

Tesis de Posgrado

Determinación de iodo en algas marinas argentinas

Disalvo, Norma Haydée

1956

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

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

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

Cita tipo APA:

Disalvo, Norma Haydée. (1956). Determinación de iodo en algas marinas argentinas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0888_Disalvo.pdf

Cita tipo Chicago:

Disalvo, Norma Haydée. "Determinación de iodo en algas marinas argentinas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1956.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0888_Disalvo.pdf

2-19-3

UNIVERSIDAD

RESUMEN DE LA TESIS

"DETERMINACION DE IODO EN ALGAS MARINAS ARGENTINAS"

Presentada por: Norma Haydeé Disalve

1956

Res. de Tesis: 808

Capítulo 1º: Antecedentes bibliográficos

Las algas desde tiempos remotos representan un valor muy grande en la economía del hombre, pues han sido utilizadas como alimento, medicinas o fertilizantes, debido a su composición química, rica en diversos compuestos hidrocabenados, proteínas, grasas, vitaminas y minerales. Entre estos iodo, potasio, brome, cloro, sodio, azufre y fósforo.

Pertenecen al grupo de las Thallophytas, es decir Criptógamas celulares, dentro del cual forman la sección Algae, que se divide en clases. Nos interesa la clase Phaeophyceae y de ella la familia Lessoniaceae, a la cual pertenece el *Macrocystis Phyrifera*, alga en la que se estudie el contenido en iodo y su variación estacionaria.

Capítulo 2º: Estudio de los métodos conocidos

Como el iodo se encuentra en las algas en combinaciones orgánicas e inorgánicas, el método empleado para su determinación debe constar de tres etapas: 1º) liberación del iodo, por combustión, que puede hacerse en vaso abierto e en tubo cerrado.

2º) extracción del iodo ya liberado en la combustión, con técnica propia para cada método.

3º) valoración del iodo por métodos gravimétricos, volumétricos o colorimétricos.

Capítulo 3º: Combustión en corriente de aire

Se ensayó el método de Mc Hargere, Yung y Calfee, sustituyendo la determinación colorimétrica del iodo, por un método volumétrico.

El trabajo consistió en la combustión de la muestra mezclada con CaO y CuO , en tubo cerrado y en corriente de aire. Los vapores desprendidos en la combustión, pasan por un tubo de catálisis y se recogen en frascos con solución de KOH al 10 %; Las cenizas de la navicilla en que se realizó la combustión, se digieren y lixivian en agua y se unen a la solución alcalina de los frascos lavadores. A este líquido se agrega bisulfite de sodio, se acidifica con ácido fosfórico (indicador metil-orange) y se oxida con agua de brome. Se elimina el exceso de brome hirviendo la solución y con agregado posterior de salicilato de sodio. Se agrega iodu

re de potasio en exceso, y luego se titula con tiosulfato de sodio, usando almidón como indicador._

Se realizaron ensayos sobre una muestra de *Lessonia Flavicans* y sobre una de *Macrocystis Phyrifera*. Los resultados obtenidos demuestran una falta de constancia, atribuible a imperfecciones del aparato improvisado y sobre todo al problema de la obtención del catalizador (amiante platinado). Por esta causa se iniciaron los ensayos con el método de Kendall._

Capítulo 4º: Determinación por combustión en vaso abierto

Método de Kendall: se realiza la combustión de la muestra en un crisol de níquel y en medio alcalino. Finalizada dicha combustión, se disuelven las cenizas por calentamiento en agua. A la solución se agrega bisulfite de sodio y se acidifica con ácido fosfórico, usando metil-orange como indicador. Se oxida con agua de bromo, y se elimina el exceso hirviendo primero y luego con agregado de salicilato de sodio. Se agrega ioduro de potasio en exceso, que en presencia del ácido iódico producido por la oxidación del iodo en medio ácido, reacciona de la siguiente manera:



Liberándose así iodo que se titula con tiosulfato de sodio empleando como indicador almidón.

Los ensayos con este método se hicieron sobre una muestra de *Macrocystis Phyrifera* de la costa patagónica argentina de octubre de 1953. Obteniéndose gran constancia en los datos._

Estos resultados nos decidieron a utilizar este método para la determinación de la variación estacional del contenido de iodo en el *Macrocystis Phyrifera*._

Capítulo 5º: Conclusiones

Los valores obtenidos en las determinaciones del contenido de iodo en el *Macrocystis Phyrifera* de la costa patagónica argentina (Puerto Deseado), coinciden con los trabajos de diversos autores consultados, en cuanto al porcentaje y a su variación estacional, máxima en junio y julio y mínima en los meses de noviembre, diciembre y enero, como lo prueban los siguientes datos:

enero: 0,143 gr. de I_2 %

febrero: 0,255 gr. de I_2 %

Marzo: 0,198 gr. de I %
Abril : 0,191 gr. de I %
Mayo : 0,390 gr. de I %
Junio: 0,499 gr. de I %
Julio: 0,418 gr. de I %
Agosto: 0,349 gr. de I %
Septiembre: 0,342 gr. de I %
Octubre : 0,137 gr. de I %
Noviembre: 0,123 gr. de I %
Diciembre: 0,158 gr. de I %

Amalio

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEFINICIONES DE TODO EL AÑO ACADÉMICO ARGENTINO

Tesis presentada para optar al título de Doctora en química por

ROSA MARÍA DISALVO

-1986-

TESIS: 888

Agradezco al Dr. Pedro Cattaneo por haber patrocinado mi trabajo.-

Agraditud al Dr. Andrés D. Fortunato por su valiosa guía consejo y colaboración.-

Al reconocimiento a autoridades y personal del Instituto Tecnológico del Ministerio de Comercio e Industria de la Nación, que posibilitaron la realización de este trabajo.-

CAPITULO 1º - ANTECEDENTES
BIBLIOGRAFICOS

El mundo vegetal marino está representado por algas microscópicas y macroscópicas y algunos fanerógamas.- Las algas microscópicas son flotantes y se hallan distribuidas en las capas superficiales del agua; las macroscópicas, habitan en la zona litoral marina.

En cuanto a estas últimas, se puede afirmar que en la actualidad constituyen un recurso biológico vegetal del mar que presenta un valor de utilidad muy amplio en la economía del hombre.

Desde tiempo inmemorial el hombre ha usado las algas como alimento, medicinas o como fertilizante.-Así en el "Libro Chino de Poesías" citan un poema de la época de Confucio donde un ama de casa cocina algas. Además se ha comprobado que en Oriente, en la época de Shen-Nung (3000 años antes de Cristo) se consideraba a estos vegetales de gran valor medicinal. Durante muchos años, y aún hoy existen algunas poblaciones costeras, en cuya economía doméstica las algas constituyen un recurso básico de numerosas aplicaciones tales como: alimento cotidiano, fertilizante, combustible, objeto de ornamentación, medicamento, etc.-

En la actualidad se conocen más de 400 posibilidades de utilización de algas y su valor utilitario se evidencia como producto al estado fresco o industrializado.-En el primer caso se emplean como alimento para el hombre, forraje o abono en agricultura. En el segundo, constituye la materia prima para obtener numerosos productos orgánicos y minerales, empleados en las industrias alimenticia, química y farmacéutica.

Las posibilidades de su múltiple aplicación son derivadas de su composición química especial; son ricas en diversos compuestos hidrocarbonados, proteínas, grasas, vitaminas y minerales, entre ellos: iodo, potasio, bromo, cloro, sodio, azufre y fósforo. En cuanto al iodo, no sólo se encuentra en forma de ioduros, sino también como compuestos orgánicos y según algunos autores (Okudo y Eto (106) en un trabajo y Masuda y Nihida (100 y 101) en otro) en mayor porcentaje en esta última forma, en las algas por ellos estudiadas.

Desde el punto de vista sistemático, las algas pertenecen al grupo de las Thallophytas, es decir Criptógamas celulares, dentro del cual forman la sección Algae, que comprende varias clases, Ordenes y familias. La clasificación en clases se realiza en base al pigmento predominante en ellas.

La mayoría de las especies de algas macroscópicas que tienen utilización en la economía del hombre pertenecen a las siguientes clases:

Chlorophyceae o algas verdes

Phaeophyceae o algas pardas

Rhodophyceae o algas rojas

y además existe la clase Myxophyceae o algas azules-verdes, donde pocas especies son empleadas como alimento del hombre; se conoce su empleo con ese fin en China, Japón y Java.

Para nuestro estudio, interesa la clase Phaeophyceae o de algas pardas, y dentro de ella la familia de las Lessoniaceae, que comprende algas marinas de talla gigante, cuyas dimensiones varían normalmente entre 15 y 100 metros de longitud, y que viven a profundidades variables según la especie. De esta familia nuestro estudio se reduce a una especie: *Macrocystis Pyrifera*.-

Esta especie se halla distribuida en el hemisferio norte solo sobre la costa pacífica norteamericana entre el Golfo de Alaska y Méjico, en cambio en el hemisferio sud alcanza una amplia distribución, extendiéndose sobre las costas sudamericanas desde Ecuador a Chile, sobre el Pacífico; y en el Atlántico, en Tierra del Fuego, costa patagónica, islas Malvinas, hasta las islas subantárticas; además en la costa occidental de Africa del Sud, Australia y Nueva Zelandia.

El presente trabajo trata sobre el contenido de iodo en el *Macrocystis Pyrifera* cosechado en la costa patagónica y sus variaciones estacionales.

Como ya se ha dicho anteriormente, el iodo presente en las algas, no se encuentra libre, sino en combinaciones orgánicas e inorgánicas, -Por lo tanto los trabajos para determinar su contenido, cualquiera sea el método empleado, deben constar de tres etapas fundamentales: 1º) liberación del iodo de sus combinaciones, por combustión; 2º) extracción del mismo del material obtenido por combustión y 3º) valoración.

Por lo tanto en este caso, como en general cuando se determina iodo en materia orgánica, la primera etapa consiste en una combustión, que pueda hacerse en recipiente cerrado o abierto. Al primer grupo pertenecen los métodos de Carius (138), donde la combustión se hace en un tubo de vidrio especial, de paredes gruesas, cerrado, que se coloca en horno de bomba. SE hace en presencia de nitrato de plata y de ácido nítrico, lo que lleva todo el iodo a ioduro de plata, que se determina gravimétricamente. Otro método por combustión en tubo cerrado es el de Von Kolnitz y Remington (151) que es una simplificación del anterior.- El de Mc Clendon y Remington (90) que evita muchas pérdidas de iodo y hace la determinación colorimétricamente. También pertenece a este grupo el método de Mc Hargere, Yung y Calfee (93) que se explicará mas adelante, pues con él se ensayó la determinación de iodo en algas.-

En el segundo grupo, es decir combustión en vaso abierto, encontramos varios métodos, como el de Von Felleberg (148 y 149): donde la combustión se hace en crisol de hierro, en presencia de hidróxido de calcio y carbonato de potasio. La extracción se hace con agua primero y luego con etanol; y la valorización en forma colorimétrica, sobre la solución clorofórmica y en presencia de ácido nitroso-sulfúrico.

Otro método de este grupo es el de Geiter (51); incinera la muestra en crisol de porcelana o níquel, en presencia de carbonato de potasio. Disuelve las cenizas en agua, en presencia de hipoclorito de sodio, en medio ácido, así el iodo presente pasa a iodato. Se agrega ioduro de potasio, que con el iodato dan iodo libre, que se titula con tiosulfato de sodio, en medio ácido. También podemos nombrar el método de Warunis (131): combustible en crisol de níquel con hidróxido de potasio y óxido de sodio. Precipitación del iodo como ioduro de plata y determinación gravimétrica.

Corresponde a los métodos de combustión abierta el de Bjerreso(5): donde la muestra se calcina en crisol de níquel con hidróxido de sodio en lentejas, agregando luego al mismo crisol la "mezcla descomposición de nitratos" (nitrato de potasio, carbonato de sodio y carbonato de potasio).-Luego se disuelven las cenizas en agua, y se lleva el iodo a iodoato, con agua de bromo. Se agrega ioduro de potasio y se valora el iodo liberado con tiosulfato de sodio en medio ácido, usando almidon como indicador.-

Pertenecientes a este grupo son también los métodos de : Hunter (67) en el que se basa el de Kendall (70); el de Bohn (7), semejante al de Kendall, sólo cambia el indicador empleado, en lugar de metil-orange, usa rojo congo; el de Knapheide y Lamb (73), modificación del de Kendall, empleado en determinar pequeñas cantidades de iodo en alimentos medicinales para ganado.-Y finalmente debemos nombrar el método de Kendall (71) que con algunas modificaciones, ha sido empleado para las determinaciones del presente trabajo, y por lo tanto se detalla más adelante.

Una vez terminada la combustión, es decir liberado el iodo, se extrae por diversos procesos según el método, y luego recién se determina. Para ello pueden emplearse métodos volumétricos, si se encuentra en forma de ioduro, puede usarse el método de Volhard, con nitrato de plata, y si se ha llevado a iodo libre puede determinarse con tiosulfato de sodio en medio ácido, o con arsenito de sodio.

Otra forma para determinarlo, es empleando métodos gravimétricos, llevando el iodo a ioduro de paladio, como en el método de Lasseigne(138) o a ioduro de plata como en el de Carius (138)

Y finalmente puede valorarse el iodo colorimétricamente, por ejemplo: el método de Winterstein (155), donde luego de una combustión en vaso abierto, se hace la extracción de iodo con etanol y se lleva a sequedad; esos residuos se tratan con cloroformo, y en esa solución se hace la determinación colorimétrica. Otro método es el de Aldridge (1) donde la comparación colorimétrica se hace agregando a la solución ácido sulfonítrico.-

El método de H. Quincy Woodard (111) también pertenece a este grupo, emplea para comparar, la coloración que produce el iodo en presencia del almidón.

En este trabajo se ensayaron ambas técnicas de combustión, es decir en recipiente cerrado y en vaso abierto. En el primer caso se usó el método de Mc Hargere, Yung y Calfee (93) y en el segundo el de Kendall (71).

En cuanto a la valoración del iodo ya liberado, se hizo en ambos casos con la misma técnica volumétrica (titulación con tiosulfato de sodio en medio ácido) por ser la mas accesible a los medios de que disponía.-

Capítulo 3º- Ensayo del método de combustión en corriente
de aire.-

Para la determinación del iodo en el *Macrocystis Pyrifera*, se ensayó el empleo de un método de combustión en recipiente cerrado y otro en vaso abierto. El primer método empleado es el de Mc Hargere, Yung y Calfee (93), que se describe a continuación, aunque de este método solo se empleó la primera parte, pues la extracción y determinación de iodo se realizó por procesos distintos a los indicados por estos autores, por falta de los elementos necesarios.

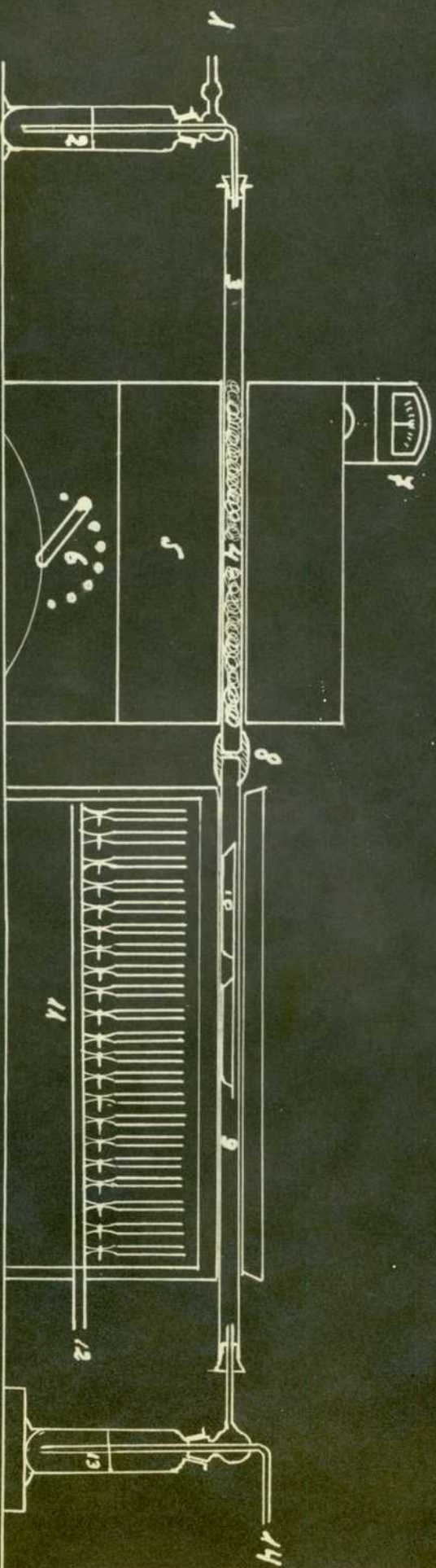
Método de Mc Hargere, Yung y Calfee de determinación de iodo:

En una cápsula de porcelana se mezclan íntimamente 50 gr. del material secado al aire, con 10 gr. de óxido de calcio y 10 gr. de óxido de cobre todo finamente pulverizado. Se distribuye la carga en tres navetas y se colocan en el tubo de combustión de cuarzo, el que por un extremo se conecta a un frasco lavador con solución de hidróxido de potasio al 10% y por el otro a un tubo de catálisis de sílice. Este último contiene amianto platinado; se calienta por medio de un horno eléctrico, y lleva en su extremo libre dos frascos lavadores con solución de carbonato de potasio al 5 %, el último de los cuales está conectado a una bomba de vacío. Se hace la combustión y los vapores de la sustancia se queman totalmente al pasar por el tubo de catálisis, y son absorbidos por las soluciones alcalinas de los frascos lavadores.

Se retiran las navetas con cuidado. Se dirieren y lixivian las cenizas con agua destilada caliente. Se filtra y el filtrado se mezcla con la solución de los frascos lavadores. Se evapora a sequedad. Se disuelve en agua y se extrae tres veces con etanol, por agitación vigorosa durante 10 minutos. Las soluciones alcohólicas se mezclan y se evaporan a sequedad. Se disuelve el residuo en agua se filtra y acidifica con ácido sulfúrico- Se agregan 3 cc. de ácido sulfuroso y se agita vigorosamente un minuto, para reducir iodatos a ioduros.-En un embudo de decantación, se trata con nitrato de sodio al 10% (2cc.) y 1 cc. de sulfuro de carbono.-Luego se hace la comparación colorimétrica.

La última parte descripta en este método no pudo ser llevada a la práctica por carecer de un buen colorímetro para la determinación fi-

HORNO DE COMBUSTION PARA DETERMINACION DE IODO



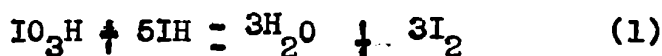
REFERENCIAS

- 1) SALIDA DE AIRE A LA BOMBA DE VACIO
- 2) SOLUCION ABSORBEDORA: CO_3K_2 AL 5%
- 3) TUBO DE CATALISIS
- 4) CATALIZADOR: AMIANTO PLATINADO
- 5) HORNO ELECTRICO
- 6) REOSTATO
- 7) MILIVOLTIMETRO DE LA TERMOCOPILA

- 8) CONECCION DE LOS TUBOS 3 y 9
- 9) TUBO DE COMBUSTION
- 10) NAVICILLAS PARA LA MUESTRA
- 11) HORNO DE COMBUSTION
- 12) ENTRADA DE GAS
- 13) SOLUCION DE LAVADO: CO_3K_2 AL 10%
- 14) ENTRADA DE AIRE

nal.-Se introduce la modificación, una vez que se tiene la solución proveniente de los frascos lavadores mezclada con el filtrado que se obtiene al digerir y lixiviar las cenizas.-A partir de este momento se trabajó con la técnica indicada por Kendall (71)(método volumétrico).La solución obtenida con la mezcla del filtrado y las soluciones de los frascos lavadores, se trata con 1 cc. de bisulfito de sodio al 10%, se acidifica con ácido fosfórico al 85% usando metil-orange como indicador y luego se agrega agua de bromo hasta coloración amarilla. Este líquido se hace hervir de 8 a 10 minutos y luego se agregan de 5 a 10 gotas de salicilato de sodio al 5%, para eliminar el exceso de bromo. Se deja enfriar y aseguramos la acidez del medio,luego se agrega 5 cc.de solución al 10% de ioduro de potasio como para asegurar un exceso.

En presencia del agua de bromo el iodo es oxidado totalmente a iodato que en medio ácido se transforma en acido iodico,que al entrar en contacto con el acido iodhidrico (que se produce por agregado del ioduro de potasio) da iodo libre:



El iodo así liberado se titula con solución de tiosulfato de sodio empleando almidón como indicador, y en medio ácido. Esta titulación debe realizarse con ciertos cuidados, como el de agregar el indicador cuando la concentración de iodo en la solución es baja, pues de lo contrario el iodo forma un complejo con el indicador. Para realizar esto se procede de la siguiente manera: cuando previamente a la titulación se agrega ioduro de potasio, la solución toma color marrón, más o menos intenso según la cantidad de iodo liberado: esta solución se titula con tiosulfato, sin agregado de almidón, hasta coloración amarillo-verdosa, en ese momento se agrega el indicador, tomando coloración azul-violacea (coloración del iodo frente al almidon).Se sigue titulando hasta que la solución quede incolora.-

Para la realización de los cálculos, se debe tener en cuenta que la cantidad de iodo liberado (según lo indica la ecuación (1)), es 6 veces mayor que la que contiene la muestra; por lo tanto el dato obtenido debe dividirse por seis.

Con este método se hicieron una serie de ensayos, pero no se logró constancia en las determinaciones, hecho que se atribuyó, no a defectos del método, sino al material empleado. Así, durante los ensayos efectuados

se rompieron varias veces los tubos de combustión y de catálisis;este en parte,se debió al material que se empleó en las uniones:solución de silicato de sodio(vidrio soluble)con amianto en pelve,que al presentar distinto coeficiente de dilatación,produjo dichas roturas;y además se resquebrajaba con facilidad al enfriarse.-Otro factor de suma importancia,es el catalizador empleado(amianto platinado)que,no se encontró en plaza y debió ser preparado.-Para ello se consultaron varios métodos:entre ellos el de Mc Dermott(92),el de P.E.Vitoria(147),el de Tayler,Kistiakowky y Perry(133),el de Tayler y Burus(134),y se ensayaron las técnicas de H.B. Maxted(103) y de Lew(87),utilizándose definitivamente esta última.-Esta consiste en partir de 5gr. de cloruro de platino,que se disuelven en 5 o 6 cc. de agua;conesta solución se embeben las fibras de amianto,y se añaden 7cc.de solución de formaldehido al 40-45%.Luego se agrega gradualmente y con enfriamiento cuidadoso 5 gr. de hidróxido de sodio disuelto en igual cantidad de agua.-Las fibras de amianto así tratadas se secan en estufa a 100°C,y se tiene preparado el catalizador.-Este fué perdiendo paulatinamente actividad y fué necesario renovarlo,no sólo por eso,sino porque en un momento dado obstruyó el tubo de catálisis,al perder porosidad.-Ademas se quemaron varias veces las resistencias del horno eléctrico,con lo cual no se podia mantener constante la temperatura en el tubo de catálisis.-Por estos motivos,ajenos en realidad al método,se dejó de ensayar con dicha técnica y se probó con el método de Kendall.-

Los ensayos con este método se realizaron sobre una muestra de Lesse nia Flavicans:

Primer ensayo:

Peso de la muestra:5,024 gr.

Humedad residual:2,69 gr.%

Peso seco:4,8889 gr.

Volumen de carbonato de potasio en los frascos lavadores:100 cc.

Tiempo de calcinación: 3 hs.

Tiempo de enfriamiento en corriente de aire: media hora

Volumen de agua empleado en la digestión de cenizas:100cc.

Titulación: $S_2O_3Na_2$ 0,005 N f:0,987 :79,2 cc.

$S_2O_3Na_2$ 0,005 N : 78,17 cc.

Cantidad de iodo en la muestra:0,008267 gr.de iodo

Cantidad de iodo%:0,169 gr.

Segundo ensayo:

Peso de la muestra: 5,0076 gr.

Humedad residual: 2,09 gr. %

Peso seco: 4,8729 gr.

Volumen de carbonato de potasio en los frascos lavadores: 100 cc.

Tiempo de calcinación: 3 hs.

Tiempo de enfriamiento en corriente de aire: media hora

Volumen de agua empleada en la digestión de cenizas: 100 cc.

Titulación: $S_2O_3Na_2$ 0,005 N f: 0,987 : 51 cc.

$S_2O_3Na_2$ 0,005 N : 50,337 cc.

Cantidad de iodo en la muestra: 0,0053239 gr. de iodo

Cantidad de iodo %: 0,1092 gr.

Tercer ensayo:

Peso de la muestra: 5,652 gr.

Humedad residual: 2,69 gr. %

Peso seco: 4,916 gr.

Volumen de carbonato de potasio en los frascos lavadores: 100 cc.

Tiempo de calcinación: 2 y 1/2 hs.

Tiempo de enfriamiento en corriente de aire: media hora

Volumen de agua empleado en la digestión de cenizas: 100 cc.

Titulación: $S_2O_3Na_2$ 0,005 N f: 0,987 : 98,6 cc.

$S_2O_3Na_2$ 0,005 N : 97,32 cc.

Cantidad de iodo en la muestra: 0,01029 gr. de iodo

Cantidad de iodo %: 0,207 gr.

Cuarto ensayo:

Peso de la muestra: 5,2058 gr.

Humedad residual: 2,69 gr. %

Peso seco: 5,0658 gr.

Volumen de carbonato de potasio en los frascos lavadores: 100 cc.

Tiempo de calcinación: 2 y 1/2 hs.

Tiempo de enfriamiento en corriente de aire: media hora

Volumen de agua empleado en la digestión de cenizas: 100 cc.

Titulación: $S_2O_3Na_2$ 0,005 N f: 0,987 : 25,5 cc.

$S_2O_3Na_2$ 0,005 N : 25,168 cc.

Cantidad de iodo en la muestra: 0,0028288 gr.

Cantidad de iodo %: 0,0558 gr.

Quinto ensayo:

Peso de la muestra: 5,0182 gr.

Humedad residual: 2,69 gr. %

Peso seco: 4,98 gr.

Volumen de carbonato de potasio en los frascos lavadores: 100 cc.

Tiempo de calcinación: 2 y 1/2 hs.

Tiempo de enfriamiento en corriente de aire: media hora

Volumen de agua empleado en la digestión de cenizas: 100 cc.

Titulación: $S_2O_3Na_2$ 0,005 N f: 0,987 : 47,2cc
 $S_2O_3Na_2$ 0,005 N : 46,58 cc

Cantidad de iodo en la muestra: 0,004926 gr. de iodo

Cantidad de iodo % : 0,1009 gr.

Por este mismo método de combustión en tubo cerrado y en corriente de aire se realizaron algunos ensayos con una muestra de *Macrocyctis Pyrifera* del mes de octubre de 1953:

Primer ensayo:

Peso de la muestra: 5,0348

Humedad residual : 3,8 gr. %

Peso seco: 4,8435 gr.

Volumen carbonato de potasio en los frascos lavadores: 100 cc.

Tiempo de calcinación: 2 y $\frac{1}{2}$ hs.

Tiempo de enfriamiento en corriente de aire: media hora

Volumen de agua empleado en la digestión de cenizas: 100 cc.

Titulación: $S_2O_3Na_2$ 0,005 N f: 0,987 : 45,4cc

$S_2O_3Na_2$ 0,005 N N 44,809 cc.

Cantidad de iodo % : 0,093 gr.

Segundo ensayo :

Peso de la muestra: 5,086 gr.

Humedad residual: 3,8 gr. %

Peso seco: 4,8158 gr.

Volumen de carbonato de potasio en los frascos lavadores: 100 cc.

Tiempo de calcinación: 2 y $\frac{1}{2}$ hs.

Tiempo de enfriamiento en corriente de aire: media hora

Volumen de agua empleado en la digestión de cenizas: 100 cc.

Titulación: $S_2O_3Na_2$ 0,005 N f: 0,987 : 52,5 cc

$S_2O_3Na_2$ 0,005 N : 51,81 cc

Cantidad de iodo en la muestra: 0,0054797 gr. de iodo

Cantidad de iodo % : 0,113 gr.

Tercer ensayo:

Peso de la muestra: 5,2520 gr.

Humedad residual: 3,8 gr. %

peso seco: 5,0525 gr.

Volumen de carbonato de potasio en los frascos lavadores: 100 cc.

Tiempo de calcinación: 2 y $\frac{1}{2}$ hs

Tiempo de enfriamiento en corriente de aire: media hora

Volumen de agua empleado en la digestión de cenizas:100 cc.

Titulación: $S_2O_3Na_2$ 0,005 N f:0,987 : 38,7 cc.

$S_2O_3Na_2$ 0,005 N : 38,2 cc.

Cantidad de iodo en la muestra:0,0040403 gr.de iodo

Cantidad de iodo %:0.079 gr.

Estos datos obtenidos para la muestra de *Macrocystis Pyrifera* de octubre de 1953, no solo no coinciden entre ellos, sino que, comparados con los que se obtuvieron con la técnica de Kendall(71), resultan inferiores. Esto nos demuestra que, por los motivos antes aclarados, este método no debe ser empleado en estas condiciones.-

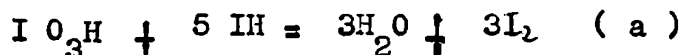
Capítulo IV - Determinación de iodo por combustión

abierta.-

A continuación se ensayó el método de Kendall (71).-

Método de Kendall para determinación de iodo:

En este método como en el primitivo de Hunter (67), se aprovecha la siguiente reacción, aumentando así la sensibilidad seis veces sobre la que tendría sin el agregado de iodo:



Proceso : se evapora en un crisol de níquel o sobre plancha caliente, hasta consistencia siruposa 2 o más grs., de la muestra con 5 cc. de solución de hidróxido de sodio al 30 % y 10 a 15 grs. de hidróxido de sodio sólido en trozos. Se coloca el crisol en otro más grande que contiene arena y se calienta hasta rojo oscuro. Al enfriarse se hace girar el crisol y a se agrega nitrato de potasio, en porciones de 5 a 10 mgr., hasta que no se desprenda mas gas. Se vierte sobre la tapa del crisol para enfriar. Se coloca el crisol y su tapa, en un vaso de p.pdos, de 600 a 800 cc. con 125 a 250 cc. de agua y un poco de talco.

Se disuelve por calentamiento. Se pasa a un erlenmeyer de 500 cc. y se agrega 1 cc de solución de bisulfito de sodio al 10 % y unas gotas de metil-orange.- Se deja enfriar y se añade ácido forfórico al 85 % en ligero exceso, luego se añade agua de bromo, hasta que la solución sea ligeramente amarilla. Se diluye a 250-300 cc. se hierve durante 8 a 10 minutos, y se añaden 5 a 10 gotas de solución al 5% de salicitato de sodio. Se deja enfriar. Se añaden 5 cc. de ioduro de potasio al 10% y se acidifica con ácido fosfórico al 85%.- Se titula con solución valorada de tiosulfato de sodio, usando almidón como indicador.-

Cálculo: Se debe dividir por seis el iodo correspondiente al tiosulfato gastado.-

Se trabajó en base a este método con algunas modificaciones, como ser no se evaporó en plancha hasta consistencia siruposa, sino que se colocó directamente la muestra pesada con los 5 cc. de solución al 30 % de hidróxido de sodio y 10 a 15 gr. de hidróxido sólido, en un crisol de niquel.-Dicho crisol se colocó a su vez en un baño de arena, que se calienta suavemente al principio, para evitar que la **abundante** espuma formada, se vuelque por las paredes del crisol. Además para evitar esa producción tan abundante de espuma se agita el contenido del crisol con una varilla de vidrio, que luego se llevará al vaso de ppdo., con agua donde se colocan el crisol y su tapa.-A medida que va disminuyendo la producción de espuma se va aumentando la temperatura, hasta que más o menos entre las 2 hs. a 2 y $\frac{1}{2}$ hs. desaparece totalmente. Se saca el crisol del baño de arena y se calienta a fuego directo hasta rojo oscuro. De allí en adelante se siguen exactamente las indicaciones de la técnica, es decir se agrega una vez fundido unos mgr. de nitrato de potasio, agregando que se repite hasta que no haya desprendimiento de gases. Con estas pequeñas variantes introducidas en la calcinación se logra controlar el desprendimiento de espuma; que si se produce en forma muy abundante, cae por las paredes del crisol y ocasiona por lo tanto pérdidas de la muestra.

En nuestro trabajo se siguió la técnica, pero cuidando especialmente el tiempo que hierve la solución luego del agregado del agua de bromo; pues se comprobó que si se deja menos de 8 minutos, queda bromo, que al actuar como oxidante, dá un valor por exceso en la titulación. Si se hierve mucho más de 10 minutos, se pierde todo lo que nos dá un dato por defecto. La técnica prevee que pueda quedar algo de bromo en la solución, pues se indica agregar unas gotas de salicilato de sodio, para eliminarlo, pero si el exceso es muy grande no es suficiente la cantidad agregada; de ahí que se deba controlar el tiempo que hierve dicha solución. El no tener este cuidado en forma estricta, nos obligó a anular algunas muestras.

En cuanto a la técnica seguida en la titulación, los detalles de la misma, ya han sido dados cuando se explicó el método anteriormente usado.

Con la técnica de Kendall (71) así modificada, se ensayó con una muestra de *Macrocystis Pyrifera* del mes de octubre de 1953. Los datos obte-

nidos son los siguientes:

Primer ensayo:

Peso de la muestra: 2,0032 gr.

Humedad residual: 3,80 gr. %

Peso seco: 1,9271 gr.

Titulación: 25,7 cc. $S_2O_3Na_2$ 0,005 N f : 0,987

$$25,7 \times 0,987 = 25,36 \text{ cc } S_2O_3Na_2 \text{ 0,005 N}$$

Cantidad de iodo en la muestra:

$$1 \text{ cc. } S_2O_3Na_2 \text{ ----- } 0,0006346 \text{ gr. de } I_2$$

$$25,36 \text{ cc } \text{ " } \text{ ----- } \times = 0,01609 \text{ gr. de iodo}$$

y de acuerdo con lo expresado anteriormente, este valor debe dividirse por seis, pues el iodo presente en la muestra es la sexta parte del que se valora, según lo indica la ecuación (a)

$$\text{luego } \underline{0,01609} - 0,002682 \text{ gr. de iodo en la muestra}$$

Cantidad de iodo % : 0,138 gr.

Segundo ensayo :

Peso de la muestra: 1,9964 gr.

Humedad residual: 3,80 gr. %

Peso seco: 1,9206 gr.

Titulación: 24,8 cc. de $S_2O_3Na_2$ 0,005 N f : 0,987

$$24,8 \times 0,987 = 24,48 \text{ cc. de } S_2O_3Na_2 \text{ 0,005 N}$$

Cantidad de iodo en la muestra:

$$24,48 \times 0,0006346 = 0,015535 \text{ gr. de iodo}$$

$$\underline{\frac{0,015535}{6}} = 0,002589 \text{ gr. de iodo en la muestra}$$

Cantidad de iodo % : 0,134 gr.

Tercer ensayo:

Peso de la muestra: 2,1120 gr.

Humedad residual: 3,80 gr. %

Peso seco: 2,0318 gr.

Titulación: 27,35 cc. de $S_2O_3Na_2$ 0,005 N f: 0,987

$$27,35 \times 0,987 = 27 \text{ cc. de } S_2O_3Na_2 \text{ 0,005 N}$$

Cantidad de iodo en la muestra:

$$27 \times 0,0006346 = 0,017134 \text{ gr de iodo}$$

$$\frac{0,017134}{6} = 0,0028550 \text{ gr. de iodo en la muestra}$$

Cantidad de iodo % : 0,140 gr.

Cuarto ensayo :

Peso de la muestra : 2,049 gr.

Humedad residual: 3,80 gr. %

Peso seco: 1,9712 gr.

Titulación: 25,5 cc de $S_2O_3Na_2$ 0,005 N f : 0,987

$$25,5 \times 0,987 = 25,17 \text{ cc. de } S_2O_3Na_2 \text{ 0,005 N}$$

Cantidad de iodo en la muestra:

$$25,17 \times 0,0006346 = 0,01597 \text{ gr. de iodo}$$

$$\frac{0,01597}{6} = 0,002662 \text{ gr. de iodo en la muestra}$$

Cantidad de iodo % : 0,135 gr.

Quinto ensayo :

Peso de la muestra : 1,772 gr.

Humedad residual: 3,80 gr. %

Peso seco: 1,705 gr.

Titulación: 22 cc. de $S_2O_3Na_2$ 0,005 N f : 0,987

$$22 \times 0,987 = 21,71 \text{ cc. de } S_2O_3Na_2 \text{ 0,005 N}$$

Cantidad de iodo en la muestra:

$$21,71 \times 0,0006346 = 0,013777 \text{ gr. de iodo}$$

$$\frac{0,013777}{6} = 0,002296 \text{ gr. de iodo en la muestra}$$

Cantidad de iodo % : 0,134 gr.

Sexto ensayo

Peso de la muestra: 2,006 gr.

Humedad residual: 3,80 gr. %

Peso seco: 1,930 gr.

Titulación: 26 cc. de $S_2O_3Na_2$ 0.005 N f : 0,987
26 x 0,987 = 25,66 cc de $S_2O_3Na_2$ 0,005 N

Cantidad de iodo en la muestra:

25,66 x 0,0006346 = 0,016283 gr. de iodo
 $\frac{0,016283}{6} = 0,002713$ gr de iodo en la muestra

Cantidad de iodo % : 0,140 gr.

Septimo ensayo :

Peso de la muestra : 2,0074 gr.

Humedad residual : 3,80 gr. %

Peso seco: 1,9312 gr.

Titulación: 25,4 cc de $S_2O_3Na_2$ 0,005 N f : 0,987
25,4 x 0,987 = 25,06 cc de $S_2O_3Na_2$ 0,005 N

Cantidad de iodo en la muestra:

25,06 x 0,0006346 = 0,01590 gr. de iodo
 $\frac{0,01590}{6} = 0,002650$ gr. de iodo en la muestra

Cantidad de iodo % : 0,137 gr.

Octavo ensayo

Peso de la muestra: 2,004 gr.

Humedad residual: 3,80 gr. %

Peso seco: 1,928 gr.

Titulación: 25,3 cc. de $S_2O_3Na_2$ 0,005 N f: 0,987
25,3 x 0,987 = 24,97 cc de $S_2O_3Na_2$ 0,005 N

Cantidad de iodo en la muestra:

24,97 x 0,0006346 = 0,015845 gr. de iodo
 $\frac{0,015845}{6} = 0,002640$ gr. de iodo en la muestra

Cantidad de iodo % : 0,136 gr.

La constancia obtenida en estas determinaciones, nos aseguranon, poder emplear este método para nuestro trabajo. Se hicieron ensayos para determinar el contenido de iodo de muestras de *Macrocystis Pyrifera* de la costa patagónica argentina (Puerto Deseado), para estudiar su variación, estacionaria, desde el mes de septiembre de 1953 hasta el mes de agosto de 1954.-

Septiembre de 1953

Peso muestra	Humedad res.	Peso seco	$\lambda = 0,987$ $S_2O_3Na_2$ 0,005 N	$S_2O_3Na_2$ 0,005 N	I ₂ en la muestra	I ₂ %
1,7843 gr.	3,9 gr.%	1,7152 gr.	56,80 cc.	55,89 cc;	0,0059113 gr.	0,344 gr.%
1,8310 gr.	3,9 gr.%	1,760 gr.	58,1 cc.	57,17 cc;	0,0060467 gr.	0,343 gr.%
1,792 gr.	3,9 gr.%	1,7222 gr.	56,25 cc.	55,45 cc.	0,00536476 gr	0,340 gr %

Octubre de 1953

Peso muestra	Humedad res.	Peso seco	$S_2O_3Na_2$ f:0,987	$S_2O_3Na_2$ 0,005 N	I ₂ en la muestra	I ₂ %
2,0032 gr.	3,8 gr.%	1,9271 gr.	25,7 cc.	25,36 cc.	0,002682 gr.	0,138 gr.%
1,9964 gr.	3,8 gr.%	1.9206 gr.	24,8 cc.	24,48 cc.	0,002589 gr.	0,134 gr.%
2,1120 gr.	3,8 gr.%	2,0318 gr.	27,35 cc.	27 cc.	0,0028558 gr.	0,140 gr.%
2,049 gr.	3,8 gr.%	1,9712 gr.	25,5 cc.	25,17 cc.	0,002662 gr.	0,135 gr.%
1.772 gr.	3,8 gr.%	1,705 gr.	22 cc.	21,71 cc.	0,002296 gr.	0,134 gr.%
2,006 gr.	3,8 gr.%	1,930 gr.	26 cc.	25,66 cc.	0,002713 gr.	0,140 gr.%
2,0074 gr.	3,8 gr.%	1.9312 gr.	25,4 cc.	25,06 cc.	0,002650 gr.	0,137 gr.%
2,004 gr.	3,8 gr. %	1,928 gr.	25,3 cc.	24,97 cc.	0,002640 gr.	0,136 gr.%

Noviembre de 1953

Peso muestra	Humedad res.	Peso seco	$S_2O_3Na_2$ 0,005 N f:0,984	$S_2O_3Na_2$ 0,005 N	I_2 en la muestra	$I_2\%$
1,7314 gr.	5,73 gr.%	1,6322 gr.	20,12 cc.	19,3 cc.	0,002094 gr.	0,127 gr.%
1,7520 gr.	5,73 gr.%	1,6516 gr.	18,8 cc.	18,5 cc.	0,001956 gr.	0,118 gr.%
1,7606 gr.	5,73 gr.%	1,6598 gr.	19,9 cc.	19,58 cc.	0,002070 gr.	0,124 gr.%

Diciembre de 1953

Peso muestra	Humedad res.	Peso seco	$S_2O_3Na_2$ 0,005 N f: 0,984	$S_2O_3Na_2$ 0,005 N	I_2 en la muestra	$I_2\%$
1,805 gr.	3,98 gr.%	1,7332 gr.	27,5 cc.	26,98 cc.	0,002868 gr.	0,164 gr.%
1,7942 gr.	3,98 gr.%	1,7227 gr.	25,45 cc.	25,04 cc.	0,00264 gr.	0,153 gr.%
1,855 gr.	3,98 gr.%	1,7822 gr.	27,2 cc.	26,76 cc.	0,002830 gr.	0,158 gr.%

Enero de 1954

Peso muestra	Humedad res.	Peso seco	$S_2O_3Na_2$ 0,005N f:0,947	$S_2O_3Na_2$ 0,005N	I_2 en la muestra	$I_2\%$
1,520 gr.	3,79 gr.%	1,424 gr.	20,7 cc.	19,60 c.c.	0,002073 gr.	0,141 gr.%
1,632 gr.	3,79 gr.%	1,5702 gr.	22,6 cc.	21,22 cc.	0,002244 gr.	0,142 gr.%
1,6746 gr.	3,79 gr.%	1,6112 gr.	23,5 cc.	22,25 cc.	0,0023549 gr.	0,146 gr.%

Febrero de 1954.-

Peso muestra	Humedad res.	Peso seco	$S_2O_3Na_2$ 0,005 N f: 0,984	$S_2O_3Na_2$ 0,005 N	I_2 en la muestra	$I_2\%$
1,7450 gr.	2,65 gr.%	1,6988 gr.	42,6 cc.	42,02 cc.	0,004444 gr.	0,260 gr.%
1,7446 gr.	2,65 gr.%	1,6984 gr.	41,1 cc.	40,44 cc.	0,0042774 gr.	0,251 gr.%
1,7346 gr.	2,65 gr.%	1,6836 gr.	41,4 cc.	40,74 cc.	0,0043039 gr.	0,254 gr.%

Marzo de 1954.

Peso muestra	Humedad res.	Peso seco	$S_2O_3Na_2$ 0,005 N f: 0,947	$S_2O_3Na_2$ 0,005 N	I_2 en la muestra	$I_2\%$
1,757 gr.	4,62 gr.%	1,6757 gr.	33,1 cc.	31,34 cc.	0,0033147 gr.	0,198 gr.%
1,7552 gr.	4,62 gr.%	1,6741 gr.	33,2 cc.	31,44 cc.	0,0033263 gr.	0,198 gr.%
1,7372 gr.	4,62 gr.%	1,6570 gr.	33 cc.	31,25 cc.	0,0033052 gr.	0,199 gr.%

Abril de 1954

Peso muestra	Humedad res.	Peso seco	$S_2O_3Na_2$ 0,005 N f: 0,937	$S_2O_3Na_2$ 0,005 N	I_2 en la muestra	$I_2\%$
1,4620 gr.	1,49 gr.%	1,4403 gr.	26,1 cc.	25,8 cc.	0,0027287 gr.	0,189 gr.%
1,4406 gr.	1,49 gr.%	1,4294 gr.	26,2 cc.	25,86 cc.	0,0027351 gr.	0,192 gr.%
1,502 gr.	1,49 gr.%	1,4797 gr.	27,1 cc.	26,74 cc.	0,0028282 gr.	0,191 gr.%

Mayo de 1954

Peso muestra	Humedad res.	Peso seco	$S_2O_3Na_2$ 0,005 N f:0,947	$S_2O_3Na_2$ 0,005 N	I_2 en la muestra	$I_2\%$
1,7688 gr.	10,35 gr.%	1,5858 gr.	61,1 cc.	57,86 cc.	0,0061179 gr.	0,385 gr.%
1,7334 gr.	10,35 gr.%	1,5540 gr.	61,3 cc.	58,05 cc.	0,006140 gr.	0,394 gr.%
1,7380 gr.	10,35 gr.%	1,5582 gr.	60,9 cc.	57,66 cc.	0,006098 gr.	0,391 gr.%

Junio de 1954

Peso	Humedad	Peso	$S_2O_3Na_2$ 0,005 N f:0,947	$S_2O_3Na_2$ 0,005 N	I_2 en la muestra	$I_2\%$
1,7130 gr.	8,04 gr.%	1,5753 gr.	79,5 cc	74,26 cc	0,007356 gr.	0,498 gr.%
1,7070 gr.	8,04 gr.%	1,5698 gr.	78,3 cc	74,17 cc	0,007844 gr.	0,500 gr.%
1,7414 gr.	8,04 gr.%	1,6015 gr.	79,9 cc.	75,66 cc.	0,008002 gr.	0,499 gr.%

Julio de 1954

Peso muestra	Humedad res.	Peso seco	$S_2O_3Na_2$ 0,005 N f:0,947	$S_2O_3Na_2$ 0,005 N	I_2 en la muestra	$I_2\%$
1,7546 gr.	6,31 gr.%	1,6439 gr.	69,5 cc.	65,81 cc.	0,006970 gr.	0,423 gr.%
1,7556 gr.	6,31 gr.%	1,6449 gr.	67,8 cc.	64,20 cc.	0,0067902 gr.	0,412 gr.%
1,7832 gr.	6,31 gr.%	1,6863 gr.	71 cc.	67,23 cc.	0,007110 gr.	0,420 gr.%

Agosto de 1954.-

Peso	Humedad	Peso	$S_2O_3Na_2$ 0,005 N f:0,947	$S_2O_3Na_2$ 0,005 N	I ₂ en la muestra	I ₂ %
1,7570 gr.	6,79 gr.%	1,6378 gr.	58,1 cc.	55,02 cc.	0,005819 gr.	0,355 gr.%
1,8060 gr.	6,79 gr.%	1,6834 gr.	57,9 cc.	54,83 cc.	0,005799 gr.	0,345 gr.%
1,7730 gr.	6,79 gr.%	1,6527 gr.	57,7 cc.	54,64 cc.	0,005778 gr.	0,349 gr.%

Capítulo 5º: Conclusiones

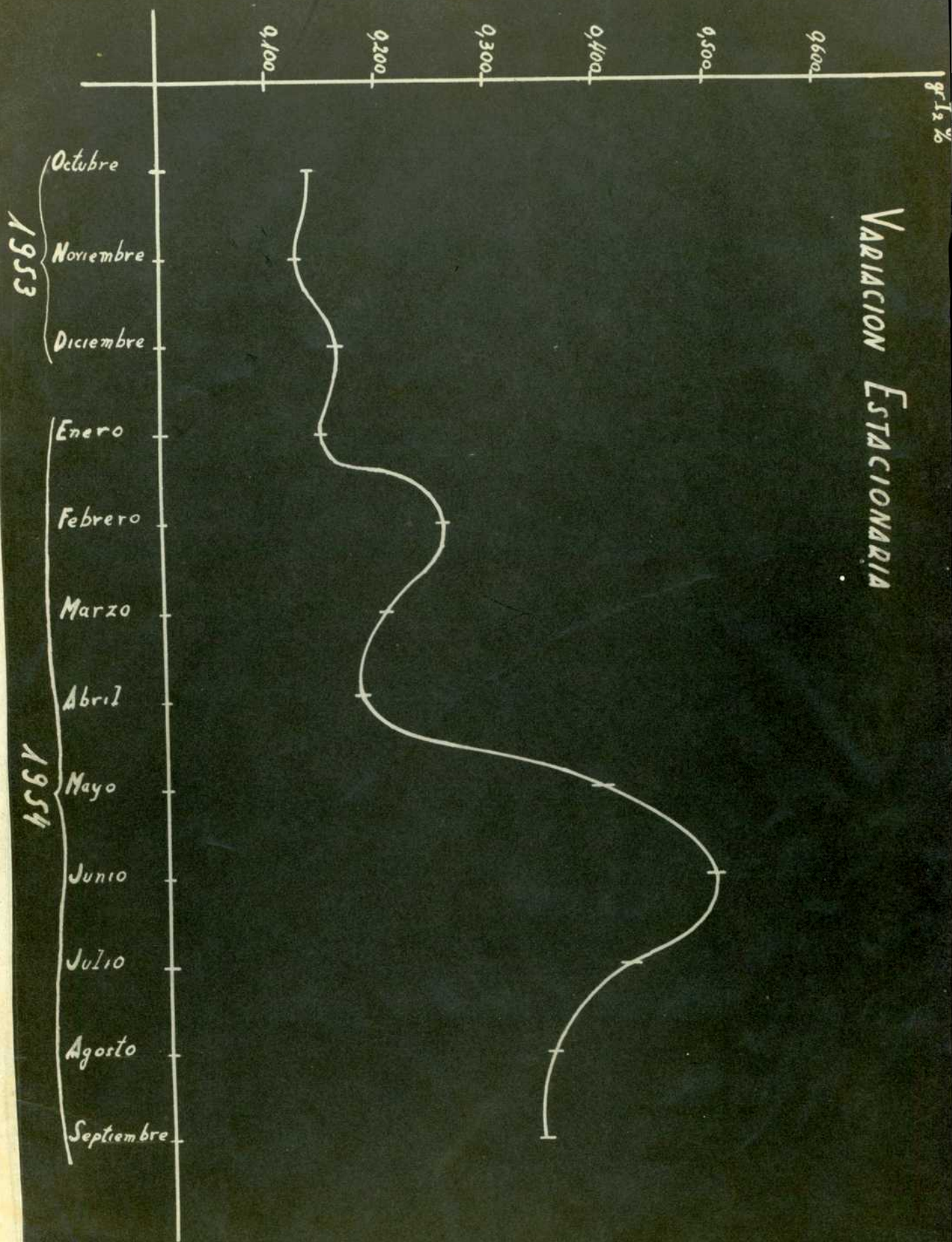
Los valores obtenidos en las determinaciones del contenido de iodo en el *Macrocystis Pyrifera*, coinciden con los de los trabajos consultados en la búsqueda bibliográfica, en cuanto se refiere a su variación estacionaria. Así Sauvageau (120) y (121) en dos trabajos distintos afirma que "ha empleado especies cosechadas en distintas épocas del año, en diversas hábitads y en diferentes estados de crecimiento, y que todos esos factores tiene un papel importantísimo en su composición química".- Lo mismo prueba Harald Kylin (81) quien ha realizado un estudio detenido del iodo contenido en 50 especies de algas suecas y sus variaciones estacionarias.- Vedrinskii (144) ha realizado el estudio del contenido en iodo de la *Laminaria*, y comprueba que las recogidas en otoño contiene cuatro veces más iodo que las cosechadas en varano.

Las presentes determinaciones sobre el *Macrocystis Pyrifera*, coinciden con las conclusiones de Vedrinskii sobre la *Laminaria*, pues el contenido de iodo en Junio y Julio, es aproximadamente cuatro veces mayor que dicho contenido en los meses de Noviembre, Diciembre y Enero.- Así en Junio tenemos un contenido de iodo de 0,499 gr.‰ y en Julio de 0,418 gr.‰, en contraposición con los meses de Noviembre 0,123 gr.‰ , Diciembre 0,158 gr.‰ y Enero 0,143 gr.‰.-

En los demás meses obtuvimos datos intermedios, según lo indica el siguiente cuadro:

Mes	1º determ.	2º determ.	3º determ.	Promedio
Enero 1954	0,141 gr.%	0,142 gr.%	0,146 gr.%	0,143 gr.%
Febrero 1954	0,260 gr.%	0,251 gr.%	0,254 gr.%	0,255 gr.%
Marzo 1954	0,198 gr.%	0,198 gr.%	0,199 gr.%	0,198 gr.%
Abril 1954	0,189 gr.%	0,192 gr.%	0,191 gr.%	0,191 gr.%
Mayo 1954	0,385 gr.%	0,394 gr.%	0,391 gr.%	0,390 gr.%
Junio 1954	0,498 gr.%	0,500 gr.%	0,499 gr.%	0,499 gr.%
Julio 1954	0,423 gr.%	0,412 gr.%	0,420 gr.%	0,418 gr.%
Agosto 1954	0,355 gr.%	0,345 gr.%	0,349 gr.%	0,349 gr.%
Setiembre 1954	0,344 gr.%	0,343 gr.%	0,340 gr.%	0,342 gr.%
Octubre 1954	0,138 gr.%. 0,135 gr.%. 0,137 gr.%	0,134 gr.%. 0,134 gr.%. 0,136 gr.%	0,140 gr.%. 0,140 gr.%. 0,140 gr.%	0,137 gr.%
Noviembre 1954	0,127 gr.%	0,118 gr.%	0,124 gr.%	0,123 gr.%
Diciembre 1954	0,164 gr.%	0,153 gr.%	0,158 gr.%	0,158 gr.%

VARIACION ESTACIONARIA



BIBLIOGRAFIA

- 1 Aldridge : (C/O V.J. Alberici State Lab. Dublin)
Analyst. 70 - 474 (1945)
- 2 Averkiew N.D.: Farm. Zhur - 176-9 (1928)
- 3 Averkiew N.D.: Zhur. Prikladnoir Khrin - 3-589-604
- 4 Bazgesgaard H. Rasmusseir y Bierreso G
Dansk - Edis- Farm - 15 - 121-58 (1941)
- 5 Bierresó G - Fette u. scifen 48- 406 - 9 (1941)
- 6 Boberg E y Testrup M.
P.U.S. 1.177-375- Marzo 28 (1916)
- 7 Bohn - J.Biol Chem 28 - 375 - (1917)
- 8 Borrel F. y Borel J.
P.F. 715.414 - agosto 20 (1930)
- 9 Borrel F. y Borrel J. - P.F. 716.323 - Sep 8 (1930)
- 10 Brasch B.M. - Univ.de Chile -Fac. de Química y Farmacia-Tesis Química
3- 51- 54 (1951)
- 11 Bredenberg J.A.W. y Cron. E.G.
P.M.S. 1.305.058 (Mato 27 (1919)
- 12 Cameron F.K. J.Ind.Ang.Chem 4 - 690-
- 13 Cameron y Moore P.M.S. 1.051.984 (Febrero 4 (1913)
- 14 Cardeilhas L . P.F. 761.369 - Marzo 17 - (1934)
- 15 Cholmoky L.V. Pherm, Zentralhalle - 65 457-9-(1924)
- 16 Cmelik S. Acta Adriatica (Split,Yugoeslavia) Tomo 3- Nº 6, pág.149 (1948)
- 17 Dalta R.L. P.Brit. 108.918 -Setiembre 12 -(1916)
- 18 Darro J y Schmittm. P.F. 52625 - junio 17 - (1943)
- 19 Dangeard P. Compt. rend. 186 - 892-4 (1928)
- 20 Dangeard P. Compt. rend. 186 - 1371-3 (1928)
- 21 Dangeard P. Botaniste XX - 69-115- (1928)
- 22 Dangeard P. Bull Soc. Bot,France 75 - 980-6 (1928)
- 23 Dangeard P. Comp.rend. 187 - 1156-8 (1928)
- 24 Dangeard P. Comp.rend. 187 - 899-901 (1928)
- 25 Dangeard P. Bull.soc. . botan.France 75- 509-19 (1928)

- 26 Dangeard P. Botaniste 21 129-266 (1929)
- 27 Dangeard P. Comp. rend. 189 862-4 (1929)
- 28 Dangeard P. Comp. rend. 190 131-3 (1930)
- 29 Dangeard P. Bonaniste 21 33-73 (1930)
- 30 Dangeard P. Comp. rend -191 337-9 (1930)
- 31 Dangeard P. C.R.Acad. Scien- Paris- 337-9 (1930)
- 32 Dangeard P. Botaniste 23 196-276 (1931)
- 33 Dangeard P. Comp. rend. 192 - 500-1- (1931)
- 34 Dangeard P. Comp. rend. soc. biol. -113- 1203-5 (1933)
- 35 Dangeard P. Enciclopedia Biologica - tomo XI
Traité d'agologie.
- 36 Deveillers Bull- officiel direction recherches sci, incl. inventions-
34 486-508 (agosto 1922)
- 37 Dillon E. Univ. Coll Galway Miture 123 161-2 (1929)
- 38 Dillon E- Flood D.E., Barry V.C. O' Muincacain P.
P. Brit 508.715- julio 5 (1939)
- 39 Dixit S.C. J. Indian Chem, Soc. 7 -959 (1930)
- 40 Doherty W Chem Eng. Mining. Rev. (Australia) 11 53 (1918)
- 41 Elik y Harte Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9 502 (1937)
- 42 Elin V y Criker E. Khim. Farm. Prom. 283-4 (1933)
- 43 Elin V y Gragerosa P. Khim - Fam. Prom, 330-1- (1932)
- 44 Eschle Zeits der physiol. Chemie. 23 30-37 (1897)
- 45 Forbes E.B. y Beezle F.M. J. Med. Rev. 34 445-58 (1916)
- 46 Freundler P, Y Ménager, J. Laurent y J. Lelièvre- Bull soc. chim. 37
1466-82 (1925)
- 47 Freundler, Ménager y Laurent Comp. rend. 173 931-2 (1921)
- 48 Freundler P. C.R. Acad. Scien 178 -515-7 (1924)
- 49 Freundler P. Bull- Soc. Chim. Bid 10 - 1123 (1928)
- 50 Gautier A. C.R. Acad. Scien. Paris. 128 - 1069-75- (1899)
- 51 Geiter C.W. Am. J. Pharm. 98 352-5 (1926)
- 52 Gloake V.C.A. y Herter J.R.
P. Brif 450.210 Julio 13 - (1936)
- 53 Godfry, Parquer y Quaskinbush Anal. Chem 23 1850-3 (1951)

- 54 Gloess M.P.P. P.Brif. 15.159 - julio 1º (1913)
- 55 Gloess M.P.P., Carrasse L. y Darrass E P.U.S. 1.103. 283 (1914)
- 56 Gloess Paul - P.U.S. 1.710.235 Abril 23 (1929)
- 57 Gloess M.P.P. -P.F. 978.099 Abril 9 (1951)
- 58 Grew E.S. Ing.Chien 28 N° 163 - 23-5 (1946)
- 59 Grimm M.R. Pacific Scia. 6 318-23 (1952)
- 60 Hageman R.H. Mac Hargue J.S. y Hodghiss W.S. J.Assoc. official Agr. Chem
25 552- 5 (1942)
- 61 Hamilton J.Am. Chem.Soc. 58 1592 (1936)
- 62 Hargreaves J.H. y Davez G.K.
P.Brit. 234 -Enero 5 (1914)
- 63 Havey - Anahst 59 479 - (1934)
- 64 Hendrich J. J.Board - Agr. 22 1095-1107 (1916)
- 65 Herlinger J. Rec.trav.chim 43 181-6 (1924)
- 66 Hollard A. Rec.gen. sci. 37 674-9 (1926)
- 67 Hunter Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 7 - 10 (1910)
- 68 Harvis N.D. Univ. of. Wash. Publi. in Fisheries I - 239-50 (1928)
- 69 Kay H.D. Nature - 123 - 317 (1929)
- 70 Keller R.y Smith. L. Anal. Chem. 24 796-9 (1952)
- 71 Kendall J.Biol- Chem. 19 251 (1914)
- 72 Kolm K. y Kolm M. Intit. Res. Industri+Raw-Mat., Jerusalem- Buff.
nº 1 - (1942)
- 73 Knapheide y Lamb
J.Am.Chem.Soc. 58 2121 (1928)
- 74 Knudsen H.- Chem - Eng. 17 119-22 (1913)
- 75 Kolo Constantin y Amitiesen Contanta
Arch Pharm. 20 280-317 (1942)
- 76 Konvareck y j - Chem. histy. 23 5-7- (1929)
- 77 Kowarowski A.S., Tynlpire A.F. y Fisher H.B. Ukvain-Khem-Zhu5- 8
Wess-Ecil- 151-4- (1934)
- 78 Kon F.C. y Tang P.S.
Chinesed J.Physiol- 10 377-8 (1936)
- 79 Koreutsvit A.A. R. Rusa, 56.165 Dic.3 (1939)
- 80 Krauss J.Biol-Chem. 22 151 (1915)
- 81 Kylin-Harold Z-Physiol-Chem 186 50-84 (1929)

- 82 Lapique L. Bull officiel direction recherches sci, ind. inventions
Nº 31 284-6 (marzo 1922)
- 83 Lelièvre Mlles. J. Minager V.
Comp. rend. 178 - 1315-6- (1924)
- 84 LeGloakec V.C.E. y Herter J.R.
P.U.S. 2.333.787 marzo 4 (1941)
- 85 Lenz W. Litzb. Kzl. prence Akal - 1028-33 (1916)
- 86 Lipskii V.J. Comp.rend. Acad. sci-(U.R.S.S.) A nº 3 60-4 (1932)
- 87 Lew - Ber 23 - 289 (1890)
- 88 Lunde y Closs - Nature 124 578 (1929)
- 89 Lunde G. y Closs K. -Biochein Z- 219- 193.217- (1930)
- 90 Mc. Clenden- Remington y Am-Chem- Soc. 50-1093 (1928)
- 91 Mc. Cullagh. y Biol-Cheim 107 - 35 (1934)
- 92 Mc. Dermott - J. Am-Chem - Soc. 6 32 336 (1912)
- 93 Mc Hargere, Yung y Calffee
Winton y Winton 330
- 94 Mac Kean J.B. Analyst 61 11-13 (1936)
- 95 Mangenot- Bull- hist- appl. physiol- fath 4 52-70 (1927)
- 96 Mangenot- Comp.Rent. 186 93-5 (1928)
- 97 Mangenot- Bull-Soc. botan France 75-519-38 (1928)
- 98 Mavasimbaum M. y Pal . S.N.
J.Indian Chem Soc. 16 161 - (1939)
- 99 Mavavosi Gribasi y Ryotaro Sahava
J.Chem Soc. y Japan 61 513-17 (1940)
- 100 Masuda y Mishida J Pharm- Soc. Japon - 54- 497-508 (1934)
- 101 Masuda y Mishida J.Pharm- Soc. Japon 54- 243-5- (1934)
- 102 Masuda Etpuo Proc.Imp.Acad (Eokyo) 9 599-601 (1933)
- 103 Morxtel Edward B -atalysis - p- 201
- 104 N.N. - P.Danasa 23,783 Noviem. 20 - 1918
- 105 N.N. - Comp. Renal. 173 1116-8 (1921)
- 106 Okuda J y Eto.E J.Coll Agric.Eokyo -34153 (1916)
- 107 Opotzku V. y Feskes H.B. Akrain- Khem - Zhus 8 - Wustesh 212-25(1934)
- 108 Parga Pondal G. El eco Franciscano 730- (1927)
- 109 Pentegor, Myankovskii y Ploksin Babé allgen physikal tesch chem.
Staal Univ. Ostens. 121-5 (1927)
- 110 Poponici y Angelescu Inst.Nacional Investi.C.Nat."B.Rivadavia" Nº 8-
pág.563.-

- 28
- 111) Quimicy Woodard H Int. Eng. Chem Am Ed. 6 -331 (1934)
 - 112 Read B.T. y Gom G.K. Chinese J.Physiol 1 99-128 (1927)
 - 113 Remington Roe T. S.Cas. Med. Coll Science 68 590 (1928)
 - 114 Remington, Von Kolnitz, Rufe y Calp.
J. Am.Chem. Soc. 51 394 (1929) 52 980 (1930) y 53 1245(1931)
 - 115 Renra, F.K. Evans. II. Memdeley Congr. Theoret. Appied.Chem.2 (1932)
 - 116 Recick E. Bulf- Lab. Marit. Dinard. 30 (1948)
 - 117 Sadusk y Ball- Ind. Eng.Chem. Anat. Ed. 9 502 (1937)
 - 118 Sanie Charles: Comp.Rend 231 878-6 (1950)
 - 119 Sanie C. Comp.Rend. 232 2040 (1951)
 - 120 Sauvagean C. Rer. gen. sci. 29 -541-51 (1918)
 - 121 Sauvageau C. - Rev.bot. app. agr.col 6 - 169-70 (1926)
 - 122 Schmidt, Hebbel y Brasch- Univ. S.de Chile - 96-46-9 (1953)
 - 123 Schwaibold - Z. Qual - Chem. 78 161 (1929)
 - 124 Siedler P. Ber- Pharm Ges. 22 - 9-24 (1912)
 - 125 Krozmkova U.S. Trudy Arkangel' skogo Vokrolesgo Nauch - Gisledovatel
Gust Vodarosli Belogo - Monza (1938)
 - 126 Spindler H. Bull lab. maritime - Dinamarca 28 1-12 (1906)
 - 127 Sterkers E. Rev.Chim. ind. 25 177-88 (1914)
 - 128 Suneson Smerte- Z. Physiol. Chem. 213 - 270- 2 (1932)
 - 129 Suzuki N. Bull Fac. Fesheries Hokkaido Univ. 3 68-72 (1952)
 - 130 Tang P.S. y Chang C.S. (Chinese J. Physiol 9 369-74 (1935)
 - 131 Tang Per. Surg y Whang Pao Chin - Chinese y Physiol 9 23590 (1935)
 - 132 Tarugi M. Azazz. China Ital 48, 1, 1-16
 - 133 Taylor- Kistekowsky y Perry- J.Phys. Chem. 34 748-52 (1930)
 - 134 Taylor H.S. y Burns R.M. J.Am.Chem.Soc. 43 - 1273 (1921)
 - 135 Ter Meulen J.H. y Heslinge J. Trav. China 42 1093 - 6- (1923)
 - 136 Thomae E. Angew Chem. 50 252- 2 (1937)
 - 137 Torvyn G. Serence Repts. Echoku Imp. Univ. 4 th Sonies. 8 -107 (1933)
 - 138 Treadwell F.P. Tratado de Q. Analítica.-
 - 139 Tseng C.K. Econ. Botang. 1 69-97 (1947)
 - 140 Tressler y Lemon Marine products of commerce - pag. 47-
 - 141 Trofimov Planta (abst. E.Z. noss. Biol) 23 56-70 (1934)
 - 142 Truman Pharm. Central 48 505- 9 (1907)

- 43 van Etalie L. y van der Zande J. Pharm Weekblad 53 705-8 (1916)
- 44 Vedrinskii- Chem , Sentr. II 523 (1939)
- 45 Viel Enrilien P.F. 790-396 Nov 20 (1935)
- 46 Vencent V. P.U.S. 1.249.863 Diciembre 11 (1916)
- 47 Vitoria. P.E. Matálises química p.305
- 48 Von Felleberg - Mitt Lebensin H.y g 14- 161 240 (1923)
- 49 Von Felleberg - Winton y Winton - pág. 327
- 50 Von Felleberg - Brockem Z. 152 116-27 (1924)
- 51 Von Kolintz y Remington - Ind. Eng. Chem Anal. Ed. 299 (1932) y 5 -38
(1933) 0
- 52 Wehall M. Sversk Kem Eidskrift 29-79-82 (1917)
- 53 White J.C. J.Prog. Rog. N.S.W. 41- 95- (1907)
- 54 Winkler - Pharm Zentralhalle 65 54 (1923)
- 55 Winterstein - Winton y Winton - pág. 327.-

A. Fatauro

Armed. Fatauro