectar el cable eléctrico en el lado izquierdo de la pared del instrumento.-

5.- Conectar el cordón eléctrico en 110-120 volts, 50 - 60 ciclos de corriente alterna. Se elimina entonces la lámpara del galvanómetro.- Debe tomarse cuidado de tener en conexión los terminales del cable del galvanómetro al galvanómetro. Si contrariamente a las instrucciones en el paso 2 la guía azul del galvanómetro está conectada al terminal marcado "galv" este aparato puede quemarse.-

6.- Insertar el filtro coloreado en el sostén móvil para filtros, con el rótulo en dirección opuesta al operador.- Luego insertar el sostén móvil en el compartimento para el filtro, de tal manera que la ventana del filtro esté hacia el lado derecho.-

7.- Llevar el interruptor A a "on" y esperar varios minutos para que el instrumento se caliente.-

8.- Colocar el galvanómetro en la marca "0" en el centro de la escala por medio de la perilla N, en la parte superior del galvanómetro.-

9.- Colocar el recipiente para la muestra, conteniendo la solución standard (el cero) en el compartimento para la muestra, empujarla hacia la derecha hasta donde dé, y cerrar la tapa.- Colocar el interruptor K contra el operador. Esto hace desviar el galvanómetro hacia la derecha. Si se desvía hacia la izquierda, invertir los terminales del galvanómetro negro y rojo. (ver paso 3).

10.- Poner el interruptor K contra el operador, y teniendo el interruptor en esta posición, ajustar la intensidad de

la luz por medio del resistor L de tal manera que el galvanómetro muestre que la desviación encontrada es conveniente para una particular determinación.-

Para un primer testigo 20 líneas de desviación pueden considerarse como un buen valor.- Luego lárguese el interruptor K.-

11.- Poner el interruptor K hacia el operador, y colocar el galvanómetro en 0 por medio del control de la célula equilibradora Bc. Luego soltar el interruptor.-

El instrumento está ahora estandarizado para dar la lectura 100 con el tipo O.- Durante las siguientes operaciones la posición del control no debe ser cambiada excepto cuando se haga una nueva determinación.-

12.- Reemplazar la transmisión standar (cero) por muestra y tapar.-

13.- Poner el interruptor K en posición hacia el servidor y llevar el galvanómetro a cero por medio de Bc y Bf luego soltar K.

14 Leer en la escala el porciento de transmisión con respecto al cero.-

Agitador Mecánico; Murrell Technical supply Co.

### Elección del filtro

Se efectuó la elección del filtro a utilizar construyendo la curva espectrofotométrica en el espectrofotómetro Coleman ya citado.-

De los valores hallados y observando el gráfico correspondiente (gráfico N° 1) podría suponerse que la zona correspondiente a 390 m $\mu$  es la más conveniente para trabajar por su mayor sensibilidad, aunque por hallarse en un extremo del espectro visible podría resultar riesgoso, por no poseer el fotocolorímetro ni el espectrofotómetro cubetas de cuarzo.-

En vista de ello y para decidir, la zona más conveniente se efectuó la curva espectrofotométrica para seis patrones con concentraciones diferentes, cuyos valores figuran en la tabla adjunta y su representación en el gráfico respectivo.-

Con los valores hallados de la transmisión, se halló el logaritmo de la misma, o sea lo que se conoce por "extinción" y se representó estos valores en función de la concentración.-

De ese gráfico deducimos, que si bien en la zona correspondiente a 390 m $\mu$  el compuesto formado tiene una gran sensibilidad, presenta el inconveniente que no cumple la ley de Beer.-

Asimismo, se observa, que a medida que aumenta la longitud de onda la sensibilidad tiende a disminuir, pero el compuesto va mostrando una tendencia al cumplimiento de la mencionada ley y ya para 620-640 m $\mu$  el compuesto cumple dicha ley.-

Para longitudes de onda mayores, la sensibilidad es mucho menor, por lo cual desechamos esta última zona.-

Como el fotocolorímetro posee un filtro N° 640 elegimos para nuestra curva de calibración este último, por las razones expuestas.-

### Curva de calibración

Se construyó la curva de calibración con el fotocolorímetro Lumetron ya descrito.-

A fin de aumentar la sensibilidad de las determinaciones, se efectuaron éstas, en cubetas de 5 cm de espesor, con el objeto de que la absorción sea mayor.-

J. Blanchotierre y J.M. Firlet, en su trabajo ya citado encontraron que con una concentración de 4 mgr por litro de solución de ion cobalto, se producía además de la coloración verde un precipitado.-

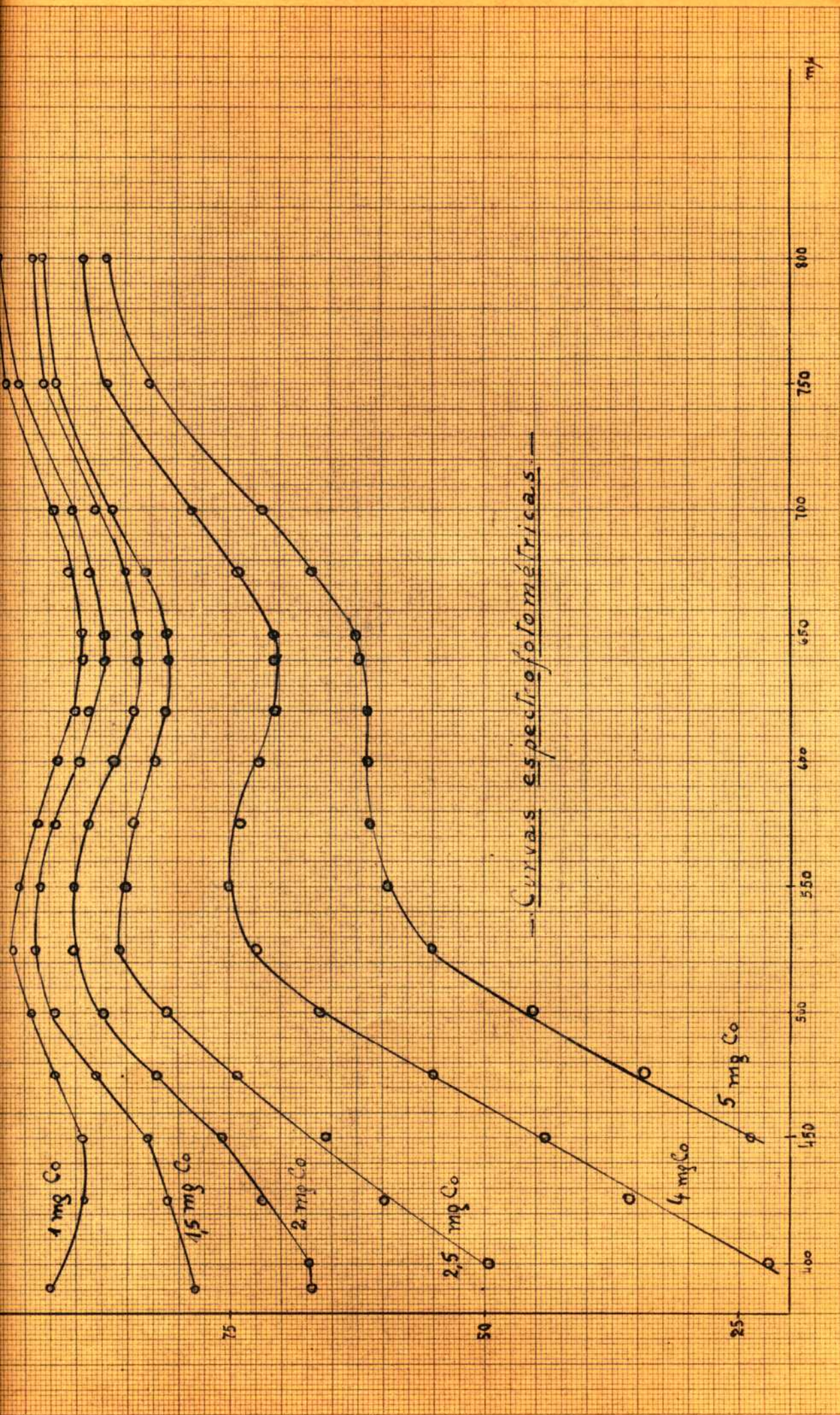
Este inconveniente también fue observado en este trabajo pero para concentraciones mayores de 10 mgr por litro, o sea 1 mgr en 100 ml.-

Además, observé que influía en ello, la manera de agitar la muestra para homogenizarla. Así, si se agitaba a mano, aunque fuera durante un minuto, la precipitación comenzaba a partir del patrón ya señalado, pero si se agitaba en un aparato mecánico como el indicado anteriormente, durante 5 minutos, no se observaba precipitación hasta una concentración de 2,5 mgr en 100 ml.-

Se trató de eliminar este inconveniente, y para esto, se agregó 10 ml de solución de almidón al 2‰, lográndose desprender la precipitación hasta una concentración de 3,5 mgr en 100 ml.

Emplicando solución de almidón 1 gr % no se observó precipitación en todo el curso de la escala ensayada, que abarca desde 0 mgr hasta 50 mgr en 100ml.-

Además con la agitación se logra el desprendimiento total de las burbujas de CO<sub>2</sub> que quedan en el líquido, y que en caso de no eliminarlas, molestan al efectuar las lecturas de las transmisiones con el fotocolorímetro.-



1926

GRABADO DE VALORES PARA LA CURVA ESPECTROFOTOMETRICA

Longitud de onda	mgf de en 100 ml	Transmisión %	Extinción
390	0	100	0
	1	92.5	0.034
	1.5	78.5	0.205
	2.5	67.1	0.174
	5	49.6	0.304
410	0	100	0
	1	89.6	0.111
	1.5	80.8	0.192
	2.5	70.0	0.317
	5	53.0	0.462
425	0	100	0
	1	89.3	0.111
	1.5	81.1	0.192
	2.5	71.8	0.314
	5	60.0	0.502
450	0	100	0
	1	89.2	0.111
	1.5	82.0	0.181
	2.5	73.6	0.304
	5	55.0	0.557
475	0	100	0
	1	91.0	0.087
	1.5	87.0	0.130
	2.5	81.0	0.212
	5	71.9	0.380
500	0	100	0
	1	91.2	0.086
	1.5	87.9	0.136
	2.5	87.2	0.130
	5	81.2	0.192
525	0	100	0
	1	95.8	0.019
	1.5	93.9	0.027
	2.5	90.1	0.046
	5	85.2	0.069

Longitud de onda	mgr Co en 100 ml	Transmisión %	Extinción
550	0	100	0
	1	95,2	0,021
	1,5	93,2	0,031
	2	90,0	0,046
	2,5	85,1	0,071
	4	74,8	0,126
575	0	100	0
	1	93,5	0,029
	1,5	91,9	0,036
	2	88,8	0,052
	2,5	84,8	0,072
	4	73,5	0,134
600	0	100	0
	1	91,6	0,039
	1,5	89,5	0,048
	2	86,0	0,066
	2,5	82,3	0,084
	4	71,8	0,144
620	0	100	0
	1	89,8	0,047
	1,5	88,0	0,057
	2	84,2	0,077
	2,5	80,8	0,093
	4	70,2	0,154
630	0	100	0
	1	89,2	0,050
	1,5	87,2	0,060
	2	83,9	0,076
	2,5	80,8	0,093
	4	70,0	0,155
640	0	100	0
	1	89,2	0,050
	1,5	87,2	0,060
	2	83,8	0,077
	2,5	80,6	0,094
	4	70,6	0,151
650	0	100	0
	1	89,8	0,047
	1,5	87,0	0,061
	2	83,8	0,077
	2,5	81,0	0,092
	4	70,5	0,152
5	62,4	0,206	



Longitud de onda	mg Co en 100 ml	Transmisión %	Extinción
675	0	100	0
	1	90.6	0.043
	1.5	88.4	0.054
	2	85.2	0.070
	2.5	83.0	0.081
	5	73.9	0.111
700	0	100	0
	1	92.0	0.036
	1.5	90.2	0.045
	2	88.0	0.056
	2.5	86.2	0.065
	5	77.9	0.108
725	0	100	0
	1	93.7	0.028
	1.5	92.2	0.035
	2	91.2	0.040
	2.5	87.0	0.051
	5	81.2	0.091
750	0	100	0
	1	96.8	0.014
	1.5	95.5	0.020
	2	92.8	0.033
	2.5	92.0	0.036
	5	86.8	0.062
800	0	100	0
	1	98.2	0.008
	1.5	97.8	0.010
	2	94.0	0.027
	2.5	93.0	0.032
	5	89.2	0.050
		86.7	0.063

-----

Verificación del cumplimiento de la ley de Beer para distintas longitudes de onda

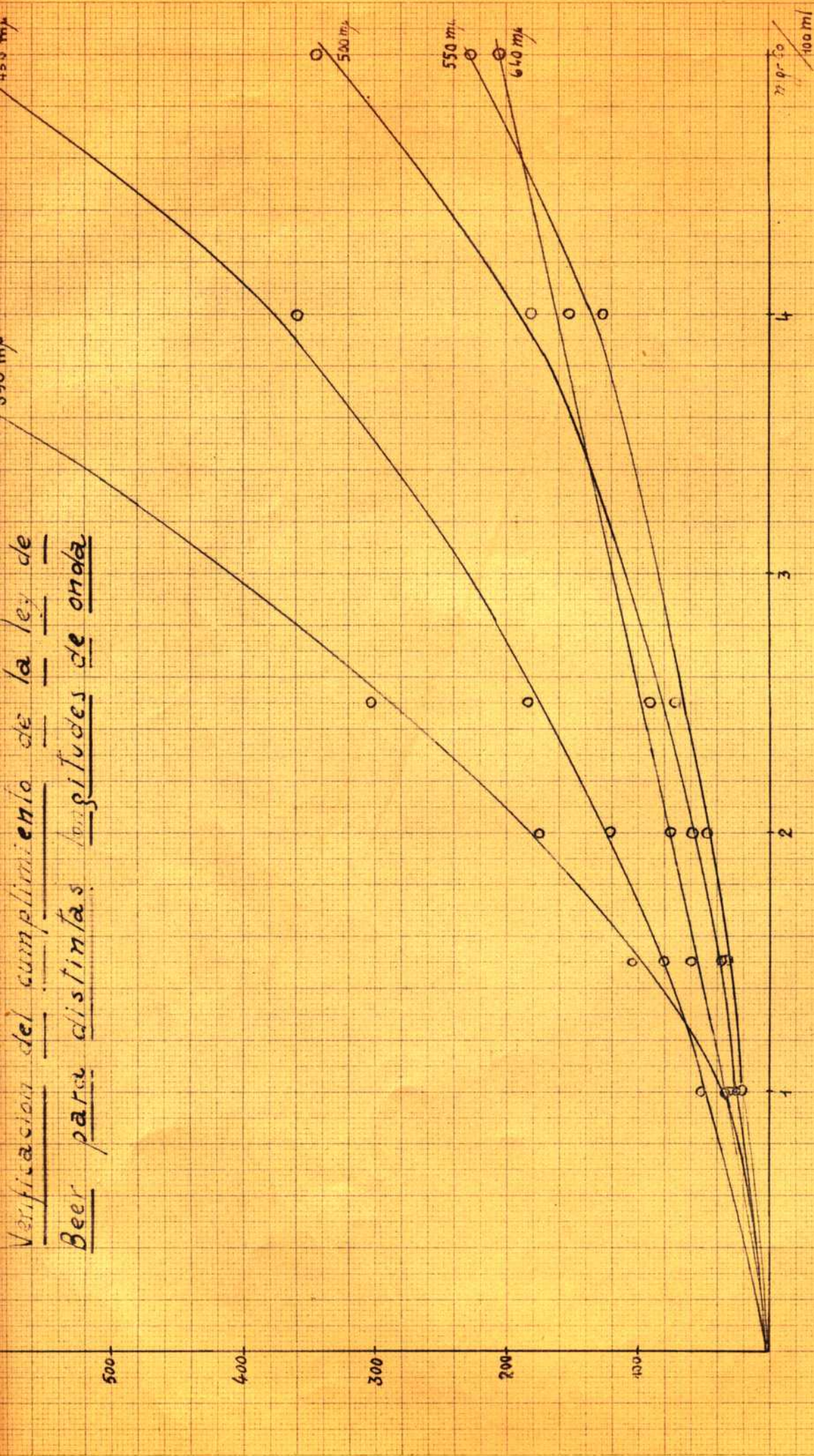


Gráfico nº 2

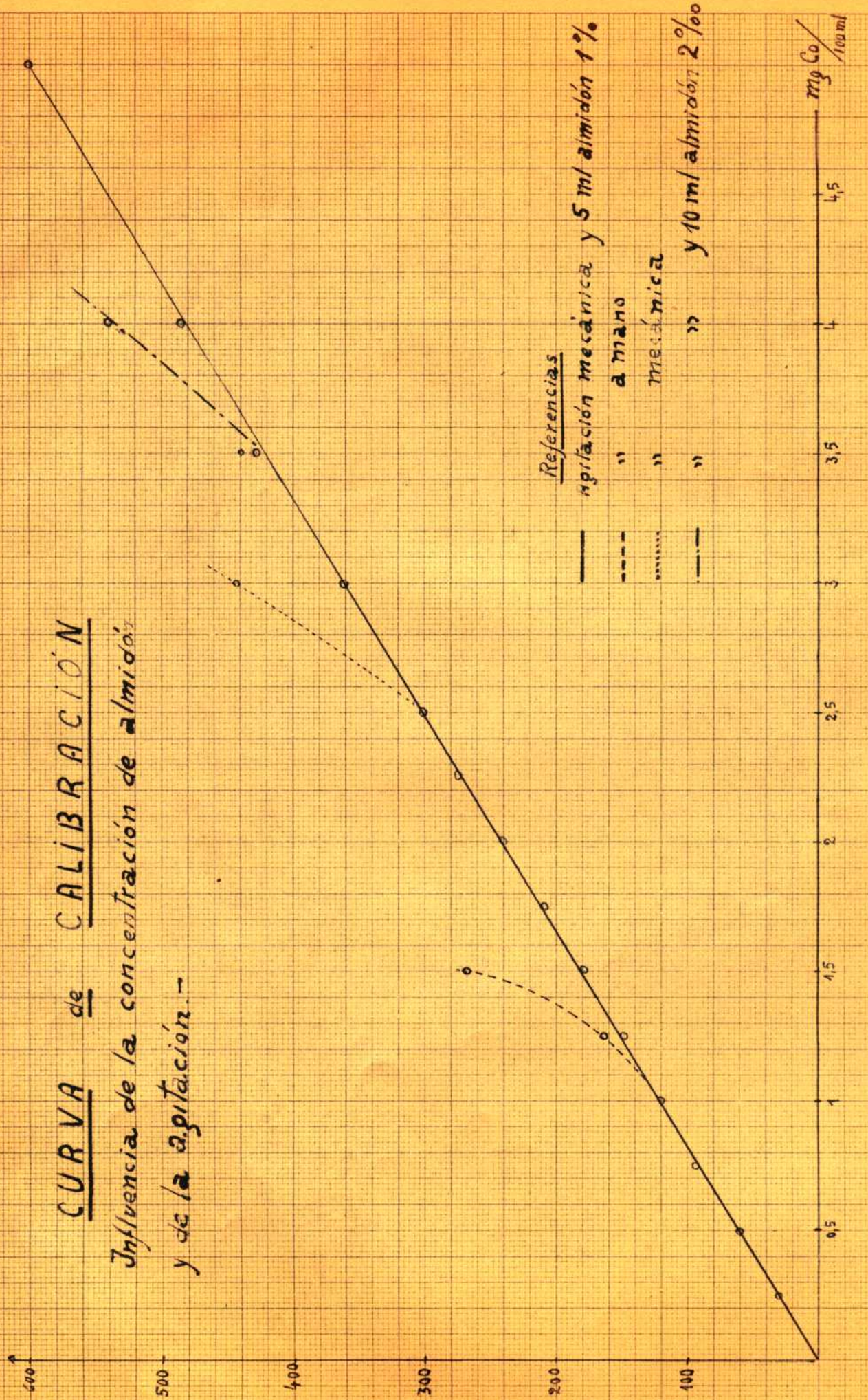
Influencia de la agitación en el cumplimiento de

ley de Beer.

MOR Co en 100 ml	Clase de agitación	Transmisión %	Extinción
0	a mano	100	0
0,25	"	92,8	0,033
0,5	"	86,2	0,065
0,75	"	81,0	0,092
1	"	75,0	0,125
1,25	"	68,4	0,164
1,5	"	54,2	0,266
0	mecánico	100	0
0,25	"	93,0	0,032
0,5	"	87,2	0,060
0,75	"	81,0	0,092
1	"	75,9	0,120
1,25	"	71,0	0,149
1,5	"	66,2	0,180
1,75	"	61,0	0,215
2	"	57,0	0,244
2,25	"	53,4	0,272
2,5	"	50,0	0,301
3	"	36,2	0,444
3,5	"	27,0	0,

# CURVA de CALIBRACION

Influencia de la concentración de almidón y de la agitación.



Influencia de la concentración de almidón en el cumplimiento de la ley de Beer.

mg de en 100 ml	Solución de almidón al 2	Transmisión	Extinción
0	10 ml	100	0
0,25	"	75,0	0,032
0,5	"	67,1	0,061
0,75	"	61,2	0,091
1	"	70,0	0,119
1,25	"	71,1	0,147
1,5	"	65,8	0,182
1,75	"	62,0	0,208
2	"	57,1	0,243
2,25	"	53,5	0,272
2,5	"	50,0	0,301
3	"	45,2	0,365
3,5	"	39,5	0,438
4	"	28,8	0,541

-----

mg/l  
en 100 ml

solución de  
amoniaco al 1%

Transmisión

extinción

---

0	5 ml	100	0
0,40	"	92,5	0,034
0,5	"	86,6	0,063
0,75	"	80,6	0,093
1	"	75,7	0,125
1,25	"	71,4	0,167
1,5	"	67,2	0,186
1,75	"	61,6	0,211
2	"	57,0	0,244
2,25	"	53,2	0,274
2,5	"	49,6	0,302
3	"	43,0	0,367
3,5	"	37,1	0,431
4	"	32,6	0,487
5	"	25,1	0,601

---

## CONCLUSIONES

### 1) YODOMETRIA DEL COBALTO.-

Se ha efectuado en el presente trabajo un estudio crítico de la yodometría del cobalto presente en pequeñas cantidades, habiéndose verificado lo siguiente:

1) Se estudió el efecto de la luz sobre una solución conteniendo solamente IK en medio ácido, ya sea al contacto del aire, o en atmósfera de  $\text{CO}_2$ , observándose, por un posible efecto fotoquímico, la liberación de  $\text{I}_2$ , mientras que las experiencias efectuadas al abrigo de la luz en las mismas condiciones, no mostraban liberación de  $\text{I}_2$  alguna, aún dejándolas un tiempo de 45 minutos.-

2) Luego se procedió a la oxidación del agente oxidante más conveniente teniendo en cuenta de manera especial la destrucción del exceso del mismo antes del agregado del IK. De los oxidantes empleados, se saca en conclusión de que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 20 volúmenes es el más conveniente, y que es necesario mantener la temperatura, durante 45 minutos, a  $100-105^\circ\text{C}$  (ebullición) para lograr la destrucción completa del exceso empleado.-

3) Se procedió luego a ensayar, debido a la diversidad de opiniones encontradas en la bibliografía, la oxidación en medio neutro, ácido fuerte, ácido débil, y en medio alcalino de bicarbonatos, llegando a la conclusión de que en todos los casos los resultados están afectados de un error por defecto.-

4) Se ha tratado al mismo tiempo de verificar la influencia del tiempo de contacto de la solución de  $\text{Co}^{+++}$  con el  $\text{I}^-$  en medio ácido, habiéndose adoptado un tiempo de 45 minutos, pues hemos observado que para un período de tiempo menor, los resultados experimentales obtenidos no son regulares, y para un tiempo mayor, los ensayos en blanco efectuados mostraban liberación de yodo, debido a la acción oxidante del aire.-

5) Respecto a la influencia de la concentración ácida se ha verificado que el agregado de 5, 7,5 y 10 ml de solución

de  $\text{O}_2\text{H}_2$  (1.2) no influye en los resultados, mientras que el agregado de 12,5 ml de dicha solución influye en los mismos debido a la mencionada acción oxidante.-

De todo lo que antecede, hemos llegado a la conclusión de que los resultados son bajos debido a que la disolución del  $\text{Co}^{++}$  no es totalmente cuantitativa, notándose no obstante una regularidad que nos permite la introducción de un factor empírico a la solución de tiosulfato de sodio.-

## 2) FOTOCOLORIMETRÍA.-

Hemos efectuado la fotocolorimetría del complejo formado en la oxidación del  $\text{Co}^{++}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en medio alcalino de bicarbonato

Existe en la bibliografía diversidad de opiniones acerca de la constitución química del complejo que nosotros llamaremos "carbonato-coordinado".-

A fin de decidir cual es el filtro más conveniente se ha representado la curva espectrofotométrica con el espectrofotómetro Coleman modelo universal, y aunque dentro de la zona del espectro encuyada que abarca desde 390 a 800  $\text{m}\mu$ , el complejo presenta mayor absorción para una longitud de onda de 390  $\text{m}\mu$ , se ha verificado el cumplimiento de la ley de Beer para una longitud de onda de 640  $\text{m}\mu$  habiéndose adoptado por lo tanto en el presente trabajo esta última longitud de onda.-

La curva de calibración se ha efectuado en el fotocolorímetro Imetron pues además de poseer un filtro M 640 presenta la ventaja de poseer cubetas de 5 cm de espesor con lo cual se ha podido aumentar la sensibilidad.-

Se ha comprobado además que el agregado de 5 ml de solución de almidón al 1% impide la precipitación del complejo en todo el curso de la escala encuyada que abarca desde 0 hasta 5 mgr en 100 ml.-

Y  
ni. B. L.

Juan Aldo Olvera

Buenos Aires, diciembre de 1951.-



## BIBLIOGRAFIA

- (1) HOLLARD y BERTIAUX      Analyse des métaux par électrolyse.  
1919.-
- (2) HIBON J.                    Traité d'analyse chimique. 1899
- (3) TREADWELL                 Electroanalytische Methoden 145, 1915
- (4) WAGENSEMAN K.           Metall. u. Erz 447, 1921
- (5) ILIASKI y KACORRE         Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18, 699, 1885
- (6) BROPHY D.                  Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5, 363, 1932
- (7) MAYR G. y FEIGL P.         Z. Anal. Chem. 92, 15, 1952
- (8) Scott's Standard methods of Chemical Analysis. 1939
- (9) TAURIN A.                  Z. Anal. Chem. 101, 377, 1935
- (10) LAMURE J.                 J. Bull. Soc. Chim. 661, 1943
- (11) TONICK y FREIBERGER     J. Am. Chem. Soc. 57, 801, 1935
- (12) WAIL'EV A.                 Z. Anal. Chem. 78, 439, 1929
- (13) NIKOLEV Ch.                Przemysl Chem. 12, 46, 1935
- (14) RALCOV P. V.              Gorn. Obogativelace Bole 10, 53, 1932
- (15) G. A. BARBIERI            Atti. Acad. Lincei (o), 2, 747, 1928
- (16) DECHET J. y HANCO L.     Bull. Soc. Chim. Belg. 41, 404, 1932
- (17) DEBBINS J. y SANDROS    Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 6, 459, 1934
- (18) SARVER L.                 Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5, 275, 1933
- (19) GILLIS y CAVALIER        Natur. Tijdschr 11, 20, 1929
- (20) WILLARD y HALL            J. Am. Chem. Soc. 44, 205, 1922
- (21) JOB A.                     Ann. de Ch. et de Ph. (7) 20, 205, 1900
- (22) ENGLE y GASTAVSEN        J. Ind. Eng. Chem. 8, 901, 1916
- (23) MALAPRÈDE A.             Bull. Soc. Chim. (4), 42, 405, 1930
- (24) CALLEGARI L.              Atti. sci. lett. 1, 222, 1936

- (25) Haywood J. y Wood R. *J. Soc. Chem. Ind.* 62, 37, 1943
- (26) Haught K. *Analyst* 64, 97, 1942
- (27) Willard y Kaufman *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 19, 505, 1947
- (28) Glaessen y Westerveld *Rec. Trav. Chim.* 67, 720, 1948
- (29) Sandell E. *Colorimetric determination of traces of metals (1944)*
- (30) Tenyla E. *Z. Anal. Chem.* 83, 6, 1931
- (31) Foglino y Bertoldi *An. chim. applicata* 32, 206, 1942
- (32) Young R. y Hall A. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 18, 264, 1946
- (33) Beguet A. *Tesis doctoral F.O.R.F. y N.*
- (34) Fisher H. *W. V. Siemens-Konzern* 6 (2), 147, 1928
- (35) R. Degray y E. Ritterhausen. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 14, 858, 1942
- (36) Field F. *Jorn. Chem. Sec.* 14, 51, 1862
- (37) Gibson J. *Proc. Roy. Soc. Edin.* 17, 56, 1890
- (38) Durrant G. *J. Chem. Sec.* 87, 1781, 1905
- (39) Nag H. *Zeit. anorg. chem.* 13, 16, 1900
- (40) Job. A. *An. Chim. Phys.* 20, 205, 1900
- (41) Job P. y G. Durrant *G. R.* 190, 186, 1930
- (42) Duval. L. *J. R.* 191, 615, 1930
- (43) Barbieri *Atti. Accad. Lincei* (6) 7, 747, 1928
- (44) Blanchetierre J. y Pirlot J.M. *Comp. rend. sec. biol.* 101, 858, 1929
- (45) Kelteff y Sandell *Tratado de Química Analítica Cuantitativa*, pág. 594, ed. 1948
- (46) Kelteff y Sandell *Idea*, pág. 749, ed. 1948
- (47) *Metodos para el examen de aguas y líquidos cloacales de Obras Sanitarias de la Nación.-*
- (48) Laitinen H. y Bardett *Analytical Chemistry* 23, 1268, 1951

-----