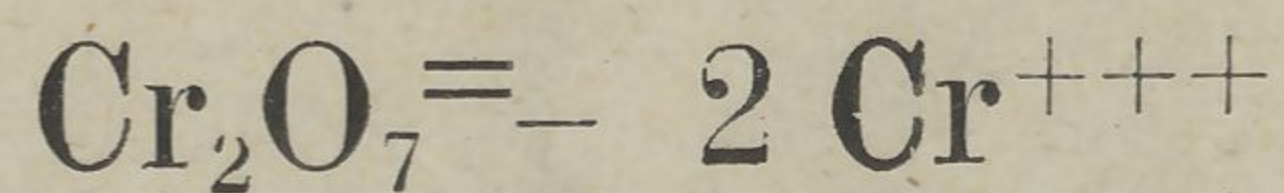
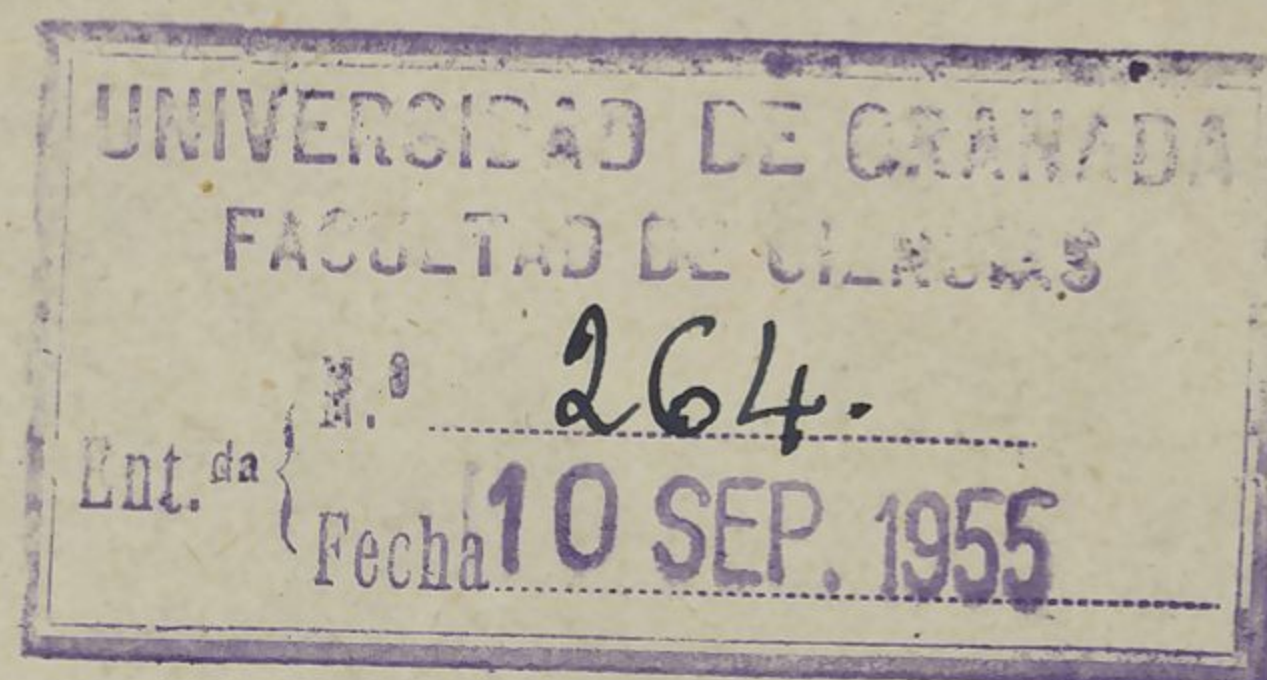


APLICACIONES ANALÍTICAS
ESPECTROFOTOMÉTRICAS DEL SISTEMA



por

MANUEL LACHICA GARRIDO



Trabajo presentado para aspirar al grado de DOCTOR EN CIENCIAS, SECCIÓN DE QUÍMICAS, realizado bajo la dirección del Catedrático de QUÍMICA ANALÍTICA de la Facultad de Ciencias, SECCIÓN DE QUÍMICAS, de la UNIVERSIDAD DE GRANADA, D. FERMÍN CAPITÁN GARCÍA

Granada - Septiembre de 1955

R. 14978

MI GRATITUD AL CATEDRÁTICO DE QUÍMICA ANALÍTICA DE LA UNIVERSIDAD DE GRANADA DR. D. FERMIN CAPITÁN GARCÍA, BAJO CUYA DIRECCIÓN SE REALIZÓ ESTE TRABAJO, POR SUS CONSTANTES CONSEJOS Y ALIENTOS EN EL TRANSCURSO DE LA EJECUCIÓN DEL MISMO.

MI AGRADECIMIENTO, ASÍ MISMO, AL INSTITUTO DE EDAFOLOGÍA POR LA AYUDA PRESTADA.

Trabajo presentado para
obtener el grado de DOCTOR
EN CIENCIAS, Sección
de Química,
por el Sr. D. [Nombre]
Licenciado en
Ciencias, Sección de Quí-
mica.

Hasta el presente esta modificación ha sido poco utilizada a pesar de que su uso reporta las dos ventajas fundamentales inherentes a toda determinación espectrofotométrica, es decir rapidez y economía.

Después de haber encontrado nuevas aplicaciones a esta técnica espectrofotométrica podría ser de utilidad, especialmente en

En todos los tratados de Química Analítica Cuantitativa se dedica una parte especial de las volumetrías -la Dicromatometría- al estudio de las determinaciones en las que interviene el dicromato potásico como agente reactivo.

Sus aplicaciones si bien no muy numerosas se caracterizan por el excelente resultado a que conducen especialmente en la determinación del hierro ferroso -y por tanto en la de las numerosas sustancias que lo oxidan- utilizando difenil -amina u otros indicadores red-ox.

La medida de la cantidad de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ utilizado se realiza en estas determinaciones volumétricas por vía directa o indirecta, es decir o midiendo el volumen de disolución gastado en la valoración utilizando un indicador para poner de manifiesto el punto final de la misma o agregando a la disolución un exceso de la disolución reactivo, midiendo a continuación este exceso por uso de disoluciones de diversos agentes reductores.

Existe una posibilidad de modificar las técnicas dicromatométricas consistente en la aplicación de la espectrofotometría a la determinación del exceso de dicromato utilizado o a la medida de la $[\text{Cr}^{+++}]$ que aparece a consecuencia de la re-

ducción.

Hasta el presente esta modificación ha sido poco utilizada a pesar de que su uso reporta las dos ventajas fundamentales inherentes a toda determinación espectrofotométrica, es decir rapidez y economía.

Creiendo que el encontrar nuevas aplicaciones a esta técnica dicromatométrica pudiera ser de utilidad, emprendimos el estudio que concluido nos ha suministrado los datos constituyentes de la presente Memoria.

PARTES DE QUE CONSTA

1- Estudio de los factores que afectan a la determinación espectrofotométrica del Cr^{+++} . Se subdivide en los siguientes apartados:

- 1- Antecedentes bibliográficos.
- 2- Estudio de la curva espectral del sulfato crómico.
- 3- Efecto sobre la misma de la presencia de ácido sulfúrico.
- 4- Idem idem de la presencia de ácido fosfórico.
- 5- Idem idem de la presencia conjunta de los ácidos sulfúrico y fosfórico.
- 6- Influencia de la temperatura.
- 7- Estabilidad de las disoluciones de sulfato crómico.
- 8- Influencia de la concentración de ácido sulfúrico sobre la estabilidad.
- 9- Límites de cumplimiento de la Ley de Beer.
- 10- Interferencias.
- 11- Influencia de la concentración de dicromato potásico.

OBJETO DE LA TESIS

Estudiar el sistema $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}-2\text{Cr}^{+++}$ bajo el punto de vista de su aplicación espectrofotométrica a la determinación de diversas sustancias reductoras.

PARTES DE QUE CONSTA

A- Estudio de los factores que afectan a la determinación espectrofotométrica del Cr^{+++} . Se subdivide en los siguientes apartados:

- 1- Antecedentes bibliográficos.
- 2- Estudio de la curva espectral del sulfato crómico.
- 3- Efecto sobre la misma de la presencia de ácido sulfúrico.
- 4- Idem idem de la presencia de ácido fosfórico.
- 5- Idem idem de la presencia conjunta de los ácidos sulfúrico y fosfórico.
- 6- Influencia de la temperatura.
- 7- Estabilidad de las disoluciones de sulfato crómico.
- 8- Influencia de la concentración de ácido sulfúrico sobre la estabilidad.
- 9- Límites de cumplimiento de la Ley de Beer.
- 10- Interferencias.
- 11- Influencia de la concentración de dicromato potásico.

12- Error y precisión del método.

B- Determinación del contenido en materia orgánica de los suelos de la Vega de Granada. Comprende:

1- Antecedentes bibliográficos.

2- Determinación del Carbono total y determinación de Carbonatos.

3- Determinación espectrofotométrica del Carbono Orgánico.

C- Determinación espectrofotométrica de Agua Oxigenada. Integran esta parte los siguientes temas:

I- Antecedentes bibliográficos.

II- Estudio de los factores que afectan a la determinación:

1- Orden de adición de los reactivos.

2- Influencia de la concentración de ácido sulfúrico.

3- Estabilidad de las disoluciones.

4- Límites entre los que se cumple la Ley de Beer.

III- Error del Método.

IV- Precisión del Método.

D- Determinación espectrofotométrica de Perboratos. Comprende:

I- Antecedentes bibliográficos.

II- Estudio de los factores que afectan a la determinación:

1- Influencia de la presencia de Borato Sódico sobre la curva espectral del sulfato crómico.

2- Orden de adición de los reactivos.

3- Influencia de la concentración de ácido sulfúrico.

4- Estabilidad de las disoluciones.

5- Límites entre los que se cumple la Ley de Beer.

III- Error del Método.

IV- Precisión del Método.

E- Determinación espectrofotométrica de Hidracina. La integran:

I- Antecedentes bibliográficos.

II- Estudio de los factores que afectan a la determinación:

1- Orden de adición de los reactivos.

2- Influencia de la concentración de ácido sulfúrico.

3- Estabilidad de las disoluciones.

4- Límites entre los que se cumple la Ley de Beer.

III- Error del Método.

IV- Precisión del Método.

A- ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE AFECTAN A LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DEL Cr^{+++} .

1- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

Se ha hecho uso por varios investigadores de la técnica espectrofotométrica para la determinación cuantitativa del ión Cr^{+++} , ya que presenta la enorme ventaja de no tener que hacer uso de reactivo alguno, pues basta su propia coloración.

Realizan estudios espectrofotométricos sobre disoluciones de $(\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2$: Serfass y Theis (1) los cuales observan el efecto que tiene lugar sobre la curva espectral del mismo por adición de cantidades crecientes de SO_4H_2 . Marks (2) realiza un trabajo, desde el punto de vista analítico, de los isómeros verde y violeta del citado compuesto. Ringer (3) hace un estudio de la curva de absorción del $(\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Existen aplicaciones de índole diversa. Así, determinan la $[\text{Cr}^{+++}]$ en baños electrolíticos: Styles (4) y Bayley (5), los cuales efectúan la determinación incluso en presencia de otros elementos coloreados, tal como es el Fe^{+++} . Ejecuta la misma aplicación M. Jean (6) y (7).

Determinan el cromo en aceros: Vredenburg y Sackter (8) y Kahn y Moyer (9).

English y Wollerman (10) aplican esta técnica colorimétri-

ca a la determinación de glicerol. Por último, Rehberg y Schlossmacher (11) deducen, por este camino que el color del ágata verde es debido al cromo.

2- ESTUDIO DE LA CURVA ESPECTRAL DEL SULFATO CROMICO.

Tratando Marks (2) de determinar las condiciones para la determinación de los isómeros verde y violeta de esta sal en sus mezclas, operando con el espectrofotómetro Cenco-Sheard y en las condiciones que en su trabajo especifica, halla para el isómero violeta una curva de absorción con tres máximos si tuados a 448 ± 2 , 519 ± 4 y 738 ± 5 fresnels (665 , 578 y $406 \text{ m}\mu$) y para el isómero verde otra curva con máximos que localiza a 438 ± 2 , 508 ± 4 y 705 ± 5 fresnels (que corresponden a 685 , 590 y $425 \text{ m}\mu$ respectivamente), siendo los máximos situados a 448 y 438 fresnels, en realidad, simples puntos de inflexión. Indica así mismo en su trabajo que este tercer máximo no aparece cuando se opera con mezclas de ambos isómeros y señala además que hay evidencia de un ligero punto de inflexión para el isómero verde situado a 520 fresnels ($577 \text{ m}\mu$).

Dado que nosotros en las condiciones que impone nuestro objetivo habríamos de operar con soluciones en las que coexisten los dos isómeros, creímos conveniente iniciar nuestro trabajo tratando de establecer la curva espectral correspondiente a la disolución acuosa de sulfato crómico.

Realizadas las adecuadas experiencias, las condiciones de las cuales se detallan en la Parte Experimental, hemos obtenido una curva espectral que coincide casi exactamente con la es

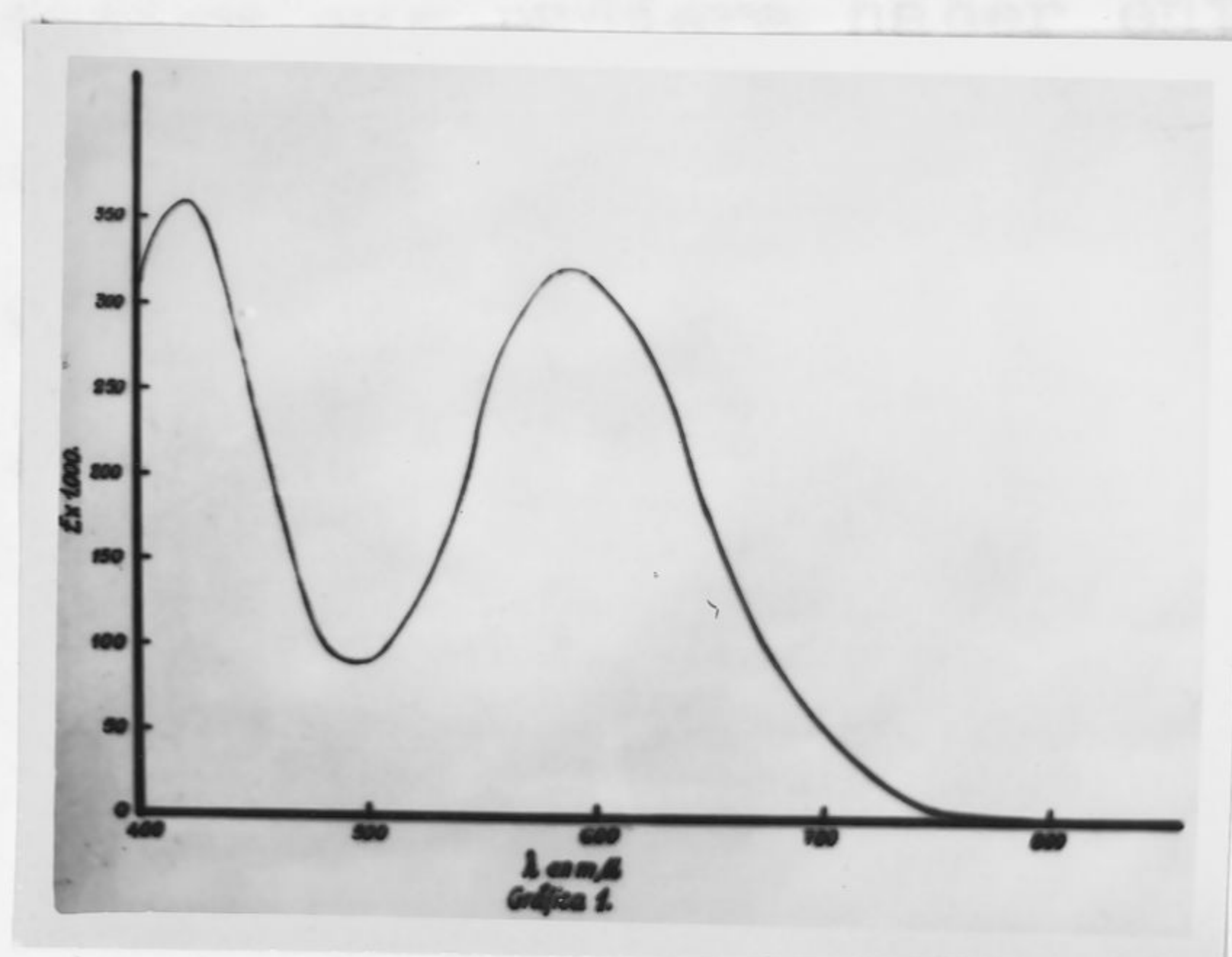
tablecida por Marks y en la que se observan máximos situados a 590 y 420 m μ , así como un mínimo a 495 m μ , sin que se aprecie efectivamente el máximo a 685 m μ ni el punto de inflexión a 577 m μ citados por el mencionado autor.

Los datos obtenidos se ordenan a continuación en la Tabla I

TABLA I

λ (m μ)	Ex1000	λ (m μ)	Ex1000	λ (m μ)	Ex1000	λ (m μ)	Ex1000
400	303	430	343	500	92	595	317
405	330	440	302	505	97	600	310
410	348	450	246	550	247	650	166
415	355	485	97	580	319	700	52
420	359	490	91	585	320	750	7
425	356	495	88	590	321	800	2

Datos que llevados a representación gráfica constituyen la siguiente Gráfica 1.



3- EFEECTO SOBRE LA MISMA DE LA PRESENCIA DE ACIDO SULFURICO.

Observan Serfass y Theis así como G.W.Marks en su excelente trabajo ya mencionado, que al incrementar la acidez sulfúrica de las disoluciones de sulfato crómico, tiene lugar un efecto batocrómico, es decir un desplazamiento de la posición de los máximos de las curvas espectrales hacia la región del rojo del espectro, desplazamiento que se manifiesta en forma muy acusada para altas concentraciones de ácido sulfúrico.

Ambos autores hacen notar además que el aumento en la $[SO_4H_2]$ ejerce un ligero efecto hipercrómico es decir un suave, aunque constante aumento en el valor de la extinción correspondiente al máximo de absorción, variación de la extinción que implica un cambio de la estructura cromofórica y que es atribuido por Serfass y Theis a un reemplazamiento por iones SO_4^- de las moléculas de agua coordinadas alrededor del átomo central de Cr, debiendo haber gran dificultad para conseguir un reemplazamiento total del agua coordinada ya que no se consigue estabilizar el valor de la extinción ni aún por adición de grandes cantidades de ácido sulfúrico.

Dado el interés que presenta para nosotros un claro conocimiento de este tema, en especial en lo concerniente a la dependencia cuantitativa que pudiera haber entre la $[SO_4H_2]$ presente en el medio y el valor de la extinción correspondiente al máximo de absorción, hemos realizado numerosas experiencias orientadas a determinar, por una parte, la dependencia entre la $[SO_4H_2]$ y la posición del máximo y, por otra, -más interesante acaso para nosotros- a poner de manifiesto su depen

dencia con el valor de la extinción.

a) Influencia de la $[SO_4H_2]$ sobre la posición del máximo de absorción.

Hemos estudiado ésta influencia únicamente sobre el máximo de absorción situado a $590 m\mu$. A ello nos ha inducido el hecho de que nuestro objetivo es, en definitiva, determinar la $[Cr^{+++}]$ contenida en una disolución en la que al mismo tiempo se halla presente una notable cantidad de $Cr_2O_7K_2$. Y está demostrado por Cardone y Compton (12), entre otros, que a $420 m\mu$ el dicromato absorbe luz en considerable extensión mientras que como más adelante, en el apartado correspondiente, veremos no lo hace a $590 m\mu$. De aquí que no hayamos considerado interesante para nosotros el estudio del efecto que la adición de ácido sulfúrico ejerce sobre el máximo situado a $420 m\mu$.

Operando en las condiciones que en la Parte Experimental se detalla, hemos obtenido los datos que, ordenados, constituyen la Tabla II, en la que se han destacado para mayor claridad, los valores correspondientes a las concentraciones sulfúricas 11, 12, 13, 14, 15 y 16 M. Estos datos representados gráficamente han dado origen a la Gráfica 2.

Del estudio de las mismas se deduce que, en efecto, tal como indican los autores anteriormente mencionados, al aumentar la concentración de ácido sulfúrico presente en el medio, se observa un efecto batocrómico, efecto que es tanto más acusado cuanto mayor es la $[SO_4H_2]$ utilizada.

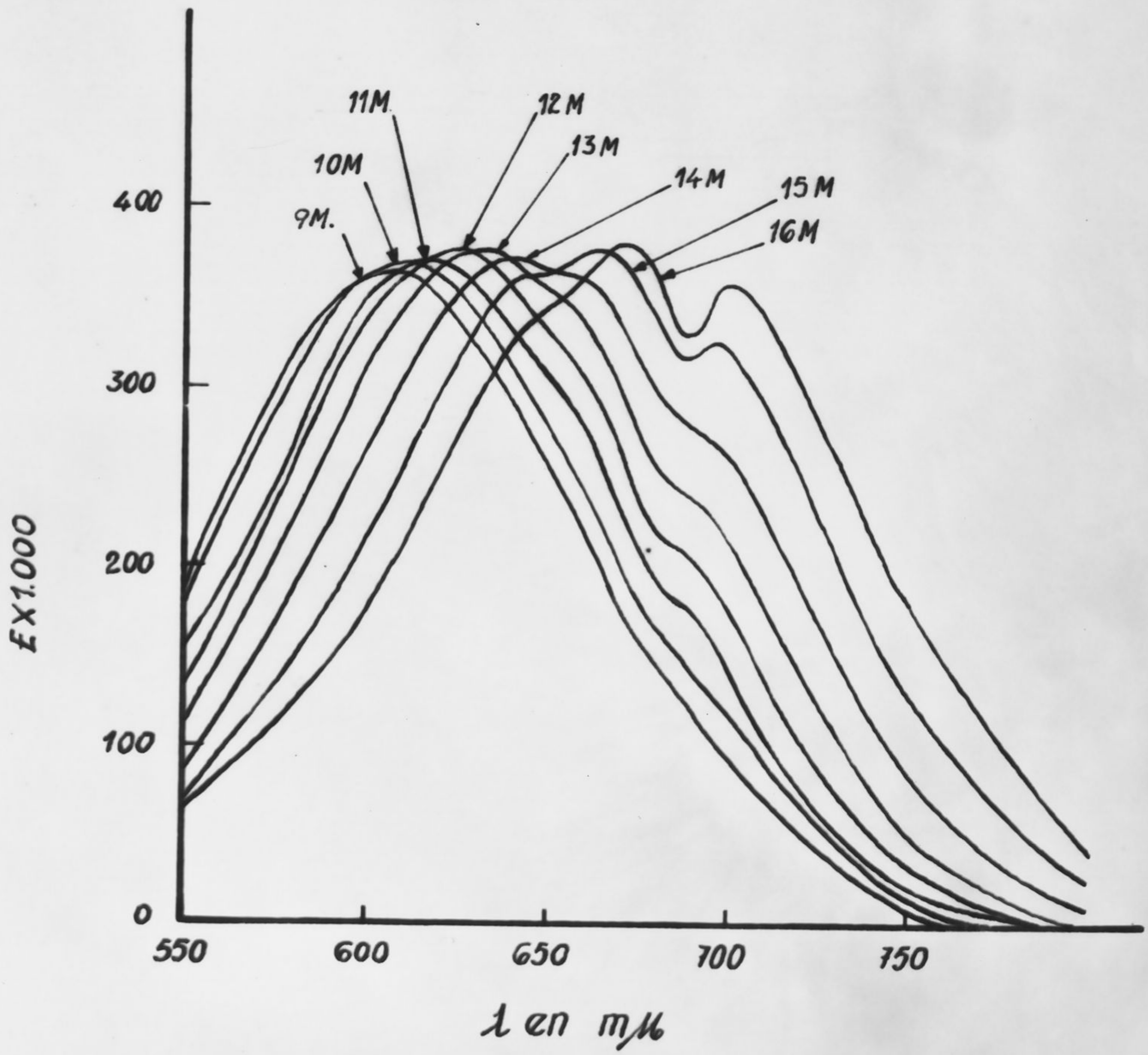
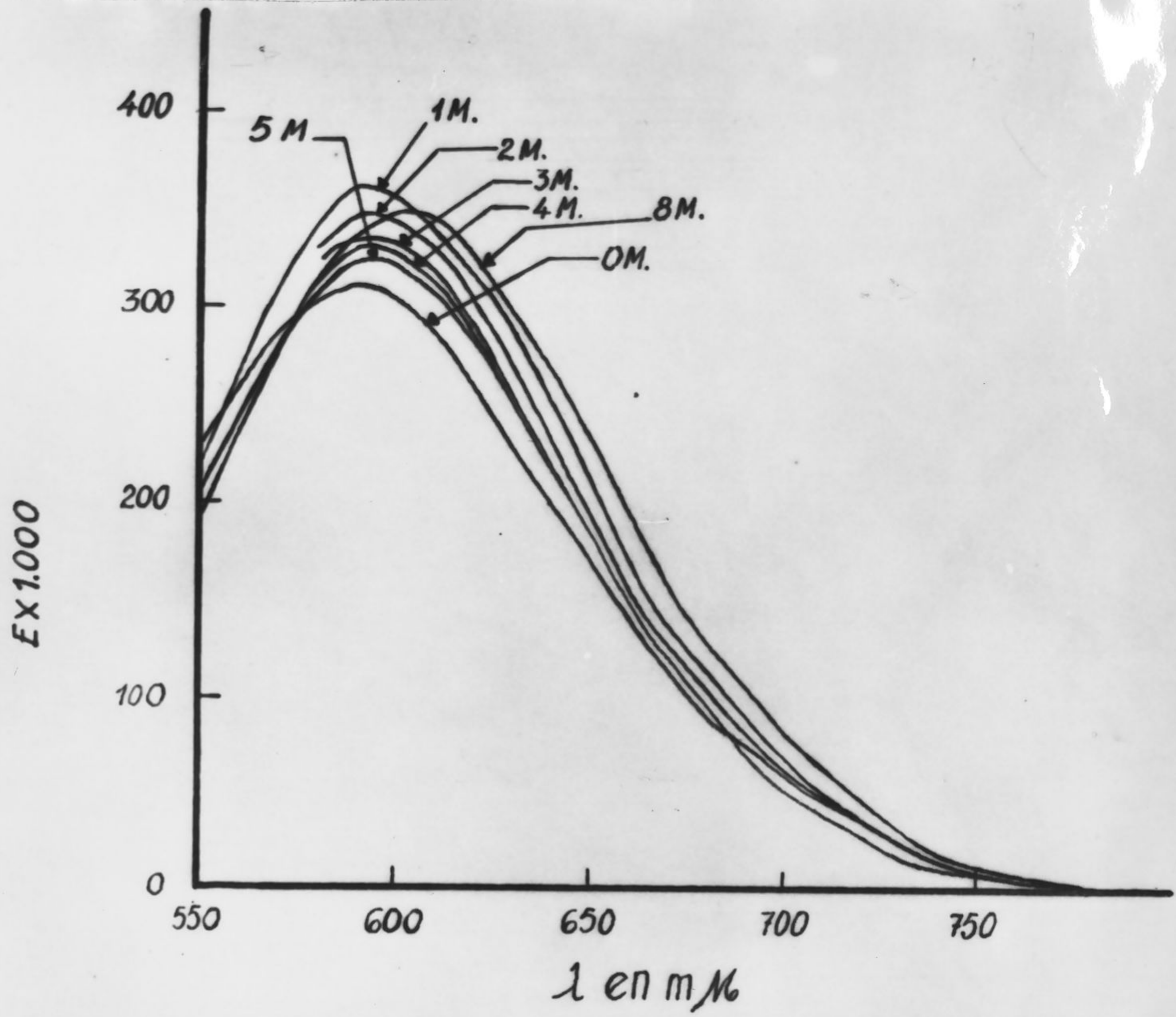
Es de señalar, además, que para muy altas concentraciones de ácido sulfúrico (11 M) se inicia la aparición en la curva

TABLA II (Continuación)

[SO ₄ H ₂] (mols/lit)	Valores de E (E x 1000) para distintas λ en m μ													
	400	450	500	550	600	610	615	620	625	630	635	640	645	650
11	198	318	88	153	349	364	368	367	362	355	343	328	-	303
12	173	336	100	132	336	359	368	372	373	369	362	352	339	329
13	143	352	119	108	308	341	353	363	370	373	372	364	357	352
14	104	349	143	83	263	303	-	338	-	361	368	368	364	362
15	78	344	184	67	211	254	-	296	-	331	348	357	362	363
16	64	326	216	62	169	208	-	249	-	289	309	326	337	343

TABLA II (Continuación)

[SO ₄ H ₂] (mols/lit)	Valores de E (E x 1000) para distintas λ en m μ														
	655	660	665	670	675	680	685	690	695	700	705	710	720	750	800
11	-	273	-	226	-	186	-	172	-	139	-	106	76	19	0
12	-	304	-	261	-	217	-	204	-	273	-	136	102	32	2
13	-	334	-	297	-	250	-	239	-	213	-	174	134	48	6
14	362	358	351	334	313	291	-	277	-	262	-	-	-	78	9
15	368	373	375	369	356	334	313	316	326	321	306	288	246	126	25
16	351	361	372	377	373	358	330	331	352	354	348	333	297	171	39



Gráfica 2.

espectral de un punto de inflexión al que corresponde una longitud de onda de, aproximadamente, 680 m μ , punto de inflexión que para mayores concentraciones de ácido sulfúrico se traduce en un máximo claramente perceptible ya para una [SO₄H₂] de 15 M y situado a una longitud de onda de unos 700 m μ .

Posiblemente la aparición de este máximo se halla relacionado, por una parte, con el punto de inflexión indicado por Marks para el isómero verde a 700 m μ , que no aparece cuando se hallan presentes a la vez ambos isómeros, y por otra con el hecho -facilmente perceptible por simple observación visual- de que a medida que se incrementa la adición de ácido sulfúrico a una disolución que contiene mezclas de los dos isómeros, se aumenta la proporción del isómero verde presente en aquella.

Más interesante bajo nuestro punto de vista de aplicación analítica son las siguientes consecuencias que con facilidad se deducen de la observación de la Tabla y Gráfica que anteceden:

1ª) La medida espectrofotométrica de la [Cr⁺⁺⁺] deberá realizarse a una longitud de onda de 590 m μ cuando la acidez del medio sea como máximo 6 M en SO₄H₂.

2ª) Que para una [SO₄H₂] comprendida entre 7 y 9 M por hallarse se el máximo de absorción a una longitud de onda de 600-605 m μ la medida espectrofotométrica será más exacta si se opera utilizando esta longitud de onda.

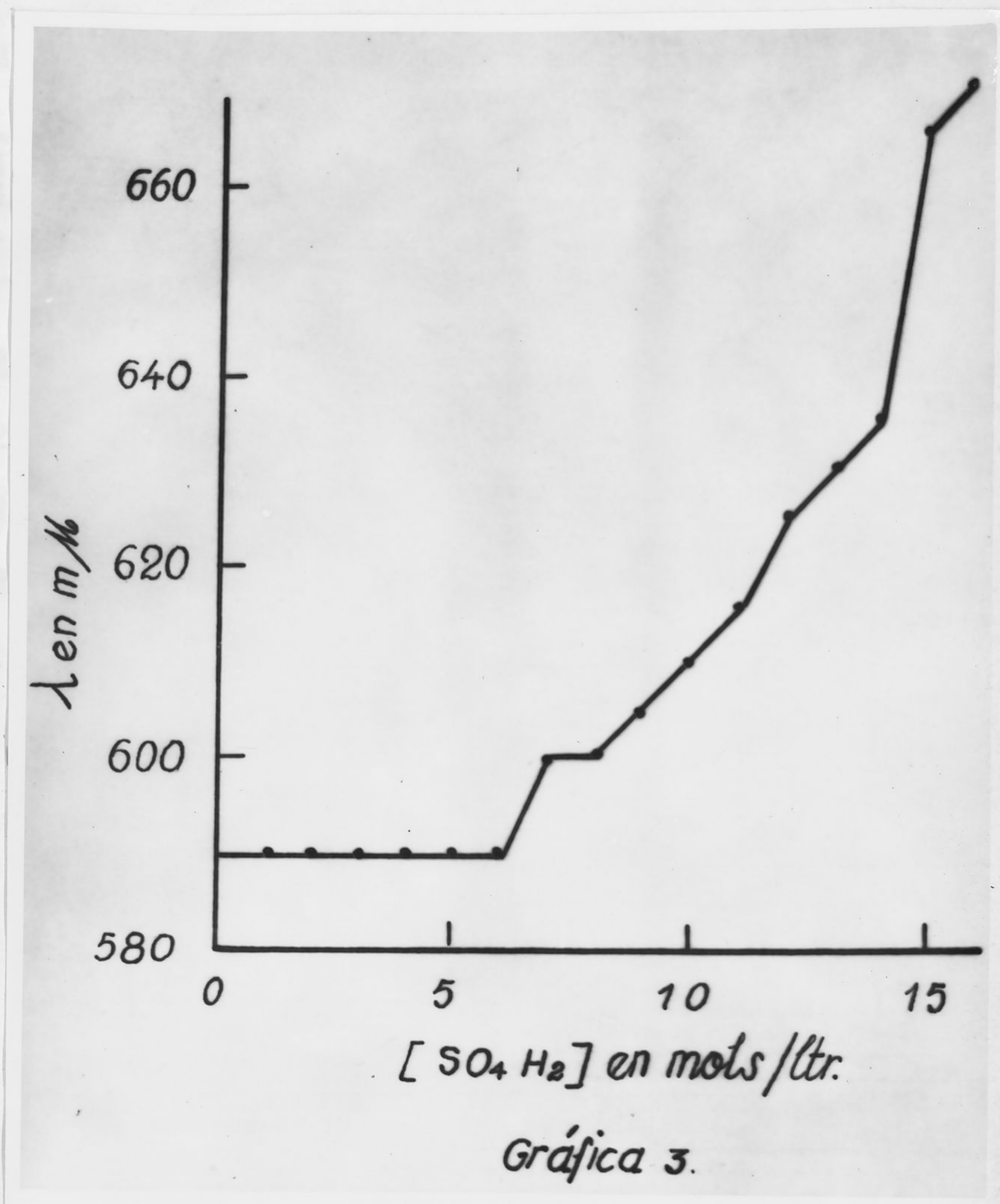
3ª) Que al incrementar la [SO₄H₂] del medio por encima de 10 M el valor de la $\lambda_{\text{máx.}}$ aumenta en forma continua siendo el valor de la relación :
$$\frac{\Delta \lambda_{\text{máx.}}}{\Delta [\text{SO}_4\text{H}_2]}$$
 tanto más elevado cuanto mayor es la concentración en ácido sulfúrico de la disolución.

Consecuencias más fácilmente deducibles de la observación de la Tabla III y Gráfica 3 en las que se da la variación de la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción en función de la $[SO_4H_2]$.

TABLA III

Valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ para distintas $[SO_4H_2]$					
$[SO_4H_2]$ mols/ltr.	λ (m μ)	$[SO_4H_2]$ mols/ltr	λ (m μ)	$[SO_4H_2]$ mols/ltr	λ (m μ)
0	590	6	590 - 595	12	625
1	590	7	600 - 605	13	630
2	590 - 595	8	600 - 605	14	635-640
3	590 - 595	9	605	15	665
4	590 - 595	10	610 - 615	16	670
5	590 - 595	11	615	--	-

TABLA IV



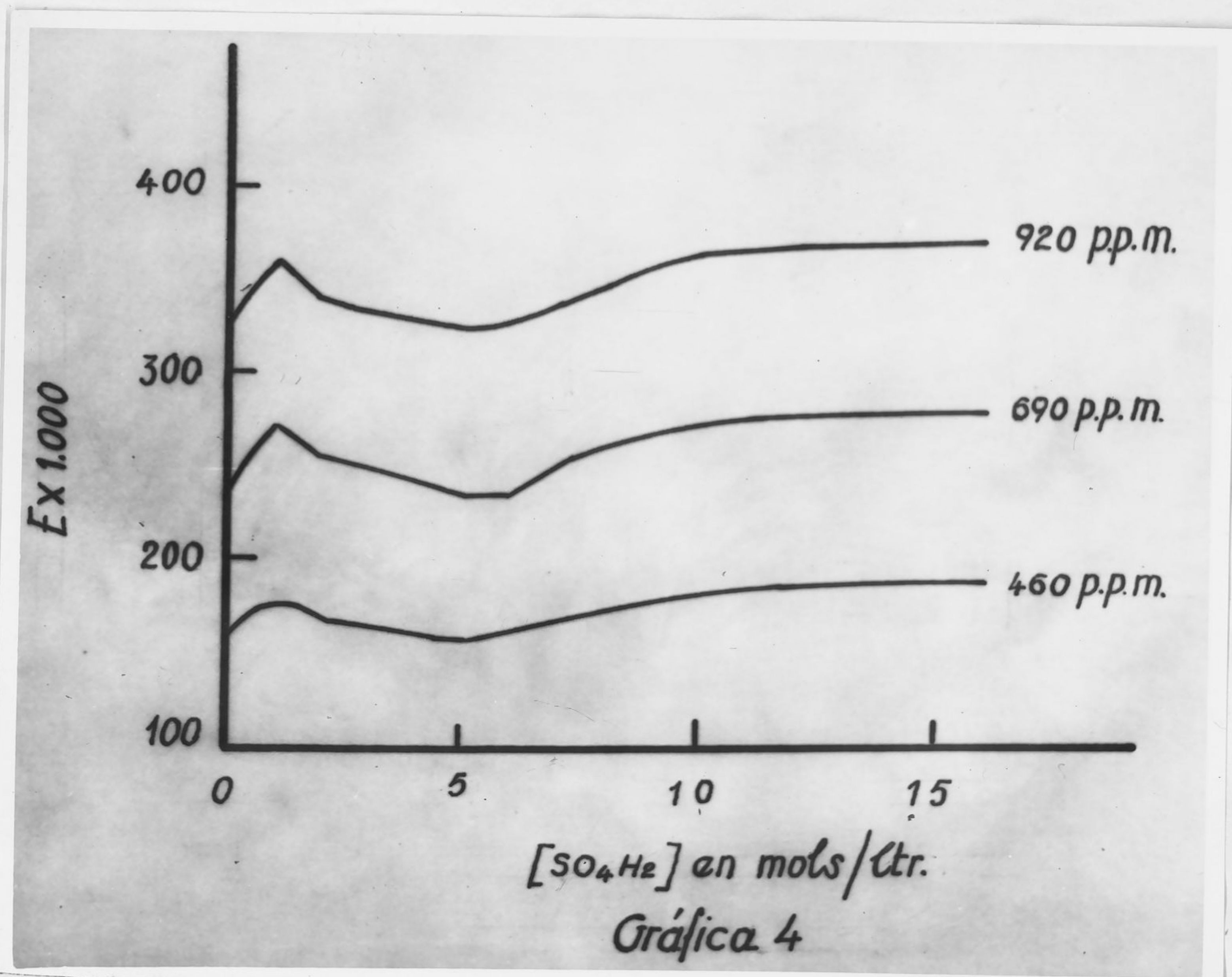
b) Influencia de la [SO₄H₂] sobre el valor de la extinción en el máximo de absorción.

Para el estudio de este tema realizamos una serie de experiencias -el detalle de las cuales puede leerse en la Parte Experimental- fruto de las cuales son los datos que reunidos componen la Tabla IV y representados la Grá

TABLA IV

Valores de E (E x 1000) a $\lambda_{\text{máx}}$ para distintas $[\text{Cr}^{+++}]$ en función de la $[\text{SO}_4\text{H}_2]$

$[\text{SO}_4\text{H}_2]$ (mols/ltr)	$[\text{Cr}^{+++}]$ en ppm.			$[\text{SO}_4\text{H}_2]$ (mols/ltr)	$[\text{Cr}^{+++}]$ en ppm.			$[\text{SO}_4\text{H}_2]$ (mols/ltr)	$[\text{Cr}^{+++}]$ en ppm.		
	460	690	920		460	690	920		460	690	920
0	155	232	314	6	162	236	324	12	189	278	371
1	176	271	357	7	169	254	336	13	189	281	373
2	169	253	336	8	173	261	344	14	187	281	370
3	167	249	330	9	179	269	357	15	188	280	375
4	161	243	330	10	184	274	366	16	188	283	373
5	157	234	321	11	186	277	367	--	-	-	-



fica 4.

De las mismas puede deducirse, en primer lugar, una consecuencia de tipo general: Que si bien la acidez tiene influencia sobre el valor de la extinción en el máximo de absorción, deja de tenerla prácticamente a partir de una concentración en ácido sulfúrico superior a 12 M.

No hemos podido comprobar, por tanto, ese ligero, pero constante aumento en el valor de la extinción observado por Serfass y Theis así como por Marks para altas $[SO_4H_2]$ que anteriormente citamos, ya que las pequeñas variaciones observadas en la extinción para una concentración en ácido sulfúrico superior a 12 M caen plenamente dentro del orden de error del aparato utilizado.

También son deducibles las siguientes consecuencias que tienen, a nuestro juicio, indudable interés analítico:

1ª) Que cuando la concentración en ácido sulfúrico del medio pasa de 0 a 1 M el valor de la extinción en el máximo de absorción aumenta.

2ª) Que en el intervalo de concentraciones en ácido sulfúrico comprendido entre 1 y 5 M el valor de la extinción decrece, mientras que a partir de una concentración 5 M y hasta 12 M aumenta.

3ª) Que, por tanto, el valor de la extinción en el máximo de absorción depende de la concentración de ácido sulfúrico presente en el medio y que únicamente en el intervalo de $[SO_4H_2]$ comprendido entre 2 y 4 M la extinción es prácticamente independiente de la concentración en ácido sulfúrico del medio.

La medida de una disolución ácida de sulfato crómico implica, por tanto, el previo conocimiento de la acidez presen

te en el medio. La determinación debe ser realizada frente a una curva patrón establecida a partir de una disolución a la que se agregó la cantidad de ácido sulfúrico existente en el problema. Unicamente si la acidez del medio fuera aproximadamente 3 M la variación de la acidez en el intervalo de 2 a 4 M no ejercerá prácticamente influencia sobre la determinación.

Resumiendo conjuntamente la influencia de la acidificación mediante ácido sulfúrico tanto sobre la posición del máximo de absorción como sobre el valor de la extinción correspondiente al mismo, puede afirmarse que siempre que se opere en un medio de acidez sulfúrica comprendida entre 2 y 4 M, el máximo de absorción se mantiene a 590-595 $m\mu$ y el valor de la extinción es prácticamente independiente de la $[SO_4H_2]$.

- 1º) La forma de las curvas de absorción del sulfato crómico en presencia de ácido fosfórico es idéntica que en su ausencia, pero es de señalar que para altas concentraciones en ácido fosfórico se verifica un desplazamiento del máximo de absorción hacia la región del rojo del espectro, efecto hipocromico que es similar al observado para la influencia del ácido sulfúrico.
- 2º) Que el máximo de absorción se halla a 590-595 $m\mu$ siempre que la $[PO_4H_3]$ esté comprendida entre 0 y 7 M.
- 3º) El valor de la extinción correspondiente al máximo de absorción aumenta cuando se adiciona al medio ácido fosfórico hasta una acidez 1 M, pero al incrementar más la acidez, ésta ejerce un efecto hipocromico, es decir tiene lugar un constante decrecimiento de la extinción, decrecimiento que se hace más notable a partir de una concentración en ácido

4- EFFECTO DE LA PRESENCIA DE ACIDO FOSFORICO.

Es frecuente en la práctica de las determinaciones dicromatométricas la conveniencia de adicionar al medio ácido fosfórico con objeto, por ejemplo, de enmascarar el Fe^{+++} presente conjuntamente con el Cr^{+++} en la disolución.

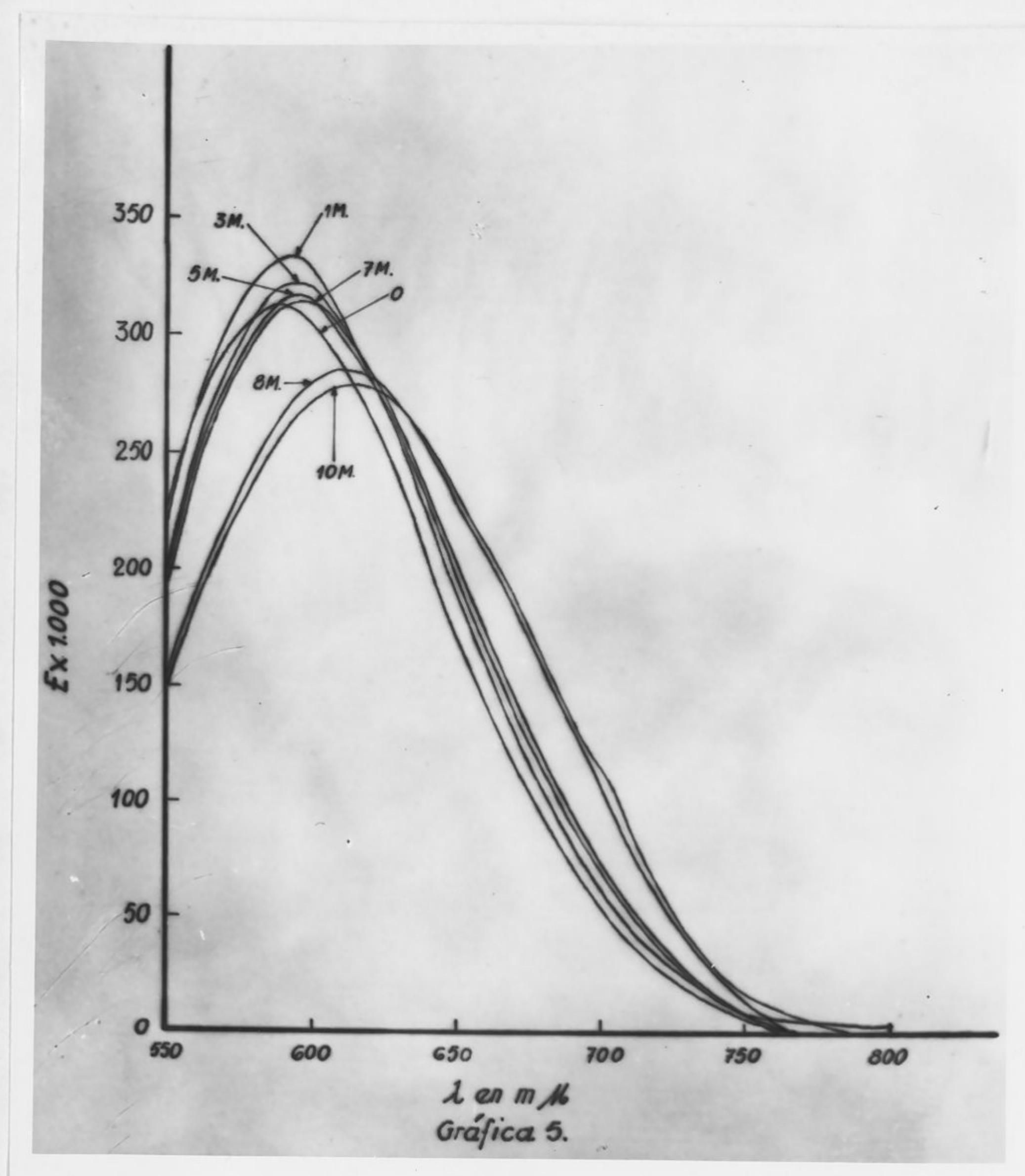
Hemos creído por ello que podría ser de utilidad estudiar siquiera brevemente, por una parte, el efecto que la adición de ácido fosfórico ejerce sobre la posición del máximo de absorción y, por otra, sobre el valor de la extinción.

Operando en las condiciones que se citan en el capítulo dedicado a Parte Experimental, hemos obtenido los datos que se resumen en la Tabla V. y representan en la Gráfica 5, cuya observación permite deducir las siguientes consecuencias:

- 1ª) La forma de las curvas de absorción del sulfato crómico en presencia de ácido fosfórico es idéntica que en su ausencia, pero es de señalar que para altas concentraciones en ácido fosfórico se verifica un desplazamiento del máximo de absorción hacia la región del rojo del espectro, efecto batocrómico que es similar al observado para la influencia del ácido sulfúrico.
- 2ª) Que el máximo de absorción se halla a 590-595 $m\mu$ siempre que la $[PO_4H_3]$ esté comprendida entre 0 y 7 M.
- 3ª) El valor de la extinción correspondiente al máximo de absorción aumenta cuando se adiciona al medio ácido fosfórico hasta una acidez 1 M, pero al incrementar más la acidez, ésta ejerce un efecto hipocrómico, es decir tiene lugar un constante decrecimiento de la extinción, decrecimiento que se hace más notable a partir de una concentración en ácido

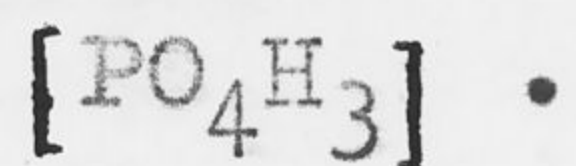
TABLA V

λ (m/ μ)	Valores de E (E x 1000) para distintas $[\text{PO}_4\text{H}_3]$ en mols/litro.						
	0	1	3	5	7	8	10
400	274	266	252	248	249	214	212
450	234	256	256	256	258	269	269
500	79	82	79	82	81	88	93
550	228	224	205	202	198	156	149
580	308	324	308	301	298	247	238
585	312	332	317	310	307	-	-
590	313	333	322	316	312	268	259
595	311	333	322	317	314	-	-
600	306	327	321	316	313	282	273
605	-	-	-	-	311	283	274
610	289	312	-	-	-	286	279
615	-	-	-	-	-	284	279
620	-	-	-	-	-	283	278
630	-	-	-	-	-	-	271
650	172	189	197	201	202	228	233
700	53	64	72	74	75	108	116
750	6	8	8	8	7	16	18
800	0	2	0	0	0	0	0

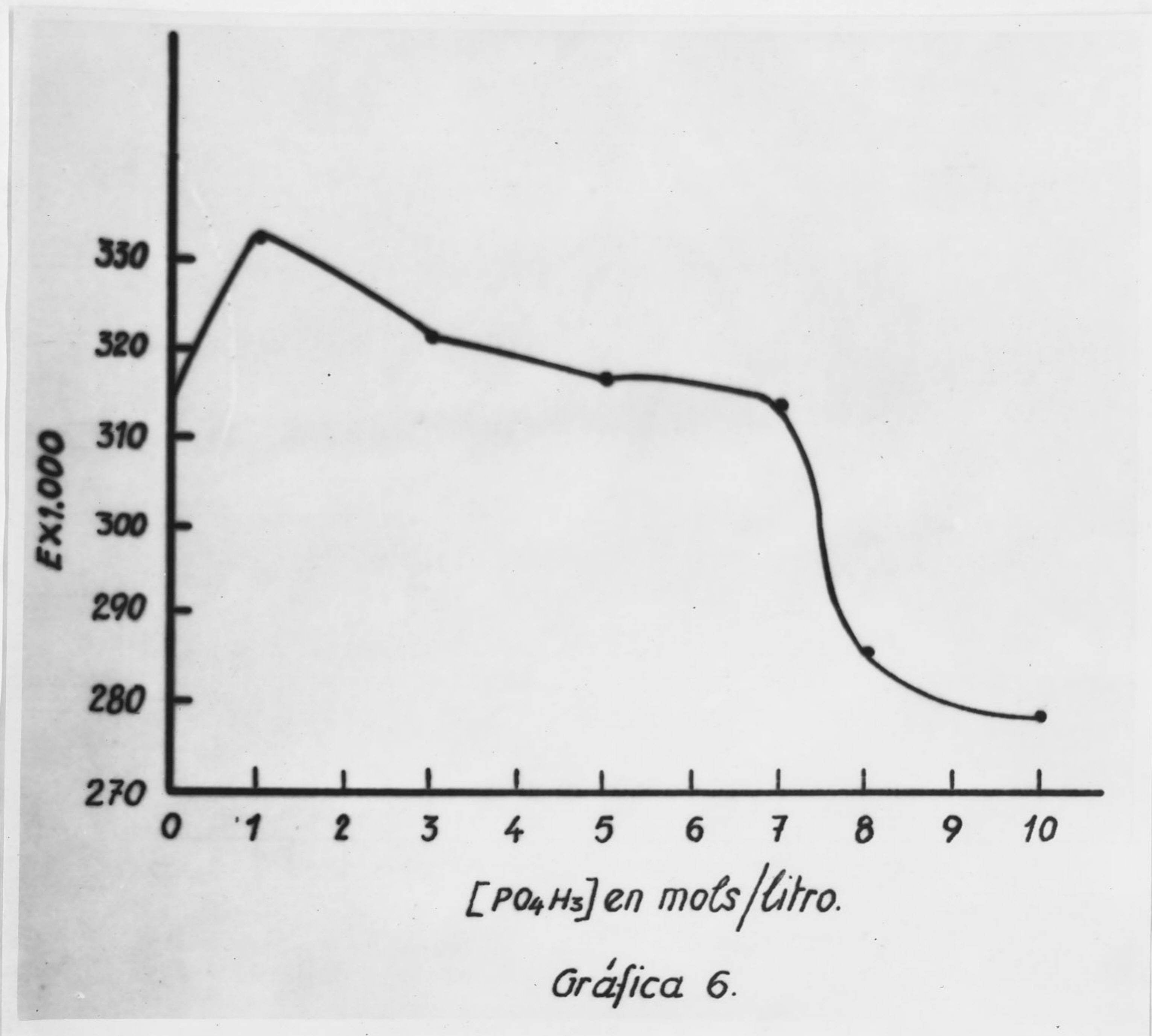


fosfórico 7 M.

4ª) Únicamente para concentraciones de ácido fosfórico comprendidas entre 5 y 7 M ésta disminución de la extinción es lo suficientemente pequeña en cuantía para que pueda considerarse el valor de la extinción independiente de la



Deducciones que pueden comprobarse con facilidad en la Gráfica 6.



Es de destacar que este efecto hipocrómico de la adición de ácido fosfórico es, precisamente, el inverso al hipercrómico observado por Serfass y Theis para la acción del ácido sulfúrico.

5- INFLUENCIA DE LA PRESENCIA CONJUNTA DE LOS ACIDOS SULFURICO Y FOSFORICO.

Las determinaciones dicromatómicas en las que se adiciona ácido fosfórico con objeto de enmascarar el Fe^{+++} , por ejemplo, se realizan en medio que es al mismo tiempo sulfúrico.

Nos pareció por ello de interés estudiar la influencia que sobre la curva espectral del sulfato crómico pudiera tener la presencia conjunta de SO_4H_2 y PO_4H_3 .

Hemos realizado dos tipos de experiencias. Una de ellas -realizada con el fin de obtener datos de tipo general- en la que la cantidad en mols de SO_4H_2 y PO_4H_3 presentes es siempre igual entre sí, pero en la que se va variando la cantidad total de ácido presente. Los resultados obtenidos se condensan en la Tabla VI y representan en la Gráfica 7, cuyos datos nos permiten deducir las siguientes consecuencias:

a) Respecto a la posición del máximo de absorción

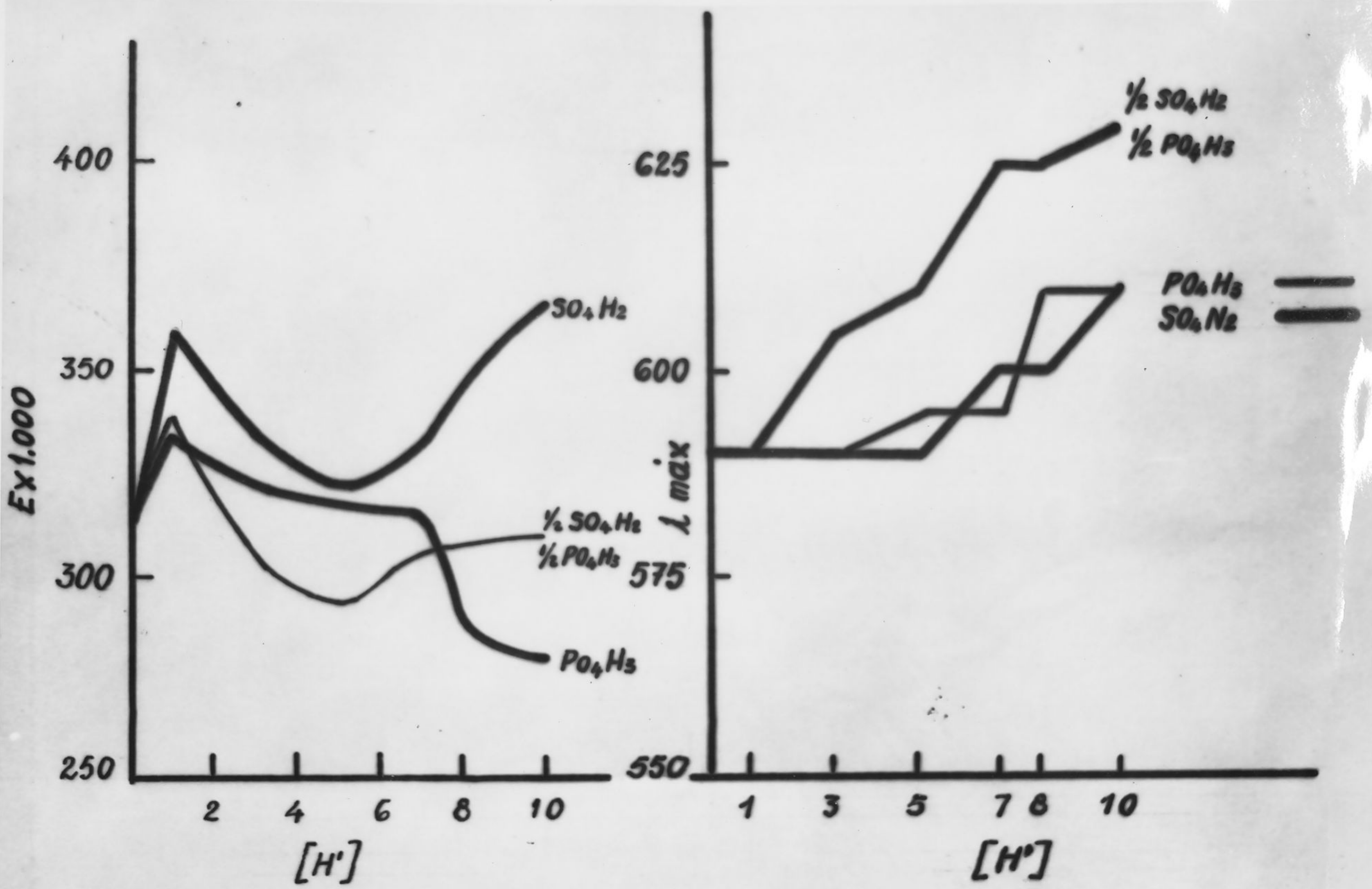
Que el efecto batocrómico ejercido por la adición de SO_4H_2 ó PO_4H_3 se exalta muy considerablemente por la presencia conjunta de ambos ácidos.

b) Respecto al valor de la extinción en el máximo de absorción

Que el efecto hipocrómico que el ácido sulfúrico ejerce cuando se halla en concentraciones comprendidas en el intervalo de 1 a 5 M se exalta ligeramente por la presencia simultánea de ácido fosfórico mientras que el efecto hipercrómico que a partir de una concentración de ácido sulfúrico 5 M provoca este ácido se atenúa si el ácido fosfórico se halla simultáneamente presente.

TABLA VI

λ ($m\mu$)	Valores de E x 1000 para distintas $[\text{SO}_4\text{H}_2]$ (S) y $[\text{PO}_4\text{H}_3]$ (P)						
	0 S 0 P	0'5 S 0'5 P	1'5 S 1'5 P	2'5 S 2'5 P	3'5 S 3'5 P	4 S 4 P	5 S 5 P
400	274	266	218	208	163	146	119
450	234	252	247	244	280	287	304
500	79	79	73	77	83	84	98
550	227	227	166	152	104	88	66
580	308	329	269	248	213	194	165
585	312	336	281	261	228	-	181
590	313	338	292	273	243	223	196
595	311	337	297	281	253	237	209
600	306	332	302	287	264	250	224
605	298	324	303	292	276	265	243
610	289	316	302	293	286	277	259
615	280	305	297	292	-	288	-
620	272	293	289	286	299	297	291
625	258	282	282	278	303	308	302
630	243	265	271	269	300	303	309
635	228	248	260	258	296	302	310
650	172	184	217	226	272	281	302
700	53	58	78	91	137	148	186
750	6	6	7	11	-	-	36
800	0	0	0	0	0	0	0



Gráfica 7

En la otra experiencia -encaminada a obtener datos de aplicación analítica directa- hemos variado la cantidad de ácido fosfórico que se agrega a una cantidad fija de ácido sulfúrico.

Resumidos los datos obtenidos proporcionan la Tabla VII, de cuyo estudio se pone de manifiesto que la adición de ácido fosfórico a la disolución de sal crómica conteniendo ácido sulfúrico, modifica los valores de la extinción siendo imprescindible realizar la medida espectrofotométrica comparándola frente a una disolución patrón que contenga las mismas cantidades de ácidos sulfúrico y fosfórico que el problema.

TABLA VII.

λ (m μ)	$[\text{SO}_4\text{H}_2]$ (mols/ltr.)		1		2		3		4		5				
	0'5	1	1'5	0'5	1	1'5	0'5	1	1'5	0'5	1	1'5			
	$[\text{PO}_4\text{H}_3]$ (mols/ltr.)														
540	161	163	157	97	77	67	102	84	86	143	129	99	133	99	86
560	244	242	234	161	133	114	169	139	133	223	207	168	211	169	147
580	304	303	298	239	208	187	246	218	206	298	284	244	288	248	222
585	314	312	309	260	231	204	264	237	226	-	-	-	-	-	-
590	321	317	316	275	248	227	283	257	244	321	313	279	313	278	-
595	324	319	319	293	262	244	296	273	263	-	-	-	326	296	-
600	320	318	321	304	283	262	306	286	278	329	330	303	331	306	287
605	317	314	318	312	293	276	316	-	-	329	333	313	331	312	-
610	308	307	313	324	311	291	320	311	304	326	334	319	338	322	303
615	299	297	306	328	317	304	324	319	317	323	337	322	336	323	309
620	286	283	294	331	326	316	325	324	322	311	331	327	328	321	313
625	268	268	281	327	327	323	323	325	328	298	323	323	316	319	314
630	254	252	264	321	327	323	313	321	326	283	311	318	308	312	311
635	237	-	-	310	318	317	302	313	321	270	298	306	294	301	297
640	218	218	232	296	304	309	287	300	308	252	280	293	279	288	288
645	204	-	-	286	297	301	277	291	304	239	266	278	-	-	280

6- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

Es la temperatura uno de los factores que deben tenerse en consideración en toda determinación espectrofotométrica.

Para el estudio de su influjo en la determinación que nos ocupa hemos operado a las tres temperaturas que juntamente con los resultados obtenidos se citan en la Tabla VIII.

TABLA VIII

Temper. (°C)	Valores de E (E x 1000) para distintas λ en m μ					
	560	570	580	590	600	610
19	186	210	228	237	234	223
28	186	210	228	238	237	226
50	186	210	228	237	236	224

Datos de los que, evidentemente, se deduce que la temperatura no ejerce influencia sobre los valores de la extinción, al menos operando a temperaturas comprendidas entre 19 y 50°C.

7- ESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES DE SULFATO CROMICO.

Aún cuando a priori cabía suponer una perfecta estabilidad para la disolución de sulfato crómico, creímos conveniente cerciorarnos de ello, realizando algunas experiencias. De las mismas obtuvimos los datos que componen la Tabla IX, de la que puede deducirse que siempre que se opere en el intervalo estudiado, comprendido entre 50 y 2.400 p.p.m. y para los valores de la extinción correspondientes al máximo de absorción las disoluciones son perfectamente estables en las tres primeras horas de la observación y que incluso transcurridas 24 horas, si bien hay un ligero decrecimiento en el valor de la extinción, se conservan con la estabilidad suficiente para una medida todavía exacta.

Dar el p.p.m.

Tiempo en horas	Concentración (p.p.m.)			
	50	100	200	2400
0	10	10	10	10
1	10	10	10	10
2	10	10	10	10
3	10	10	10	10
24	10	10	10	10

TABLA IX

Tiempo en horas.	Valores de E (E x 1000) a 590 m μ para distintas [Cr ⁺⁺⁺] en p.p.m.															
	50	100	200	300	400	500	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000	2200	2400
0	18	38	68	102	138	168	194	261	328	400	458	532	601	662	749	822
1	18	38	67	101	139	169	196	263	331	400	458	532	601	662	749	822
3	18	37	69	103	139	169	195	262	331	400	458	534	602	662	749	820
24	18	36	66	101	132	163	192	258	326	389	451	525	592	652	737	805

8- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ACIDO SULFURICO SOBRE LA ESTABILIDAD DE LA DISOLUCION DE SULFATO CROMICO.

Dado que en todo proceso dicromatómico el medio utilizado es ácido y, en consecuencia, la medida del Cr^{+++} originado ha de realizarse en medio ácido, juzgamos conveniente estudiar el efecto que la presencia de ácido sulfúrico en distintas concentraciones pudiera ejercer sobre la estabilidad de la disolución.

Los resultados obtenidos mediante las adecuadas experiencias se condensan en la Tabla X.

TABLA X.

Tiempo (minutos)	Valores de E (E x 1000) para distintas $[SO_4H_2]$ en mols/litro.				
	0	1	2	3	5
0	156	180	171	169	160
30	154	180	170	168	159
90	156	178	172	168	160
180	155	179	171	170	160

De cuyos datos se deduce que desde que se inicia la adición del ácido hasta transcurridas, al menos, tres horas la estabilidad es perfecta e independiente de la concentración del ácido añadido.

de los que es representación la Gráfica 8.

9- LIMITES DE CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER.

En varios de los trabajos que se citan en la exposición bibliográfica que al principio de esta Memoria figura, queda constatado el hecho de que las disoluciones de sulfato crómico cumplen con la Ley de Beer. Tal es, en definitiva, la justificación de que el procedimiento se haya aplicado en diversas ocasiones a la determinación, por ejemplo, de Cromo en aceros.

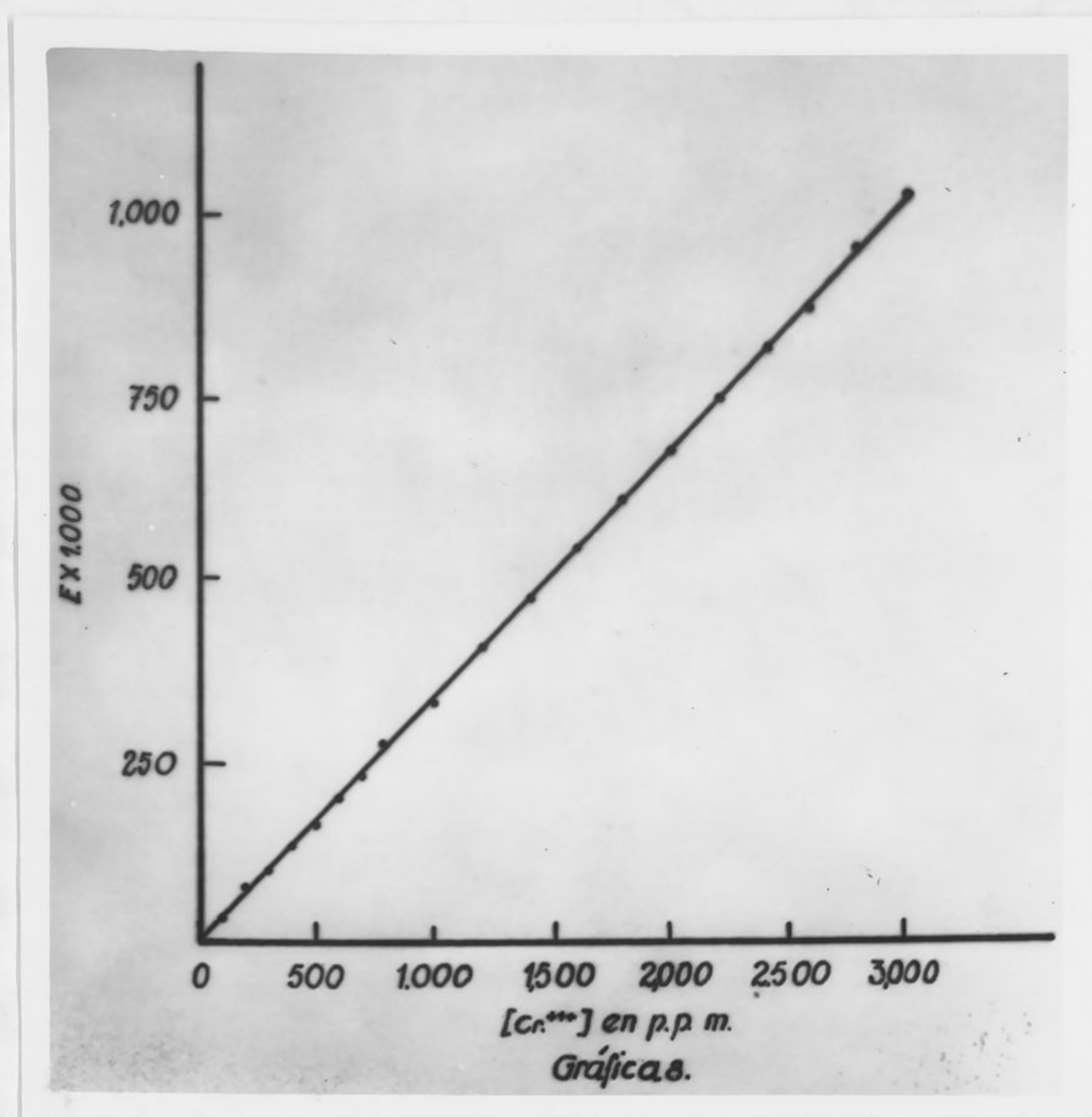
Creímos, sin embargo, conveniente comprobar su validez para las disoluciones que reúnen las condiciones hasta ahora deducidas de todo lo que antecede, teniendo en cuenta además las condiciones preconizadas por Walkley (21) para la determinación de la Materia Orgánica del suelo que más adelante veremos.

Operando por ello en las condiciones que en la Parte Experimental se citan obtuvimos los datos que hemos condensado en la Tabla XI.

TABLA XI

[Cr ⁺⁺⁺] (p.p.m.)	Ex1000	[Cr ⁺⁺⁺] (p.p.m.)	Ex1000	[Cr ⁺⁺⁺] (p.p.m.)	Ex1000	[Cr ⁺⁺⁺] (p.p.m.)	Ex1000
100	34	600	203	1.400	458	2.400	822
200	66	700	239	1.600	532	2.600	873
300	101	800	271	1.800	601	2.800	954
400	137	1.000	338	2.000	662	3.000	1.042
500	166	1.200	400	2.200	749	-	-

de los que es representación la Gráfica 8.



En la que puede observarse que la Ley de Beer se cumple en el intervalo estudiado de 0 a 3.000 p.p.m.

Yendo a continuación por las impurezas presentes, con respecto a los ceros. El primer es el agua, durante el uso de un filtro adecuado y cuidadosos que no interfieran. El cobre mientras se halle en proporción inferior al 20 %, el Molibdeno hasta un 3 %, el Titanio hasta un 10 %, el Molibdeno y Vanadio hasta un 2 % y el Cobalto hasta un 2 %. Así mismo indican que el Tántalo y el Niobio no interfieren sin que cite proporción alguna.

Como quiera que de la Bibliografía consultada no se dan datos acerca de la interferencia que pueden producir ciertos iones cuando se estudia la absorción de la luz por soluciones de iones de Cr³⁺, se ha estudiado la acción que sobre la determinación de Cr³⁺ en solución tiene la presencia de los iones Calcio, Magnesio, Potasio, Sodio y Manganeso.

Las experiencias realizadas, cuyo detalle se cita en la Parte Experimental, nos han llevado a la conclusión de que los

10- INTERFERENCIAS.

En la Bibliografía existen referencias de algunos iones interferentes en la determinación que nos ocupa.

Así Theis, Serfass y Clark (13) estudian la influencia del Fe^{+++} llegando a la conclusión de que su presencia hace decrecer el valor de la extinción de las disoluciones de Cr^{+++} si la medida se efectúa a 420 m μ , mientras que operando a 560 m μ su presencia es inocua.

Bayley (5) para evitar esta interferencia recomienda la adicción de fluoruro sódico en la determinación de Cromo en baños electrolíticos.

Vredenburg y Sackter (8) estudian por su parte la interferencia producida por elementos presentes, con frecuencia, en aceros. Eliminan la de níquel mediante el uso de un filtro adecuado y concluyen que no interfieren: El Cobre mientras se halle en proporción inferior al 20 %, el Molibdeno hasta un 3 %, el Titano hasta un 10 %, el Wolframio y Vanadio hasta un 2 % y el Cobalto hasta un 2 %. Así mismo indican que el Tántalo y el Niobio no interfieren sin que citen proporción alguna.

Como quiera que en la Bibliografía consultada no se dan datos acerca de la interferencia que pueden producir ciertos elementos que para el estudio que posteriormente hacemos pueden tener interés, hemos estudiado la acción que sobre la determinación de Cromo ejerce la presencia de los iones Calcio, Magnesio, Potasio, Sodio y Manganeso.

Las experiencias realizadas, cuyo detalle se cita en la Parte Experimental, nos han llevado a la conclusión de que los

caciones estudiados no interfieren siempre que se hallen, aproximadamente, en la relación - Cr^{+++} / Cación - siguiente: Para el Ca, 2/1; para el Mg, 1/2; para el K, 1/40; para el Na, 1/21 y para el Mn, 1/1.

No hemos hecho el estudio de estas interferencias en un intervalo más amplio porque el contenido de estos elementos en la solución sulfúrica en que vamos a operar es el que permite la solubilidad de los correspondientes sulfatos.

Se ha determinado el efecto de la presencia de dicromato potásico en distintas concentraciones sobre la curva espectral del sulfato crómico.

Los resultados obtenidos se hallan condensados en la tabla XII.

TABLA XII

λ (m μ)	Valores de A ($E \times 1000$) para distintas $[Cr_2O_7K_2]$ en equivalentes gr./litro								
	0	0'01	0'03	0'05	0'07	0'1	0'2	0'3	0'5
540	126	158	222	283	342	437	756	1.063	1.583
550	157	173	203	232	259	306	448	592	832
560	187	194	209	218	233	252	313	374	492
570	213	216	226	227	234	239	263	268	337
580	233	233	243	237	242	242	247	257	277
590	243	242	244	243	243	244	243	244	246
600	241	241	242	241	238	241	234	234	234
610	229	228	236	228	232	227	222	219	217
620	211	207	214	207	211	205	202	198	194
630	184	183	191	183	187	181	173	170	169

11- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE DICROMATO POTASICO.

La determinación de cualquier sustancia reductora frente al dicromato potásico basada en la medida espectrofotométrica del Cr^{+++} originado por la reducción, obliga a la determinación de este ión en presencia de un exceso, generalmente considerable de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$.

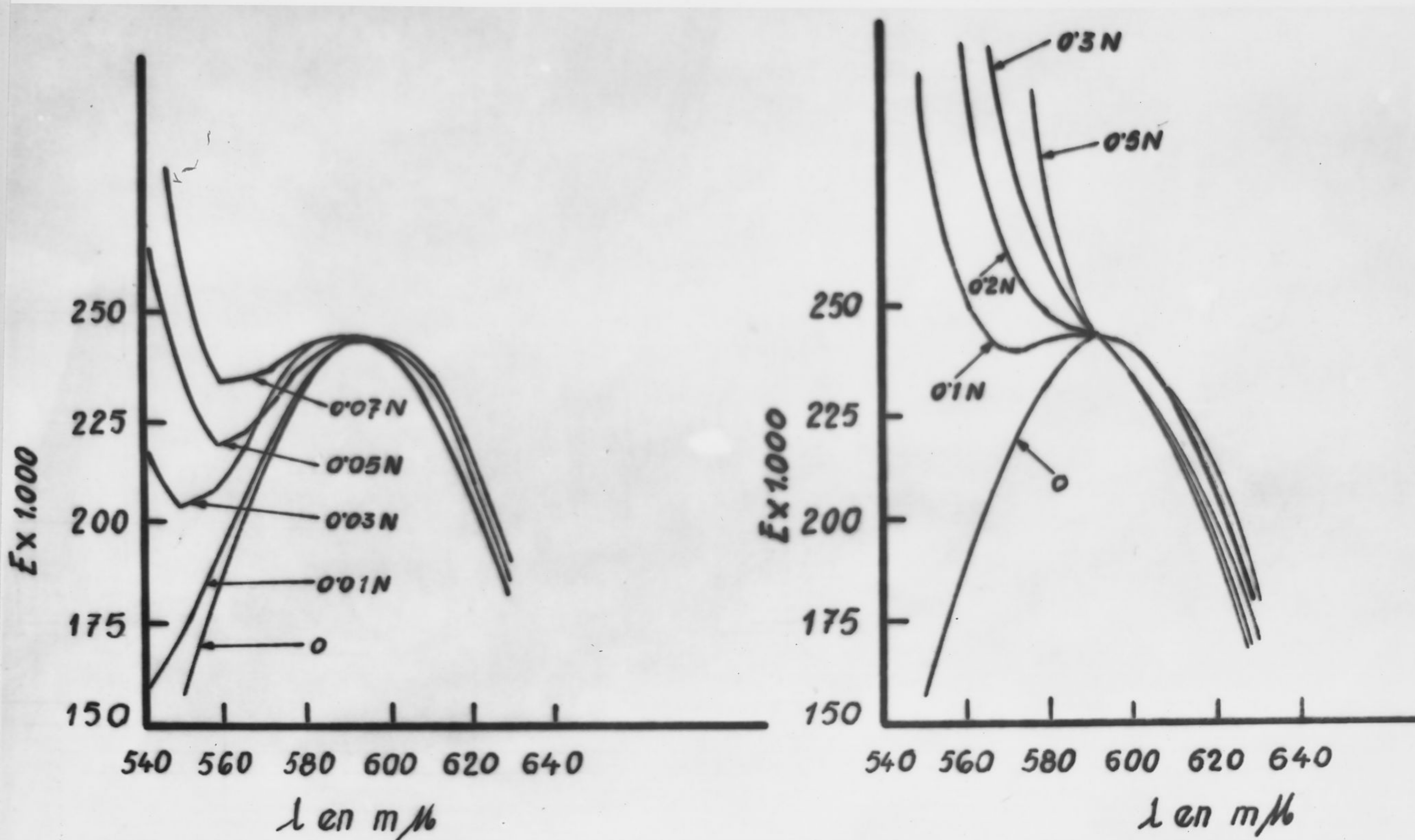
Este hecho nos indujo a realizar una serie de experiencias encaminadas a determinar el influjo de la presencia de dicromato potásico en distintas concentraciones sobre la curva espectral del sulfato crómico.

Los resultados obtenidos se hallan condensados en la Tabla XII.

TABLA XII

λ (m/ μ)	Valores de E (E x 1000) para distintas $[\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2]$ en equivalentes gr./litro								
	0	0'01	0'03	0'05	0'07	0'1	0'2	0'3	0'5
540	126	158	222	283	342	437	756	1.068	1.583
550	157	173	203	232	259	306	448	592	832
560	187	194	209	218	233	252	313	374	492
570	213	216	226	227	234	239	263	288	337
580	233	233	242	237	242	242	247	257	277
590	243	242	244	243	243	244	243	244	244
600	241	241	242	241	238	241	234	234	234
610	229	228	236	228	232	227	222	219	217
620	211	207	214	207	211	205	202	198	194
630	184	183	191	183	187	181	173	170	169

La representación gráfica correspondiente a estos valores, separada en dos partes para facilitar su observación, constituye la Gráfica 9



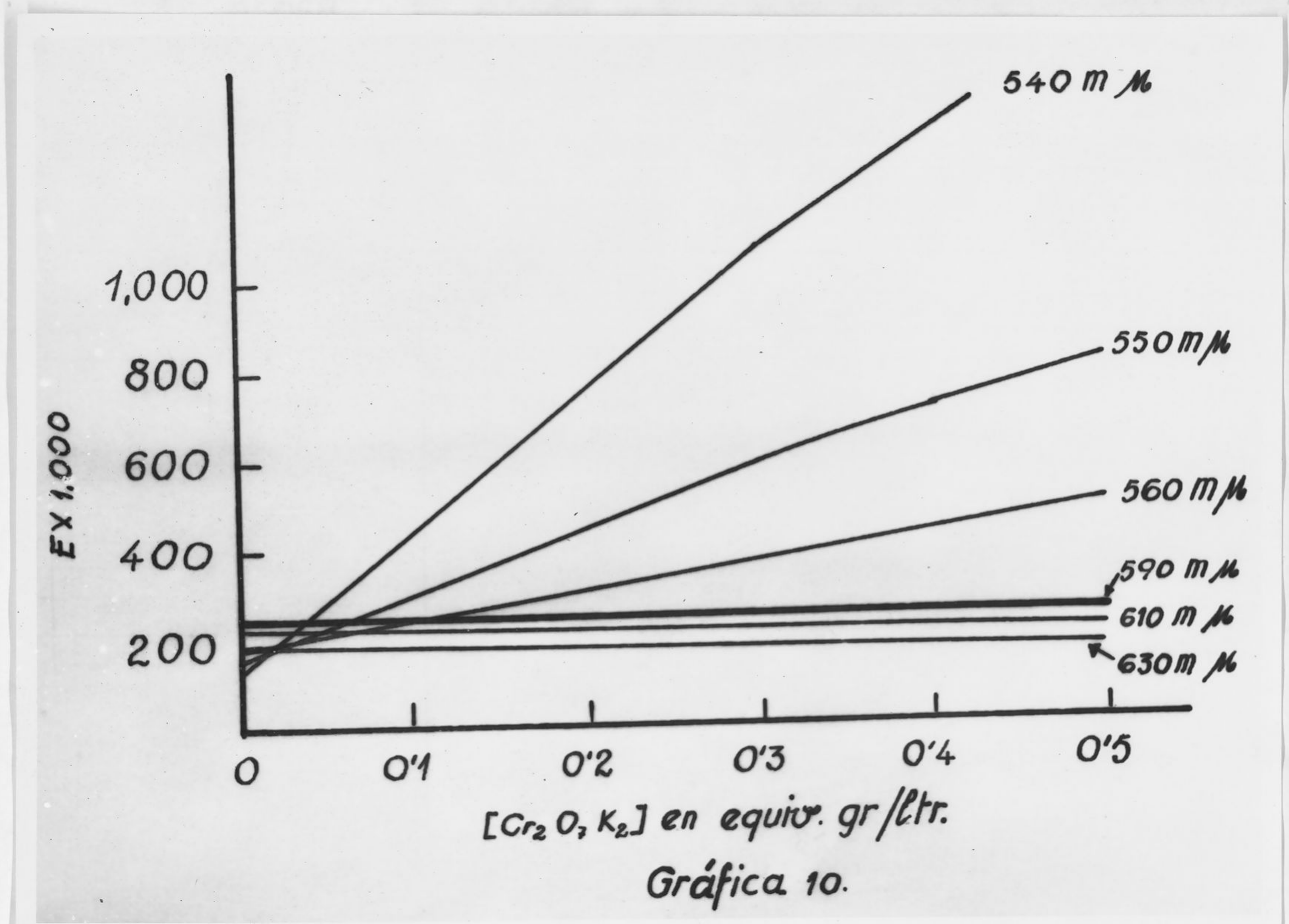
Gráfica 9.

De cuyos datos puede deducirse:

- 1º- Que la posición del máximo de absorción del Sulfato Crómico no se altera por la presencia simultánea de dicromato potásico, al menos de concentración comprendida entre 0 y 0.5 N, siendo en este intervalo de concentración, el valor de la extinción correspondiente al máximo de absorción independiente de la $[Cr_2O_7K_2]$.

2^a- Que para longitudes de onda inferiores a la correspondiente al máximo de absorción (590 m μ) la concentración de dicromato potásico presente influye notablemente sobre el valor de la extinción, siendo esta influencia tanto mayor cuanto menor es la longitud de onda a que se opere.

En consecuencia, la determinación de Cromo en presencia de dicromato potásico debe ser realizada operando a 590 m μ pero no a longitudes de onda inferiores a ésta, como se deduce de la observación de la Gráfica 10 en la que se ha representado el valor de la extinción en función de la concentración de dicromato potásico presente.



12- ERROR Y PRECISION DEL METODO.

Se ha verificado el estudio del error del Método obteniendo una curva patrón compuesta por nueve standards, determinando mediante ella la concentración de catorce disoluciones de concentración previamente conocida. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla XIII.

TABLA XIII

[Cr ⁺⁺⁺] puesta (p.p.m.)	E calcula da gráfi- mente.	E encontrada	[Cr ⁺⁺⁺] hallada (p.p.m.)	Diferencia (p.p.m.)	% Error
92	0'033	0'036	96	+4'0	+4'3
184	0'068	0'069	187	+3'0	+1'6
276	0'103	0'102	275	-1'0	-0'3
368	0'137	0'129	348	-20'0	-5'4
460	0'170	0'166	447	-13'0	-2'8
552	0'204	0'194	524	-28'0	-5'0
644	0'238	0'235	635	-9'0	-1'3
736	0'274	0'264	717	-19'0	-2'5
828	0'306	0'302	818	-10'0	-1'2
920	0'337	0'326	881	-39'0	-4'2
1.012	0'374	0'366	990	-22'0	-2'1
1.104	0'407	0'393	1.065	-39'0	-3'5
1.196	0'441	0'428	1.162	-34'0	-2'8
1.288	0'473	0'468	1.270	-18'0	-1'3

De cuya observación deducimos que el error cometido en la determinación espectrofotométrica que nos proponemos es bajo.

Para efectuar el estudio de la Precisión del Método hemos utilizado doce disoluciones de concentración conocida, habiendo obtenido los datos que se resumen en la Tabla XIV.

TABLA XIV.

Matraz	E	Matraz	E	Matraz	E
1	0'136	5	0'138	9	0'136
2	0'138	6	0'136	10	0'136
3	0'137	7	0'136	11	0'138
4	0'136	8	0'138	12	0'136

De cuyos valores se deduce que la desviación media del Método es de $\pm 0'0009$, la desviación normal de $\pm 0'0009$ y la desviación probable de $\pm 0'0006$.

APARATOS

Espectrofotómetro Beckman mod. DU, con el que operamos manteniendo constante la sensibilidad por adecuado ajuste de la red. Material aforado contrastado.

DISOLUCIÓN DE $(\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2$

Disuelta la sal en agua destilada se determinó el contenido en Cromo de la disolución obtenida al estado de Cr_2O_3 , siguiendo la técnica de U. Rothberg expuesta por Trendelenburg (14) que, en síntesis, consiste en precipitar el Cromo

se con amoníaco diluido y calcinar el precipitado resultante en crisol de Bunsen haciendo pasar corriente de Hidrógeno.

CURVA EXPERIMENTAL DEL $(SO_4)_3Cr_2$. Utilizamos 50 c.c. de una diso-

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS.

- Sulfato Crómico, Merck R.A.
- SO_4H_2 Conc. Probus R.A.
- PO_4H_3 Conc. D'Hemio Q.P.
- $Cr_2O_7K_2$ Probus R.A.
- Amoniaco, Sol. aq., Probus R.A.
- SO_4Ca obtenido por precipitación de $(NO_3)_2Ca$ Probus R.A. mediante SO_4H_2 .
- $SO_4Mg \cdot 7 H_2O$ Probus R.A.
- SO_4K_2 Merck R.A.
- SO_4Na_2 Merck R.A.
- $SO_4Mn \cdot 4 H_2O$ Shering R.A.

APARATOS

Espectrofotómetro Beckman mod. DU, con el que operamos manteniendo constante la sensibilidad por adecuado ajuste de la rendija.
Material aforado contrastado.

DISOLUCION DE $(SO_4)_3Cr_2$.

Disuelta la sal en agua destilada se determinó el contenido en Cromo de la disolución obtenida al estado de Cr_2O_3 , siguiendo la técnica de G.Rothaug expuesta por Treadwell (14) que, en síntesis, consiste en precipitar el Cro

mo con Amoniaco diluido y calcinar el precipitado resultante en crisol de Rose haciendo pasar corriente de Hidrógeno.

CURVA ESPECTRAL DEL $(SO_4)_3Cr_2$.

Utilizamos 50 c.c. de una disolución cuyo exacto contenido en Cromo era de 1.000 p.p.m. Se preparó dicha disolución a partir de la disolución madre por conveniente dilución mediante agua destilada.

EFEECTO SOBRE LA MISMA DE LA PRESENCIA DE SO_4H_2 .

a) Para determinar la posición del máximo de absorción en función de la concentración de ácido sulfúrico, utilizamos 17 matraces aforados de 50 c.c. en cada uno de los cuales introducimos 2 c.c. de disolución de sulfato crómico cuyo contenido en Cr era de 2'30 % y las distintas cantidades de ácido sulfúrico para conseguir que la concentración en dicho ácido sean las indicadas en la Tabla II; dejamos enfriar hasta la temperatura ambiente, enrasamos con agua destilada y efectuamos seguidamente las lecturas en el espectrofotómetro.

b) Para determinar la variación de la extinción en función de la concentración de ácido sulfúrico utilizamos tres series distintas -cuya diferencia estriba en su distinto contenido en Cr^{+++} - compuestas cada una de ellas por 17 matraces aforados de 50 c.c.

A la primera serie agregamos, en cada uno de los matraces, 1 c.c. de disolución de sulfato crómico cuyo contenido en Cromo era de 2'30 % y las distintas cantidades de SO_4H_2 para conseguir que la concentración en ácido sea la indicada en la Tabla IV; dejamos enfriar hasta temperatura ambiente,

enrasamos mediante agua destilada y realizamos, a continuación, la medida espectrofotométrica.

Para obtener la segunda serie agregamos a cada matraz 1'5 c.c. de la disolución de sulfato crómico antes consignada, efectuando las restantes operaciones tal como quedan arriba descritas para la primera serie.

Para conseguir la $[Cr^{+++}]$ de la tercer serie, introducimos en cada matraz -del mismo calibre consignado para la primera y segunda serie- 2 c.c. de la misma disolución, antes reseñada, de sulfato crómico realizando todo el resto de la manipulación como quedó descrito para las dos primeras series.

EFEECTO DE LA PRESENCIA DE PO_4H_3 .

Efectuamos las correspondientes operaciones utilizando 7 matraces aforados de 100 c.c. sobre cada uno de los cuales agregamos 5 c.c. de disolución de $(SO_4)_3Cr_2$ cuyo contenido en Cromo era de 1'90 % y las cantidades de ácido fosfórico necesarias para conseguir que las concentraciones en dicho ácido en cada uno de los standards sea la indicada en la Tabla V; dejamos enfriar a la temperatura ambiente, enrasamos con agua destilada y efectuamos seguidamente las lecturas espectrofotométricas.

INFLUENCIA DE LA PRESENCIA CONJUNTA DE LOS ACIDOS SULFURICO Y FOSFORICO.

Para la realización de la primera experiencia, es decir, aquella en la que siempre ponemos la misma cantidad en mols de los dos ácidos, utilizamos 7 matraces aforados de 100 c.c., adicionando sobre cada uno de ellos 5 c.c. de disolución de $(SO_4)_3Cr_2$ de 1'90 % de contenido en Cromo y las distintas

cantidades de SO_4H_2 y PO_4H_3 necesarias para obtener las concentraciones de los mismos expresadas en la Tabla VI; dejamos enfriar hasta temperatura ambiente, enrasamos mediante agua destilada y, a continuación, efectuamos la lectura en el espectrofotómetro.

Para llevar a cabo la segunda experiencia, o sea aquella en que agregamos distintas cantidades de PO_4H_3 a una misma cantidad de SO_4H_2 , hacemos uso de 15 matraces aforados de 50 c.c. sobre los cuales agregamos 5 c.c. de disolución de $(\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2$, cuyo contenido en Cr era de 0'92 %, y las distintas cantidades de ácidos sulfúrico y fosfórico requeridas para que las concentraciones de los mismos sean las indicadas en la Tabla VII; enfriamos a continuación hasta temperatura ambiente, enrasamos con agua destilada y hacemos seguidamente la lectura en el espectrofotómetro.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

Operamos con tres matraces distintos de 100 c.c. con un contenido en Cr de 675 p.p.m. obtenidos por conveniente dilución, mediante agua destilada, de la disolución madre de $(\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2$ empleada; sobre cada uno de ellos agregamos una cantidad tal de SO_4H_2 que resultan con una concentración del mismo 2'8 M aproximadamente. Para conseguir las tres distintas temperaturas indicadas en la Tabla VIII hacemos uso de un apropiado termostato, efectuando la lectura espectrofotométrica acto seguido de sacar los matraces del mismo.

ESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES DE SULFATO CROMICO.

Realizamos dicha determinación utilizando 16 matraces aforados de 100 c.c.,

en cada uno de los cuales ponemos distintas cantidades de disolución de $(\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2$ cuyo contenido en Cr era de 1.90 % consiguiendo las distintas concentraciones del mismo que quedaron señaladas en la Tabla IX; seguidamente agregamos sobre cada uno de ellos 15.35 c.c. de SO_4H_2 conc., dejamos enfriar hasta temperatura ambiente, enrasamos con agua destilada, efectuando a continuación la lectura espectrofotométrica.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ACIDO SULFURICO SOBRE LA ESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES DE SULFATO CROMICO.-

Efectuamos dicho estudio operando sobre 5 matraces aforados de 50 c.c.; a cada uno de ellos agregamos 1 c.c. de disolución de la misma sal crómica utilizada a través de todo lo que antecede y cuyo contenido en Cromo era de 2.30 %, y las distintas cantidades de SO_4H_2 necesarias para obtener las concentraciones indicadas en la Tabla X. Enfriamos hasta temperatura ambiente, enrasamos mediante agua destilada, efectuando seguidamente la medida espectrofotométrica a los distintos tiempos señalados en la Tabla citada.

LIMITES DE CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE BEER.-

Estas experiencias las realizamos utilizando tantos matraces de 100 c.c. como concentraciones dejamos indicadas en la Tabla XI, las cuales se obtuvieron por adición sobre los mismos de distintas cantidades de disolución de $(\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2$ cuyo contenido en Cr era de 1.90 %; a continuación agregamos 15.35 c.c. de SO_4H_2 , dejamos enfriar hasta temperatura ambiente, enrasamos con agua destilada y efectuamos la lectura en el espectrofotómetro, lo mismo que en

los dos apartados anteriores, a 590 m μ .

INTERFERENCIAS.-

Operamos con 5 matraces aforados de 50 c.c. en cada uno de los cuales hacemos que la $[Cr^{+++}]$ sea de 920 p.p.m. y que la $[SO_4H_2]$ sea, aproximadamente, 2'8 M. Una vez agregadas las distintas cantidades necesarias para conseguir estos dos extremos, enrasamos cada uno de los matraces con soluciones saturadas de las siguientes sustancias: el primero, con sulfato cálcico; el segundo, con sulfato magnésico; el tercero, con sulfato potásico; el cuarto, con sulfato sódico y, por último, el quinto con sulfato manganeso. Efectuamos, a continuación, las lecturas en el espectrofotómetro comparando los resultados obtenidos con aquellos otros suministrados por una disolución de sulfato crómico preparada de idéntica forma que las anteriores pero no conteniendo ningún ión extraño a la solución.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE DICROMATO POTASICO.-

Para realizar estas experiencias utilizamos 9 matraces aforados de 100 c.c., introduciendo en cada uno de ellos 5 c.c. de disolución de $(SO_4)_3Cr_2$ cuyo contenido en Cr era de 1'36 % y 15'35 c.c. de SO_4H_2 ; dejamos enfriar hasta la temperatura ambiente. Conseguido esto, agregamos distintas cantidades de disolución de $Cr_2O_7K_2$ 1 N para conseguir las concentraciones en el mismo que fueron indicadas en la Tabla XII; a continuación, enrasamos mediante agua destilada y efectuamos las correspondientes lecturas espectrofotométricas.

ERROR Y PRECISION DEL METODO.-

Para el estudio del error trazamos una curva patrón compuesta de 9 standards, que preparamos

de la forma que sigue: Sobre sendos matraces aforados de 50 c.c. agregamos distintas cantidades de disolución de $(\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2$, cuyo contenido en Cr era de 0.92 %, y 7.65 c.c. de SO_4H_2 ; enfriamos como quedó indicado en los apartados anteriores, enrasamos mediante agua destilada y efectuamos la lectura espectrofotométrica a 590 m μ . Las distintas $[\text{Cr}^{+++}]$ puestas en los 9 standards fueron las siguientes: 92, 276, 368, 552, 644, 736, 920, 1.104 y 1.288 p.p.m. respectivamente. Por otra parte, se prepararon de forma análoga otras 14 disoluciones conteniendo las cantidades de Cr que se indicaron en la Tabla XIII, realizando las correspondientes lecturas en el espectrofotómetro de idéntica forma a como se indicó para las anteriores.

El estudio de la precisión del método lo efectuamos sobre doce patrones que contenían 400 p.p.m. de Cr y la misma cantidad de SO_4H_2 indicada anteriormente, verificando el resto de las operaciones en análoga forma a como se ha indicado arriba.

3.- La medida espectrofotométrica de la $[\text{Cr}^{+++}]$ debe realizarse a una longitud de onda de 590 m μ cuando la acidez del medio sea inferior a 6 M en ácido sulfúrico. Si esta concentración en ácido fuera de 7 a 9 M la medida ha de realizarse a una longitud de onda de 600-605 m μ . Al incrementar la $[\text{SO}_4\text{H}_2]$ por encima de 10 M el valor de la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción aumenta en forma continua.

CONCLUSIONES

- 1.- La curva espectral del Sulfato Crómico presenta dos máximos de absorción situados a 590 y 420 $m\mu$ así como un mínimo a 495, lo que coincide prácticamente con lo establecido por Marks (2), habiendo podido apreciar de acuerdo con este autor que la presencia de ácido sulfúrico ejerce un efecto batocrómico que es tanto más acusado cuanto mayor es la concentración de este ácido presente.
- 2.- Utilizando concentraciones de ácido sulfúrico del orden de 11 M aparece en la curva espectral un punto de inflexión que para mayores concentraciones de este ácido se traduce en un máximo situado a 700 $m\mu$, máximo que posiblemente es el citado por Marks para el isómero verde del Sulfato Crómico y que aparece a consecuencia de la transformación del isómero violeta en verde conseguida por la presencia de altas concentraciones en ácido sulfúrico.
- 3.- La medida espectrofotométrica de la $[Cr^{+++}]$ debe realizarse a una longitud de onda de 590 $m\mu$ cuando la acidez del medio sea inferior a 6 M en ácido sulfúrico. Si esta concentración en ácido fuera de 7 a 9 M la medida ha de realizarse a una longitud de onda de 600-605 $m\mu$. Al incrementar la $[SO_4H_2]$ por encima de 10 M el valor de la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción aumenta en forma continua.

- 4.- El valor de la extinción en el máximo de absorción depende de la concentración de ácido sulfúrico presente en el medio, por lo que la medida, en el caso de una disolución ácida de Sulfato Crómico, implica el conocimiento previo de la acidez del medio y la determinación debe efectuarse frente a una curva patrón establecida con la misma acidez sulfúrica.
- 5.- La variación de la extinción en el intervalo de concentraciones de ácido sulfúrico de 2 a 4 M es tan pequeña que la determinación se puede hacer sin tenerla en cuenta. De 0 a 1 M sube, baja hasta 5 en que vuelve a subir hasta 12 M en que permanece constante.
- 6.- Cuando se acidifica mediante ácido fosfórico la disolución de Sulfato Crómico tiene lugar un efecto batocrómico similar al observado para el ácido sulfúrico, pudiéndose afirmar que el máximo de absorción se halla situado a 590-595 $m\mu$ siempre que la $[PO_4H_3]$ esté comprendida entre 0 y 7 M.
- 7.- La variación de la extinción, en el máximo de absorción, en el intervalo de concentraciones de ácido fosfórico de 5 a 7 M es lo suficientemente pequeña para que la determinación se puede hacer sin tenerla en cuenta. De 0 a 1 M sube y al seguirla incrementando decrece, decrecimiento que se hace más notable a partir de una concentración de ácido fosfórico 7 M.
- 8.- El efecto batocrómico ejercido por la adición de ácidos sulfúrico ó fosfórico se exalta muy considerablemente por la presencia conjunta de ambos ácidos. El efecto hipocrómico que el ácido sulfúrico ejerce cuando se halla en concentraciones comprendidas en el intervalo de 1 a 5 M se e-

xalta ligeramente por la presencia simultánea de ácido fosfórico, mientras que el efecto hipercrómico que a partir de una concentración de ácido sulfúrico 5 M provoca este ácido se atenúa si el ácido fosfórico se halla simultáneamente presente. Estos efectos hacen imprescindible realizar la medida espectrofotométrica comparándola frente a una disolución patrón que contenga las mismas cantidades de ácidos sulfúrico y fosfórico que el problema.

- 9.- Operando a temperaturas comprendidas entre 19 y 50°C el valor de la extinción es independiente de la temperatura.
- 10.- Las disoluciones son perfectamente estables en las tres primeras horas de la observación e incluso transcurridas 24 horas, si bien hay un ligero decrecimiento en el valor de la extinción se conservan con la estabilidad suficiente para una medida todavía exacta. Siendo esta consecuencia válida tanto para disoluciones neutras como ácidas de sulfato crómico.
- 11.- Operando en las condiciones que se especifican se cumple la Ley de Beer en el intervalo estudiado, es decir desde 0 hasta 3.000 p.p.m.
- 12.- No interfiere en la determinación la presencia de los cationes Calcio, Magnesio, Potasio, Sodio ni Manganeso.
- 13.- La posición del máximo de absorción del Sulfato Crómico no se altera por la presencia simultánea de dicromato potásico, al menos de concentración comprendida entre 0 y 0.5 N, siendo en este intervalo de concentración el valor de la extinción correspondiente al máximo de absorción independiente de la concentración de dicromato potásico.

- 14.- Para longitudes de onda inferiores a la correspondiente al máximo de absorción (590 m μ) la concentración de dicromato potásico presente influye notablemente sobre el valor de la extinción, siendo esta influencia tanto mayor cuanto menor es la longitud de onda a que se opere, por lo que la determinación de Cr⁺⁺⁺ en presencia de Cr₂O₇K₂ debe ser realizada operando a 590 m μ pero no a longitudes de onda inferiores a ésta.
- 15.- En estas condiciones el máximo error observado es de -5.4%, siendo la desviación media del orden de ± 0.0009 , la normal de ± 0.0009 y la probable de ± 0.0006 .

ción del humus extraído del suelo por acción de diversos agentes extractantes.

Khanna y Sen (17) hacen uso de Ferricianuro potásico que adicionan en exceso sobre la muestra de suelo, valorando tal exceso mediante glucosa. Burtel, Guerin y Sarrasin (18) modifican ventajosamente el procedimiento valorando mediante Permanganato potásico el ferrocianuro formado a consecuencia de la

B- DETERMINACION DEL CONTENIDO EN MATERIA ORGANICA DE LOS SUELOS DE LA VEGA DE GRANADA.

grogan en exceso y en medio sulfúrico a la muestra de suelo, valorando dicho exceso mediante sal ferrosa en presencia de di-

1- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

Nos referimos exclusivamente a los métodos rápidos de determinación de Materia Orgánica en suelos, es decir a aquellos que utilizan técnicas volumétricas ó colorimétricas, procedimientos que si bien son menos exactos que los basados en la oxidación por vía seca ó húmeda del Carbono Orgánico y en la ulterior determinación gravimétrica del CO_2 formado, ofrecen la ventaja de su mayor rapidez y economía, factores estos esenciales en toda determinación en serie.

Los procedimientos volumétricos existentes pueden clasificarse, fundamentalmente, en tres grupos, según utilicen Permanganato potásico, Ferricianuro potásico o Dicromato potásico como agente oxidante.

Sik (15) trata la muestra de suelo con MnO_4K en exceso, reduce el exceso del mismo mediante ácido oxálico, valorando el exceso de éste mediante MnO_4K .

Chaminade (16) utiliza el método de Sik para la determina

ción del humus extraído del suelo por acción de diversos agentes extractantes.

Khanna y Sen (17) hacen uso de Ferricianuro potásico que adicionan en exceso sobre la muestra de suelo, valorando tal exceso mediante glucosa. Burriel, Guerra y Fábregas (18) modifican ventajosamente el procedimiento valorando mediante Permanganato potásico el ferrocianuro formado a consecuencia de la reducción.

Walkley y Black (19) introducen el uso de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$. Lo agregan en exceso y en medio sulfúrico a la muestra de suelo, valorando dicho exceso mediante sal ferrosa en presencia de difenilamina. Schollenberger (20) introduce en el método una modificación consistente, en esencia, en calentar la mezcla de reacción a 175°C . Walkley (21) a través de una extensa labor crítica de su propio método, establece los factores que afectan a la determinación. Es este trabajo, indudablemente, la base esencial de los procedimientos dicromatométricos hoy en uso, que no son sino ligeras variantes del mismo. Tal se deduce de los trabajos de Kurmies (22), que modifica el método, valorando el exceso de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ por adición de exceso de sal ferrosa y ulterior valoración de ésta mediante MnO_4K ; Tinsley (23) que trata la muestra a reflujo con una mezcla de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, SO_4H_2 y ClO_4H , valorando el exceso de dicromato mediante sal de Mohr; Rauterberg y Krembus (24) que calientan la muestra añadida de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y SO_4H_2 en B.M. durante tres horas, valorando el exceso de dicromato mediante adición de sulfato ferroso y subsiguiente valoración del exceso de éste mediante $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y J. García (25) que recomienda la adición de SO_4Hg como catalizador y el paso de u

na corriente de aire a través de la disolución.

Son numerosos los trabajos que tras comparar diversos métodos concluyen las ventajas que reporta el uso del método de Walkley. A tal conclusión llegan Hutton y Simonson (26) que lo contrastan frente al método de combustión seca, Vuorinen (27) que compara los resultados obtenidos por uso de disoluciones de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 1 N, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 2 N y MnO_4K 0'1 N, Smith y Weldon (28) que comparan los métodos de Schollenberger, Walkley y el de combustión húmeda para los que encuentran una buena correlación; Hurutani (29) que indica las ventajas del $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ sobre el MnO_4K en la determinación de Carbono en suelos procedentes de cenizas volcánicas, Lázaro (30) que lo compara con el método de combustión húmeda y Stanley Dyal y Drosdoff (31) que comparan el método de Walkley con los de combustión seca y pérdida por ignición, resaltando la ventaja del uso del primero sobre el segundo, con el que se obtienen resultados altos, especialmente en suelos ricos en arcilla.

El procedimiento de Walkley y los que en él se basan, tienen sin embargo el inconveniente de que los resultados que con ellos se obtienen varían, como por otra parte es lógico, con la naturaleza y por tanto con la oxibilidad frente al dicromato de la Materia Orgánica presente en la muestra. De ahí que muchos de los autores en diferentes países, propongan el uso de un factor de conversión que debe utilizarse para que los resultados obtenidos por el método concuerden con los proporcionados por el de combustión.

Por lo que respecta a los procedimientos colorimétricos o espectrofotométricos hasta hoy conocidos puede afirmarse que to

dos ellos tienen por fundamento químico el del método de Walkley, es decir utilizan como agente oxidante el dicromato potásico en medio sulfúrico. La técnica colorimétrica la aplican, sin embargo, unos a la medida del $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ que se agrega en exceso, otros a la del Cr^{+++} que aparece a consecuencia de la reducción.

Wilde (32) digiere la muestra, añadida de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, SO_4H_2 y PO_4H_3 , durante cinco minutos a la temperatura de $160-170^\circ\text{C}$, realizando la comparación frente a una escala permanente de color. Graham (33) tras adicionar SO_4H_2 y $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, según la técnica de Walkley, deja la muestra en reposo durante 4 a 5 horas hasta conseguir que el líquido que sobrenada quede límpido y mide en él el Cr^{+++} resultante de la reducción por uso de un fotocolorímetro.

Carolan (34) hace uso del método anterior pero recomienda la filtración por papel de filtro con objeto de acortar la duración de la operación.

Rauterberg y Sandhoff (35) siguen similar procedimiento preparando los patrones mediante el empleo de ácido húmico. Zaffanella y Sabella (36), en cambio, los preparan con glucosa.

Westerhoff (37) midiendo el color verde del Cr^{+++} resultante, resalta en su trabajo la rapidez del método.

Riehm y Ulrich (38), tras una serie de operaciones, aconsejan dejar la muestra en reposo 24 horas, tras las cuales centrifuga una alícuota de la mezcla midiendo el color del dicromato añadido en exceso. Khanna, Prasad y Bhattacharya (39), también miden el mismo en un fotocolorímetro con filtro azul.

En nuestras determinaciones hemos seguido las normas que nos ha proporcionado el estudio espectrofotométrico del sistema $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=} - 2 \text{Cr}^{+++}$. La técnica seguida es similar, en esencia, a la señalada por Carolan.

El presente trabajo se ha realizado operando sobre muestras estadísticamente tomadas según el plan que, para el estudio de la fertilidad de los suelos de la Vega, se está desarrollando en la Estación Experimental del Zaidín.

Los suelos de la Vega de Granada son, sin excepción, calizos, según los datos que nos aportan los análisis realizados sobre más de 1.300 muestras en la antedicha Estación Experimental. Hecho que debe tenerse en consideración al tratar de determinar la Materia Orgánica por vía seca.

Aunque algunos autores recomiendan la destrucción de los Carbonatos por un previo tratamiento de la muestra con ácido, nosotros hemos preferido operar determinando en primer lugar, el Carbono total, es decir el correspondiente a la suma de Carbonatos y Materia Orgánica y a continuación el correspondiente a Carbonatos, con lo que por diferencia obtenemos el Carbono de la Materia Orgánica. Aunque este procedimiento es, indudablemente más largo y complicado lo hemos preferido por juzgarlo más exacto, ya que hemos podido comprobar que en el tratamiento con ácido, aunque se opere muy rápidamente como recomiendan los

autores que lo utilizan, siempre se provoca una cierta hidrólisis de la Materia Orgánica, una parte de la cual de mayor o menor cuantía se pierde en los subsiguientes lavados con agua, que deben realizarse hasta conseguir la total ausencia del ácido utilizado.

2- DETERMINACION DEL CARBONO TOTAL Y DETERMINACION DE CARBONATOS.

Para la determinación del Carbono total hemos seguido la técnica propuesta por Winters y Smith (40) quienes operan a 950°C en corriente de oxígeno y recomiendan la introducción de MnO_2 en el tubo de combustión para facilitar el proceso de oxidación. Hemos podido comprobar que los resultados obtenidos son idénticos tanto si se opera en presencia de éste óxido como si se prescinde de él lo que, por otra parte, concuerda con lo indicado por dichos autores, quienes al referirse a una de las muestras con que operan, dicen:

"Se trata de un subsuelo calcáreo de bajo contenido en Carbono orgánico y se ha demostrado que con esta muestra los mismos resultados se consiguen con MnO_2 que sin él". Y, como más adelante veremos, estas características de suelos calcáreos y bajo contenido en Carbono orgánico se dan en cuantas muestras hemos utilizado.

Para la determinación de Carbonatos hemos seguido la técnica propuesta por Fresenius y Classen descrita por F.A. Mazza (41) sin modificación alguna. Los resultados obtenidos forman parte de la Tabla XV.

3- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DEL CARBONO ORGANICO.

En esta determinación deben distinguirse dos partes esenciales: El proceso químico y la medida espectrofotométrica.

En lo que concierne al primero hemos seguido el método propuesto por Walkley, sin modificación alguna.

La medida espectrofotométrica la hemos realizado, como se detalla en la Parte Experimental, operando en las condiciones que en la primera parte de esta Memoria quedaron especificadas para la medida del Cr^{+++} , es decir, fijando la longitud de onda a 590 m μ y con una acidez sulfúrica 2'8 M, que es la adecuada según se determinó anteriormente y que por otra parte coincide con la recomendada por Walkley y Carolan empíricamente.

Los resultados obtenidos se ordenan, juntamente con los que nos proporcionaron las anteriores determinaciones, en la Tabla XV. Datos que llevados a representación gráfica nos proporcionan la Gráfica 11 en la que puede observarse una manifiesta correlación entre los valores de la extinción -o sea la cantidad de Cr^{+++} que aparece a consecuencia de la reducción ejercida sobre el dicromato potásico por la Materia Orgánica- y el contenido en Carbono Orgánico de las muestras utilizadas.

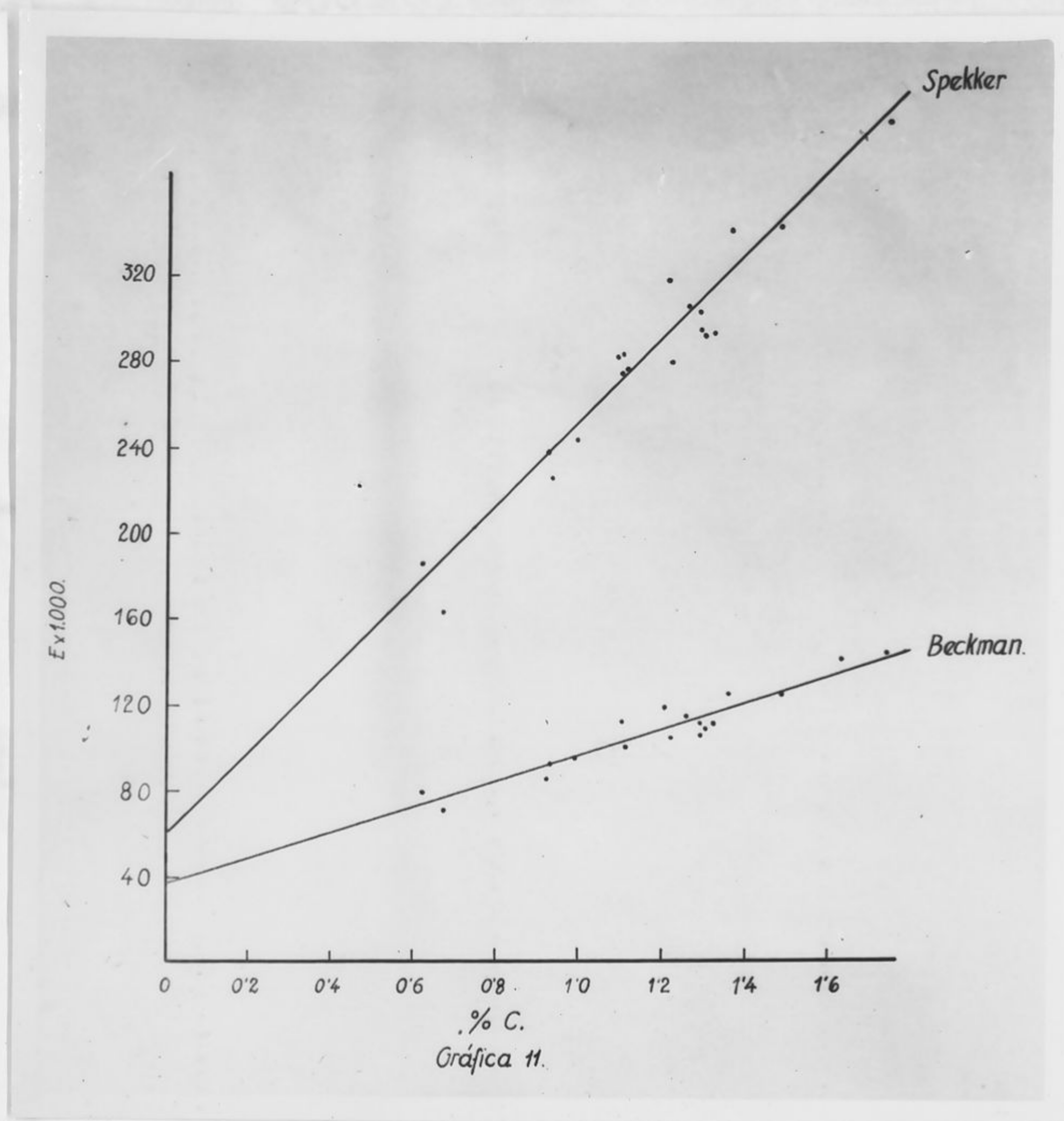
1143	9'25	6'83	4'84	1'32	112	233
1122	8'40	6'03	4'74	1'29	111	304
1153	8'60	6'11	4'98	1'36	125	341

Todos los datos que figuran en esta tabla son promedio de tres determinaciones.

TABLA XV

Muestra nº	CO ₂ total (cgr.)	CO ₂ de CO ₃ ⁻ (cgr.)	CO ₂ de mat. org. %	Corg. %	Extinción (E x 1000)	
					Beckman	Spekker
1204	8'03	6'89	2'34	0'62	79	186
1207	10'55	8'84	3'42	0'93	92	225
1081	8'56	5'84	5'44	1'48	126	343
1083	8'70	7'00	3'40	0'92	86	238
1169	10'68	8'30	4'76	1'29	106	295
1082	8'41	5'42	5'98	1'63	132	-
1072	7'12	5'07	4'10	1'11	101	276
1166	7'64	5'82	3'64	0'99	96	243
1236	6'72	5'48	2'48	0'67	71	163
1077	8'61	5'42	6'38	1'74	144	392
1110	10'01	7'80	4'42	1'21	120	318
1139	7'47	5'17	4'60	1'26	115	306
1144	8'46	6'45	4'02	1'10	113	283
1215	8'13	6'12	4'02	1'10	104	275
1140	8'15	5'92	4'46	1'22	106	280
1129	7'42	5'42	4'00	1'09	103	282
1118	7'92	5'53	4'78	1'30	109	292
1143	9'25	6'83	4'84	1'32	112	293
1122	8'40	6'03	4'74	1'29	111	304
1153	8'60	6'11	4'98	1'36	125	341

Todos los datos que figuran en esta Tabla son promedio de tres determinaciones.



A partir de estos datos puede deducirse la ecuación:

$$\%C = \frac{(E \times 1000) - 36'8}{60}$$

válida para las medidas realizadas con el espectrofotómetro Beckman DU y que nos da el % C, conocido el valor de la extinción.

Es evidente que el valor de la extinción depende de la longitud de onda utilizada en la medida y, en consecuencia, del aparato utilizado. De aquí, que operando en las condiciones que se especifican en la Parte Experimental con el espectrofotómetro Spekker de Hilger se obtengan los valores que se ordenan en la Tabla XV y representan en la Gráfica 11, a partir de los cuales se obtiene la ecuación:

$$\%C = \frac{(E \times 1000) - 59'6}{191}$$

Aplicadas estas ecuaciones a las 20 muestras tomadas, como dijimos, estadísticamente se obtienen los valores que se condensan en la Tabla XVI.

TABLA XVI

Muestra nº	% C (comb.)	Extinción (E x 1.000)		% C (por aplic. fórmulas)		% Error	
		Beckman	Spekker	Beckman	Spekker	Beckman	Spekker
1204	0'62	79	186	0'70	0'66	+12'9	+6'4
1207	0'93	92	225	0'92	0'87	- 1'1	-6'4
1081	1'48	126	343	1'48	1'48	0'0	0'0
1083	0'92	86	238	0'82	0'93	-10'8	+1'1
1169	1'29	106	295	1'15	1'23	-10'8	-4'6
1082	1'63	132	-	1'58	--	- 3'1	-
1072	1'11	101	276	1'07	1'13	- 3'6	+1'8
1166	0'99	96	243	0'98	0'96	- 1'0	-3'0
1236	0'67	71	163	0'57	0'54	-14'9	-19'4
1077	1'74	144	392	1'78	1'73	+ 2'3	-0'6
1110	1'21	120	318	1'38	1'35	+14'0	+11'6
1139	1'26	115	306	1'30	1'29	+ 2'4	+2'4
1144	1'10	113	283	1'27	1'16	+15'4	+5'4
1215	1'10	104	275	1'12	1'12	+ 1'8	+1'8
1140	1'22	106	280	1'15	1'15	- 5'7	-5'7
1129	1'09	103	282	1'10	1'16	+ 0'9	+6'4
1118	1'30	109	292	1'20	1'21	- 7'7	-6'9
1143	1'32	112	293	1'25	1'22	- 5'3	-7'6
1122	1'29	111	304	1'23	1'27	- 4'6	-1'5
1153	1'36	125	341	1'47	1'47	+ 8'1	+8'1

Con objeto de comprobar más extensamente la validez de las fórmulas anteriores se determinó, operando en forma similar a como lo hicimos con las 20 muestras ya estudiadas el Carbono total y de Carbonatos en otras 18 muestras elegidas al azar. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla XVII.

TABLA XVII

Muestra no	CO ₂ total (cgr.)	CO ₂ de CO ₃ ⁼ (cgr)	CO ₂ de mat. org. %	C _{org} %	Extincion (E x 1000)	% C _{org} . (Aplic. fórmula)	% Error
38	8'14	6'52	3'24	0'87	86	0'82	- 5'7
11	9'26	7'40	3'72	1'00	89	0'87	-13'0
16	8'00	6'47	3'06	0'83	88	0'85	+ 2'4
799	7'33	3'94	6'78	1'83	148	1'85	+ 1'1
168	11'90	7'50	8'80	2'38	178	2'35	- 1'3
231	7'87	3'66	8'42	2'27	178	2'35	+ 3'5
73	7'62	4'86	5'52	1'49	119	1'37	- 8'0
160	1'22	0'06	2'32	0'63	76	0'65	+ 3'2
804	7'10	3'93	6'34	1'71	139	1'70	- 0'6
342	5'32	5'18	0'28	0'08	34	--	--
230	6'59	3'97	5'24	1'41	115	1'30	- 7'8
69	8'32	5'20	6'24	1'68	133	1'60	- 4'8
228	6'60	3'39	6'42	1'73	137	1'67	- 3'5
375	7'49	4'21	6'56	1'77	135	1'63	- 7'9
80	7'55	4'66	5'78	1'56	117	1'33	-14'7
285	8'83	5'69	6'28	1'70	143	1'77	+ 4'1
212	6'87	3'50	6'74	1'82	143	1'77	- 2'7
100	9'10	6'10	6'00	1'62	135	1'63	+ 0'6

El error observado en estas muestras es, como puede verse, de orden similar al determinado en las muestras anteriores.

Con objeto de establecer el valor comparativo del método que describimos, se determinó el contenido en C orgánico de las 20 muestras primeras por los procedimientos volumétricos a nuestro juicio más exactos, es decir, según las técnicas propuestas por Walkley y Burriel. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla XVIII, en la que para facilitar la comparación repetimos los valores del error que se comete con el método colorimétrico que estudiamos y que citamos en Tablas anteriores.

1082	1'63	3'11	2'87	1'70
1072	1'11	2'38	1'71	1'50
1166	0'99	2'36	1'25	1'30
1236	0'67	1'44	0'71	0'50
1077	1'74	3'23	2'07	1'70
1110	1'21	2'56	1'61	1'21
1139	1'26	3'26	1'71	1'41
1144	1'10	2'56	1'38	1'11
1215	1'10	2'56	1'46	1'11
1140	1'22	3'29	1'82	1'52
1129	1'09	2'29	1'55	0'99
1118	1'30	2'74	1'77	1'18
1141	1'32	2'80	1'80	1'21
1122	1'29	2'71	1'16	1'17
1153	1'36	2'85	-	1'23

TABLA XVIII

Muestra nº	% C (combustión)	MnO ₄ K 0'1N gastado (c.c.)	Cr ₂ O ₇ K ₂ 1 N (c.c.)	% C según método:		% Error según método:			
				Burriel	Walkley	Burriel	Walkley	colorimétrico	
								Beck.	Spék.
1204	0'62	1'21	0'85	0'52	0'68	-16'1	+ 9'7	+12'9	+ 6'4
1207	0'93	1'92	1'08	0'83	0'86	-10'7	- 7'5	- 1'1	- 6'4
1081	1'48	3'32	2'02	1'43	1'62	- 3'3	+ 9'5	0'0	0'0
1083	0'92	1'92	1'31	0'83	1'05	- 9'7	+14'1	-10'8	+ 1'1
1169	1'29	2'44	1'56	1'05	1'25	-18'6	- 3'1	-10'8	- 4'6
1082	1'63	3'47	2'17	1'50	1'74	- 7'9	+ 6'7	- 3'1	-
1072	1'11	2'95	1'41	1'27	1'13	+14'4	+ 1'8	- 3'6	+ 1'8
1166	0'99	2'36	1'28	1'02	1'02	+ 3'3	+ 3'3	- 1'0	- 3'0
1236	0'67	1'44	0'81	0'62	0'65	- 7'4	- 3'0	-14'9	-19'4
1077	1'74	3'93	2'27	1'70	1'82	- 2'2	+ 4'6	+ 2'3	- 0'6
1110	1'21	2'56	1'67	1'11	1'34	- 8'2	+10'7	+14'0	+11'6
1139	1'26	3'26	1'71	1'41	1'37	+ 1'1	+ 8'7	+ 2'4	+ 2'4
1144	1'10	2'58	1'38	1'11	1'10	+ 0'9	0'0	+15'4	+ 5'4
1215	1'10	2'56	1'46	1'11	1'17	+ 0'9	+ 6'4	+ 1'8	+ 1'8
1140	1'22	3'29	1'62	1'42	1'30	+16'3	+ 6'5	- 5'7	- 5'7
1129	1'09	2'29	1'50	0'99	1'20	- 9'1	+10'1	+ 0'9	+ 6'4
1118	1'30	2'74	1'77	1'18	1'42	- 9'2	+ 9'2	- 7'7	- 6'9
1143	1'32	2'80	1'60	1'21	1'28	- 8'3	- 3'0	- 5'3	- 7'6
1122	1'29	2'71	1'16	1'17	1'33	- 9'3	+ 3'1	- 4'6	- 1'5
1153	1'36	2'85	-	1'23	-	- 9'5	-	+ 8'1	+ 8'1

El inconveniente fundamental que ofrece la utilización de este método espectrofotométrico, es la posibilidad de variación de los valores de la extinción por causas inherentes al aparato concreto que se utilice, variación que falsearía los resultados obtenidos por las ecuaciones utilizadas. Es, por ello, imprescindible la comprobación frecuente de que el aparato suministra idénticos valores de la extinción para muestras conteniendo las mismas cantidades de sal crómica tratada en idénticas condiciones operatorias a las utilizadas en la determinación.

Reactivos

AgNO₃

Ag₂SO₄

Ag₂CO₃

Ag₂O

HNO₃

HNO₃Ag

Indicador

SO₄Fe. 7 H₂O

PO₄H₃ conc.

Fe(CN)₆K₃

KOH

KNO₃

As₂O₃

APARATOS.

Horno eléctrico de combustión Herón.

Espectrofotómetro Beckman Mod. DU. Operaciones en la

misma forma indicada en la primera parte de este

Memoria.

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS.-

NaOH Merck R.A.

Cl₂Ca escoriforme D'Hemio

Abstronlita D'Hemio R.A.

SO₄H₂ conc. Probus R.A.

Cr₂O₇K₂ Probus R.A. Disolución 1 N

ClH Probus R.A. Solución 1:10

NO₃H conc. Probus R.A.

NO₃Ag Probus R.A.

Indicador Difenilamina

SO₄Fe. 7 H₂O Probus R.A.

PO₄H₃ conc. D'Hemio Q.P.

Fe(CN)₆K₃ Probus R.A.

KOH Merck R.A.

MnO₄K Probus R.A.

As₂O₃ Merck R.A.

APARATOS.-

Horno eléctrico de combustión Herón.

Espectrofotómetro Beckman Mod. DU. Operamos de la

misma forma indicada en la primera parte de esta

Memoria.

Absorciómetro Spekker de Hilger. Utilizamos filtro naranja.

Material de vidrio aforado contrastado.

Material de vidrio Pyrex.

Navecillas de porcelana Rosenthal.

DETERMINACION DEL CARBONO TOTAL Y DE CARBONATOS.-

Para la determinación del Carbono total utilizamos, en síntesis, el dispositivo adoptado por Winters y Smith, compuesto por: Una bala que nos suministra la necesaria corriente de oxígeno, el cual, en su salida, le hacemos burbujear por una disolución concentrada de NaOH, pasando a continuación por una torre de vidrio dividida en tres pisos en cada uno de los cuales colocamos NaOH en lentejas, Cal sodada y Cl_2Ca , respectivamente. Seguidamente dirigimos por medio de un apropiado tubo dicha corriente de oxígeno a través del tubo de combustión en cuya parte central colocamos la navecilla conteniendo 500 mgr. de suelo finamente pulverizado secado a $30^{\circ}C$, manteniendo la combustión del mismo a $950^{\circ}C$ durante 15 minutos. El CO_2 originado en la combustión burbujea a través de un lavador triple de gases conteniendo ácido sulfúrico concentrado, recogiendo dicho gas, a continuación, en un tubo en U, provisto de llaves en ambas ramas, que contenía Abstronlita. Detrás de este tubo situamos otro idéntico a él al objeto de que nos indicase el justo momento en que el Adsorbente del primero se hubiera agotado. Por último, cerramos el tren de adsorción con un lavador de gases conteniendo ácido sulfúrico concentrado.

Antes de pesar el tubo en U lo dejamos en un desecador conteniendo Cl_2Ca hasta que alcanza la temperatura ambiente, abriendo las llaves del mismo al tiempo de pesar.

Para efectuar la determinación de Carbonatos seguimos la técnica de Fresenius y Classen. El aparato empleado constaba, en resumen, de las siguientes partes:

Un lavador de gases conteniendo disolución concentrada de NaOH , un tubo en U -provisto de llave en ambas ramas- que contenía Cal sodada; matraz de reacción provisto de tapón de goma, el cual lleva tres agujeros destinados uno de ellos al aire de entrada el cual se hace pasar previamente por la disolución de sosa y por el tubo en U antes citados; otro, donde va ajustado un tubo provisto de llave por medio del cual dejamos caer el ClH que sirve para descomponer la muestra, y el tercero donde va ajustado el tren de adsorción compuesto de las mismas partes esenciales que el que nos sirvió para la determinación del Carbono total, anteponiéndole un refrigerante y un lavador de gases conteniendo disolución nítrica de NO_3Ag . Todas las operaciones se llevaron a cabo de la misma forma descrita anteriormente, de acuerdo con la receta dada por Fresenius.

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DEL CARBONO ORGANICO.-

Di-

chas experiencias las realizamos ateniéndonos a la técnica propuesta por Carolan, utilizando en cada una de ellas 500 mgr. de suelo finamente pulverizado secado a 30°C . Para la filtración utilizamos papel de filtro Albet nº 238. Las lecturas espectrofotométricas las hacemos en el Spekker con filtro naranja, utilizando cubetas de 4 cm. de espesor y en el

Beckman a una longitud de onda de 590 m μ .

Al efectuar la comparación de los métodos de Walkley y Burriel con el propuesto seguimos íntegramente la técnica por ellos prescrita.

1.- Se ha determinado mediante procedimiento gravimétrico el contenido en Carbono Orgánico de 20 muestras tomadas estadísticamente y representativas de los suelos de la Vega de Granada, contenido en Carbono que se ha determinado, así mismo, mediante un procedimiento espectrofotométrico en el que se sigue, en esencia, las técnicas de Walkley y Carlén habiéndose encontrado una buena correlación entre los valores obtenidos por los dos métodos y deducido fórmulas para el espectrofotómetro Beckman DU :

$$X_C = \frac{(E \times 1000) - 10^6}{50} \quad \text{y para el absorciómetro Spekker}$$

$$\text{de Hilger} \quad X_C = \frac{(E \times 1000) - 10^6}{120} \quad \text{que utilizando uno}$$

de los dos aparatos citados permite el cálculo directo del contenido en Carbono de muestra alguna conocido el valor de la Extinción.

2.- Se ha constatado el valor de las fórmulas utilizadas determinando el contenido en Carbono Orgánico de otras 18 muestras elegidas al azar habiéndose obtenido resultados cuyo error es del mismo orden que el resultante de las 20 muestras estudiadas anteriormente.

3.- Se ha comparado el método con los procedimientos volumétricos de Walkley y Burriel, obteniéndose resultados cuyo error es del mismo orden en ambos grupos de técnicas.

4.- Los suelos de la Vega de Granada se caracterizan por su bajo contenido en Carbono Orgánico.

CONCLUSIONES

- 1.- Se ha determinado mediante procedimiento gravimétrico el contenido en Carbono Orgánico de 20 muestras tomadas estadísticamente y representativas de los suelos de la Vega de Granada, contenido en Carbono que se ha determinado, así mismo, mediante un procedimiento espectrofotométrico en el que se sigue, en esencia, las técnicas de Walkley y Carolan habiéndose encontrado una buena correlación entre los valores obtenidos por los dos métodos y deducido fórmulas para el espectrofotómetro Beckman DU :

$$\%C = \frac{(E \times 1000) - 36'8}{60} \quad \text{y para el absorciómetro Spekker}$$

de Hilger $\%C = \frac{(E \times 1000) - 59'6}{191}$ - que utilizando uno

de los dos aparatos citados permiten el cálculo directo del contenido en Carbono de Materia Orgánica conocido el valor de la Extinción.

- 2.- Se ha constatado el valor de las fórmulas utilizadas determinando el contenido en Carbono Orgánico de otras 18 muestras elegidas al azar habiéndose obtenido resultados cuyo error es del mismo orden que el resultante de las 20 muestras estudiadas anteriormente.
- 3.- Se ha comparado el método con los procedimientos volumétricos de Walkley y Burrial, obteniéndose resultados cuyo error es del mismo orden en ambos grupos de técnicas.
- 4.- Los suelos de la Vega de Granada se caracterizan por su bajo contenido en Carbono Orgánico.

C- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE AGUA OXIGENADA.

I- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.-

A través de la bibliografía consultada puede observarse que son muchos y de diversa índole los métodos propuestos para la determinación cuantitativa del Peróxido de hidrógeno.

Utilizan técnicas iodométricas Kolthoff (42), Rosenmund(43), Alkiyama y Yasni (44), Balls y Hale (45), Gargallo (46), J.Mattner y R. Mattner (47) y, por último, Singh y Malik (48) que utilizan como agente reactivo una mezcla de IK y SO_3Na_2 .

Efectúan la determinación haciendo uso de hipohalogenitos Manchot y Oberhauser (49) que utilizan hipobromito, Tomicek y Filipovic (50) que emplean hipoclorito e hipobromito sódico y Rius y Beltran (51) que valoran con hipoclorito sódico.

Hacen uso, como reactivo, de anhídrido arsenioso Rupp y Siebler (52) y B.Singh y A.Singh (53).

Proponen métodos permanganimétricos: Allen (54), Gleu (55), Fehre (56), Matthews (57), Bauer (58), Huckaba y Keyes (59), Rius y Zulueta (60) y Huckaba y Keyes (61) que efectúan un estudio sobre la precisión alcanzada con esta técnica.

Aconsejan el uso de sales céricas: Jansens (62), Berry(63),

Raghava (64), Hickman (65) y Csányi y Solymosi (66).

Recomiendan métodos de descomposición con subsiguiente medida del volumen de oxígeno desprendido: Haight (67), Schramek y Giehler (68), Fujita y Kodama (69), Feibelmann (70), Allan y Elliot (71), Clark (72), Matsuura (73) y Hurdis y Romeyn (74) los cuales una vez efectuada la descomposición del peróxido calculan su concentración por diferencia de peso entre la muestra original y el agua residual.

Smith y Wilcox (75) utilizan como agente reactivo IO_3K .

A su vez, Denigés (76) y Vulterin y Zýka (77) aconsejan el uso de ferricianuro potásico en medio alcalino.

Belcher y West (78) se sirven de la sal Fe^{+++} -procedente de una solución de sal Fe^{++} - oxidada por el H_2O_2 para determinarla mediante $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}_2$.

Burriel, Lucena y Arribas (79) hacen uso de las sales mercuriosas como agentes reductimétricos.

Saito y Sato (80) utilizan un exceso de disolución de Mn^{3+} , valorando el exceso mediante SO_4Fe .

Efectúan la determinación con IO_4K B.Singh y A.Singh(81).

Tudt (82) se fundamenta sobre la teoría de las células galvánicas para llevar a cabo la determinación del peróxido en cuestión.

Aconsejan la técnica de análisis polarográfico Giguere y Jaillet (83) y Pellequer (84).

Correia (85) hace un estudio de los factores que influyen en todas aquellas técnicas que exigen el uso de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$.

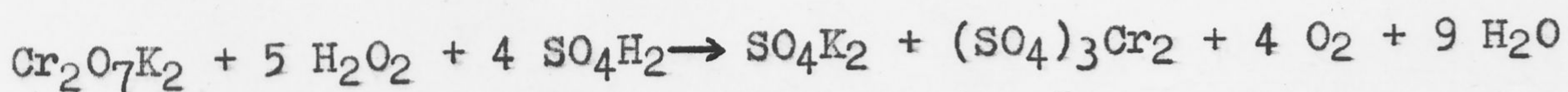
Reichert, Neight y Rudel (86) efectúan una revisión de los métodos existentes.

Por último, otra serie de investigadores proponen el uso

de métodos colorimétricos: Feist (87) y Allsopp (88) utilizan sales de vanadio. Eisenberg (89), Miller y Mac-Pherson (90), Humpoletz (91) y Tschesche, Korte y Bethge (92) recomiendan la utilización de sales de titanio. Efectúan la determinación colorimétrica por medio de sales férricas -procedentes de la oxidación de una solución de sal Fe^{++} mediante el H_2O_2 presente en la muestra-: Peters, Masters y French (93) que utilizan SCN^- , Schuler (94) que propone como reactivo sal de aminopirina y Musha, Higashino y Doi (95) que usan el reactivo denominado Ferron. Patrick y Wagner (96) y Oveston y Rees (97) recomiendan como reactivo IK con subsiguiente medida colorimétrica del iodo liberado; Savage (98) siguiendo la misma pauta que los anteriores efectúa la medida del ioduro de almidón formado. Por último, Denigés (99) utiliza una técnica nefelométrica.

Como se deduce de lo que antecede, los métodos basados en técnicas espectrofotométricas se caracterizan, en general, bien por su poca precisión bien por requerir reactivos raros ó costosos. Creímos, por ello, de utilidad ensayar la aplicación del dicromato potásico a la determinación espectrofotométrica que nos ocupa pues de ser suficientemente exacta habría de tener la ventaja de su rapidez y economía.

El único antecedente bibliográfico que encontramos fué el trabajo de Ross (100) en el que recogiendo las experiencias de Baumann (101) determina agua oxigenada midiendo el volumen de oxígeno que se desprende a través de la reacción:



Basándonos en esta misma reacción, nuestro método habría de permitir la determinación de agua oxigenada bien agregándole un exceso medido de dicromato potásico y determinando a continuación tal exceso por una técnica espectrofotométrica, bien midiendo por la misma técnica el Cr^{+++} que aparece a consecuencia de la reducción. Optamos por este segundo procedimiento ya que el primero obligaría al empleo de solución de dicromato potásico de concentración exactamente conocida, con el consiguiente inconveniente.

Procedimos en consecuencia al estudio de los factores que pueden afectar a la valoración, teniendo en cuenta lo antedicho y en el orden que a continuación exponemos:

$[H_2O_2]$ (p.p.m.)	148	370	592	814	1036	1258	1480	1702	1924
a)	41	82	123	164	205	246	287	328	369
b)	44	88	132	176	220	264	308	352	396
c)	12	24	36	48	60	72	84	96	108

II- ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE AFECTAN A LA DETERMINACION.

1- ORDEN DE ADICION DE LOS REACTIVOS.-

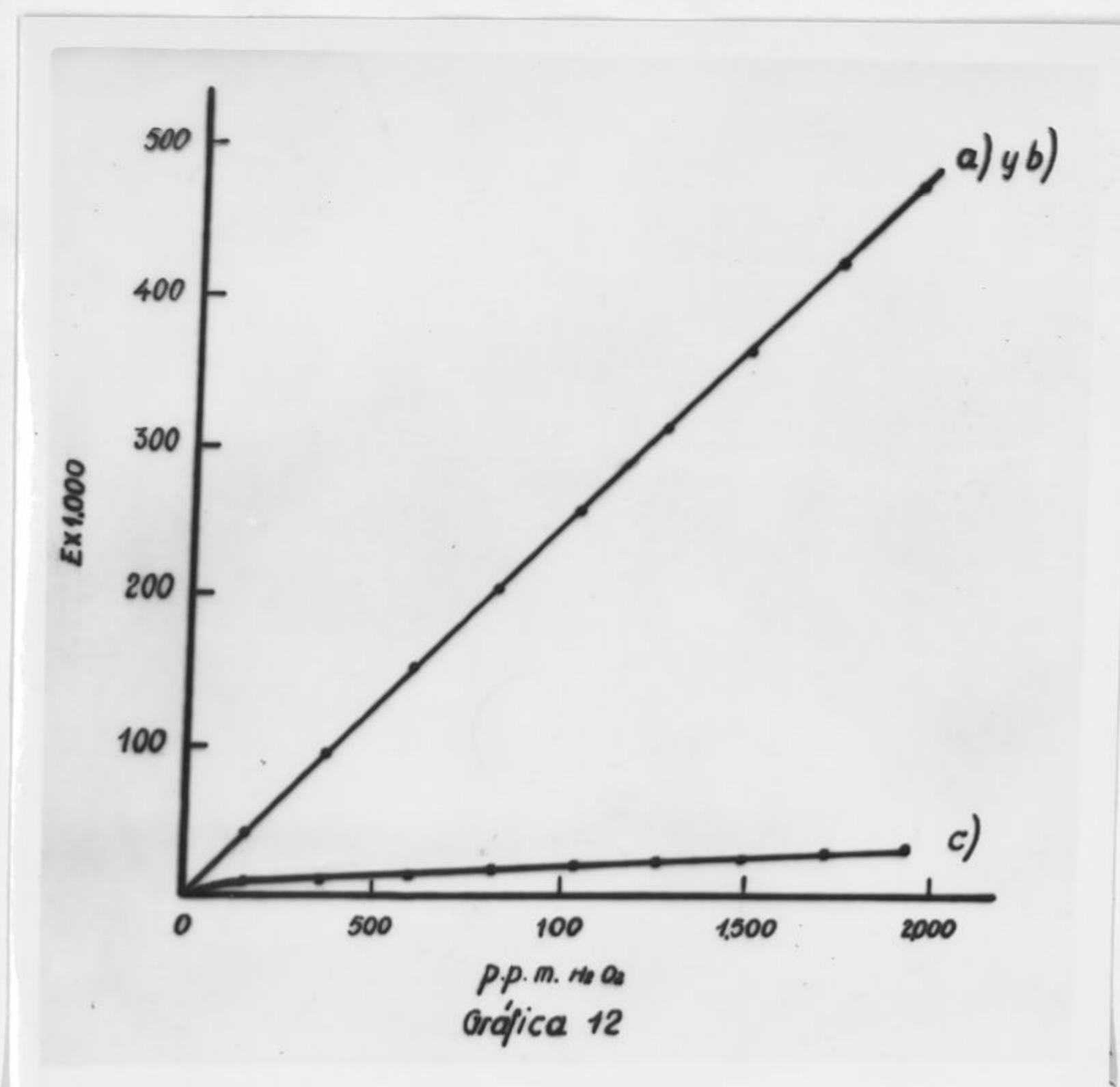
Para la realización de este estudio efectuamos tres series de experiencias, consistentes en que agregamos los reactivos en los tres distintos órdenes siguientes:

- a) Dicromato potásico, ácido sulfúrico y agua oxigenada.
- b) Agua oxigenada, ácido sulfúrico y dicromato potásico.
- c) Agua oxigenada, dicromato potásico y ácido sulfúrico.

Los resultados obtenidos se recopilan en la Tabla XIX y representan en la Gráfica 12.

TABLA XIX.

[H ₂ O ₂] (p.p.m.)	148	370	592	814	1036	1258	1480	1702	1924
	Valores de E x 1000								
a)	41	98	152	202	258	312	368	427	478
b)	44	102	156	205	260	312	370	422	-
c)	12	14	14	18	22	22	26	34	32



De la observación de los datos que anteceden se deduce que la Ley de Beer se cumple bien, operando en las condiciones detalladas en la Parte Experimental, agregando los reactivos en el orden indicado en los apartados a) y b), no cumpliéndose si se sigue el orden citado en c).

Cabía esperar que operando según el orden de adición b) hubiera una descomposición del agua oxigenada originada por el efecto exotérmico que tiene lugar al adicionar el ácido sulfúrico sobre ella. Los datos obtenidos demuestran, sin embargo, que permanece inalterada, lo que, sin duda, es debido al efecto estabilizador del ácido.

Es también de señalar el hecho de que, como dijimos, operando según el orden de adición c) no se cumple la Ley de Beer, y que los valores de la extinción que se obtienen son muy inferiores en cuantía a los obtenidos por los otros órdenes de adición. Lo que se explica admitiendo una descomposición catalítica del agua oxigenada por acción del dicromato potásico, confirmando de este modo el trabajo realizado por Bobtelsky (102) sobre este tema.

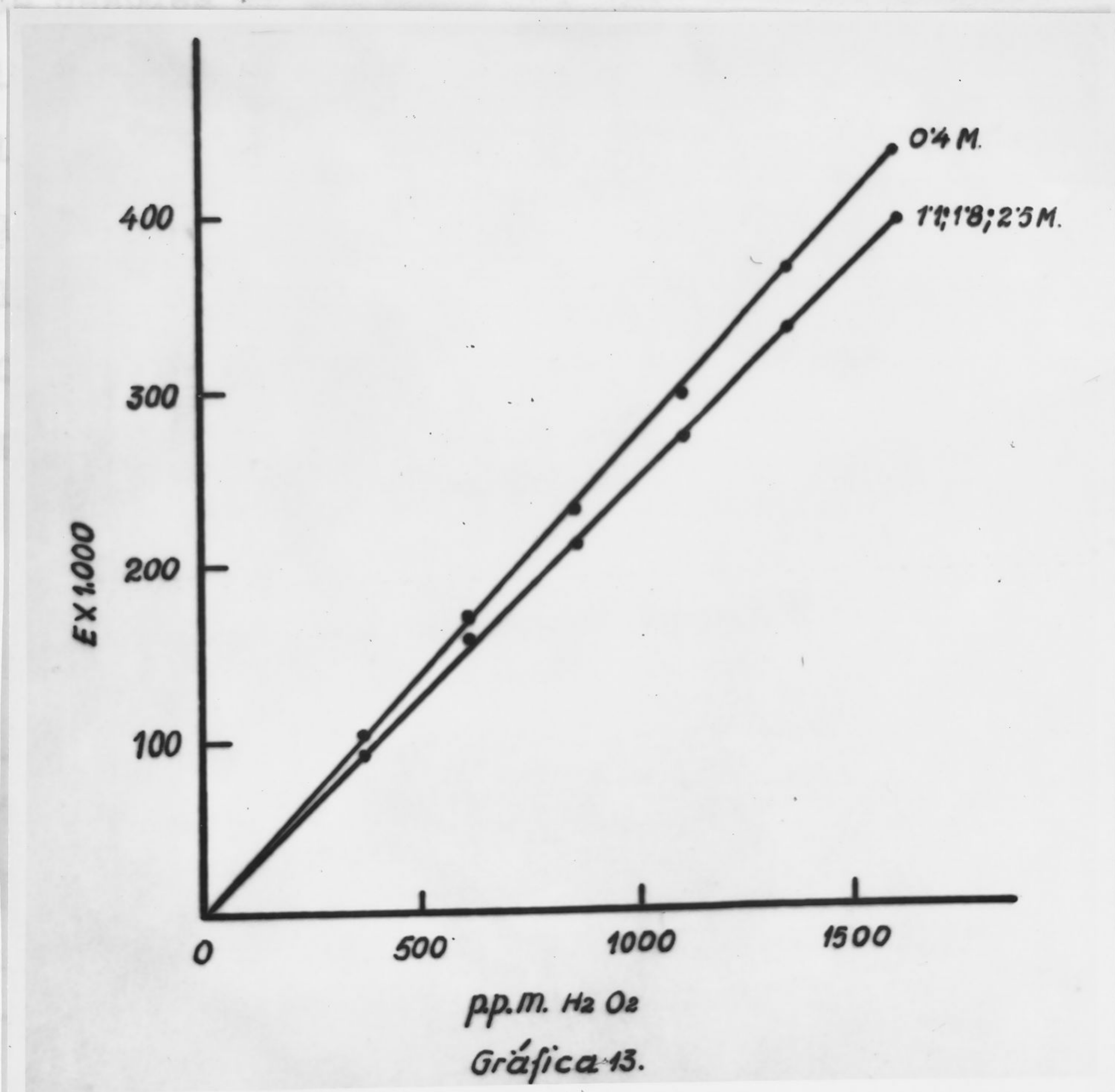
2- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ACIDO SULFURICO.-

Efectuan

do el orden de adición de los reactivos en las condiciones antes indicadas, y que se detallan en la Parte Experimental, hemos efectuado cuatro series de experiencias cuyos resultados se resumen en la Tabla XX y Gráfica 13.

TABLA XX

[H ₂ O ₂] (p.p.m.)	Valores de E x 1.000 para [SO ₄ H ₂]			
	0'4 M	1'1 M	1'8 M	2'5 M
366	102	93	94	97
610	170	155	156	157
854	232	211	214	215
1098	296	269	271	277
1342	370	333	332	335
1586	438	395	392	394



De cuyos datos se deduce:

- 1º- Que para una acidez sulfúrica, aproximadamente, 0'4 M se cumple la Ley de Beer, dando valores de la extinción más altos que los correspondientes a mayores concentraciones de ácido sulfúrico.
- 2º - Que para valores de la acidez comprendidos entre 1'1 y 2'5 M se cumple la Ley de Beer, siendo el valor de la extinción independiente de la acidez.

3- ESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES.-

Operando según las directri

ces señaladas anteriormente hemos podido comprobar:

- 1º- Que efectuando la lectura espectrofotométrica inmediatamente después de añadidos los reactivos se obtiene un valor de la extinción ligeramente alto, cosa que, por otra parte, es lógica debido a la existencia de ácido percrómico que, aunque muy fugaz, todavía puede quedar alguna parte de él en la disolución.
- 2º- Que desde los 5 minutos hasta 1 hora después se mantiene, prácticamente, estable el valor de la extinción.

Hechos que pueden comprobarse por observación de la Tabla

XXI.

TABLA XXI.

T en MINUTOS	0	5	10	15	20	30	60
E x 1000	383	374	373	372	371	368	365

4- LIMITES ENTRE LOS QUE SE CUMPLE LA LEY DE BEER.- En las con-

diciones que se señalan en los anteriores apartados, y que se detallan en la Parte Experimental, la Ley de Beer se cumple, por lo menos, en el intervalo estudiado, ó sea de 0 a 1.924 p.p.m., aunque los bajos valores de la extinción obtenidos para concentraciones inferiores a 148 p.p.m. no aconsejan el uso del método para tan pequeñas concentraciones.

III- ERROR DEL METODO.

Para determinar el error del método tomamos 9 standards de concentración conocida que llevamos sobre una curva patrón trazada previamente. Los resultados obtenidos pueden observarse en la Tabla XXII.

TABLA XXII

p.p.m. H ₂ O ₂ puestos	Valor de E encontrado	Valor de E calculado	p.p.m. H ₂ O ₂ encontrados	Diferencia	% Error
106	0'031	0'031	106	0	0
318	0'087	0'083	335	+ 17	+ 5'3
530	0'136	0'134	533	+ 3	+ 0'5
742	0'188	0'187	745	+ 3	+ 0'4
954	0'242	0'238	961	+ 7	+ 0'7
1166	0'290	0'291	1166	0	0
1378	0'341	0'342	1378	0	0
1590	0'397	0'396	1590	0	0
1802	0'451	0'446	1815	+ 13	+ 0'7

Los cuales nos indican que utilizando este método se obtienen errores pequeños.

IV- PRECISION DEL METODO.-

Se ha determinado mediante 13 disoluciones de concentración conocida, obteniéndose los resultados que se exponen en la Tabla XXIII, de cuyos datos se deduce que la desviación media del método es de $\pm 0'002$, la desviación normal $\pm 0'0026$ y la desviación probable de $\pm 0'0017$.

TABLA XXIII.

Matraz	E x 1000	Matraz	E x 1000	Matraz	E x 1000
1	364	6	363	11	370
2	363	7	366	12	366
3	363	8	366	13	370
4	365	9	366	-	-
5	370	10	366	-	-

lución arriba citada, la cual se valora por dos distintos métodos. En principio, la realizamos utilizando como agente reactivo MnO_4K , según la técnica descrita por Treadwell (103); ahora bien, como en ocasiones se le agregan al H_2O_2 , para su conservación, sustancias que pudieran hacer que obtuviésemos con el método permanganométrico resultados excesivamente altos, es por lo que además efectuamos su valoración mediante IK según la técnica de Kingsett descrita por Treadwell (104). Ambos métodos nos dieron resultados concordantes. En consecuencia, op-

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS.-

$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ Probus R.A. Disolución 1 N.

SO_4H_2 conc. Probus R.A.

H_2O_2 Forest de 30 % en peso.

MnO_4K Probus R.A.

As_2O_3 Merck R.A.

IK Merck R.A.

$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ Merck R.A.

APARATOS .-

Espectrofotómetro Beckman Mod.DU, con el que operamos a sensibilidad constante por adecuado ajuste de la rendija.

Material aforado contrastado.

DISOLUCION DE AGUA OXIGENADA.-

Se preparó por dilución de la solución arriba citada, la cual se valora por dos distintos métodos. En principio, la realizamos utilizando como agente reactivo MnO_4K , según la técnica descrita por Treadwell (103); ahora bien, como en ocasiones se le agregan al H_2O_2 , para su conservación, sustancias que pudieran hacer que obtuviésemos con el método permanganimétrico resultados excesivamente altos, es por lo que además efectuamos su valoración mediante IK según la técnica de Kingzett descrita por Treadwell (104). Ambos métodos nos dieron resultados concordantes. En consecuencia, op-

tamos por la técnica permanganométrica para el resto de las valoraciones dada su mayor economía. El contraste de la disolución de H_2O_2 lo efectuamos cada 4 ó 5 horas.

ORDEN DE ADICION DE LOS REACTIVOS.-

Agregamos sobre matraces aforados de 50 c.c., 5 c.c. de la disolución de dicromato potásico y 3 c.c. de ácido sulfúrico concentrado. Lavamos las paredes del matraz mediante agua destilada y lo dejamos enfriar hasta la temperatura ambiente en un baño de agua. Conseguido tal extremo, agregamos las diferentes cantidades de disolución de agua oxigenada que se indicaron en la Tabla XIX. Agitamos la mezcla y después de enrasar se hace la lectura espectrofotométrica al cabo de 5-10 minutos a una longitud de onda de 590 m μ . Por adecuado cambio del orden de adición de los reactivos, en las mismas cantidades indicadas, se consiguieron los datos que a su tiempo se consignaron.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ACIDO SULFURICO.-

Preparamos 4 series de disoluciones compuestas, cada una, de 6 distintos standards.

Para la obtención de la primera serie se agregó a cada uno de los matraces que la componían 5 c.c. de la disolución de dicromato potásico, 1 c.c. de ácido sulfúrico concentrado y después de lavar y enfriar, de la forma indicada en el apartado anterior, se adicionaron las distintas cantidades de la disolución de H_2O_2 indicadas en la Tabla XX. Tras agitar y enrasar a 50 c.c. se hizo la lectura en el espectrofotómetro en las mismas condiciones antes indicadas.

Las tres restantes series se prepararon de forma similar a ésta, consistiendo la modificación introducida en ellas en que las cantidades adicionadas de SO_4H_2 fueron 3, 5, y 7 c.c. respectivamente.

ESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES.-

Para realizar dicho estudio operamos sobre un matraz aforado de 50 c.c. al que adicionamos 5 c.c. de la disolución de dicromato potásico, 3 c.c. de ácido sulfúrico y 20 c.c. de disolución de agua oxigenada al 0'37 %. Realizamos las mismas operaciones ya indicadas en apartados anteriores y efectuamos la lectura espectrofotométrica a los tiempos indicados en la Tabla XXI.

ERROR DEL METODO.-

Se efectuó el estudio del error obteniendo una curva patrón trazada mediante 9 standards que se prepararon de forma similar a como se indicó en el apartado anterior y conteniendo 212, 424, 636, 848, 1060, 1272, 1484, 1696 y 1908 p.p.m. de agua oxigenada. Al propio tiempo se prepararon, de idéntica forma, otras tantas disoluciones conteniendo las cantidades indicadas en la Tabla XXII, realizando la lectura en el espectrofotómetro, a una longitud de onda de 590 $\text{m}\mu$, a los 10 minutos, aproximadamente, de preparadas aquellas.

PRECISION DEL METODO.-

Se realizó la determinación preparando 13 disoluciones patrón conteniendo 5 c.c. de la disolución de dicromato potásico, 3 c.c. de SO_4H_2 conc. y 12 c.c. de disolución de H_2O_2 al 0'61 %, efectuando la lectura espectrofotométrica a 590 $\text{m}\mu$ de la misma forma indicada en el apartado anterior.

METODO OPERATORIO

Se agregan sobre un matraz aforado de 50 c.c., 5 c.c. de disolución, de dicromato potásico, aproximadamente, 1 N y 3 c.c. de ácido sulfúrico concentrado -aproximadamente 36 N-. Se lava el matraz, por su parte interior, con 10-15 c.c. de agua destilada. Se enfría la disolución hasta temperatura ambiente sumergiendo el recipiente en un baño de agua. Se introduce, seguidamente, en el mismo la muestra que, a ser posible, deberá contener una cantidad superior a unos 150 p.p.m. de H_2O_2 . Se agita fuertemente la mezcla durante unos segundos y se enrasa mediante agua destilada, procediendo a la lectura en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 590 $m\mu$ en el intervalo comprendido entre 5 y 20 minutos después de agregada la muestra sobre los reactivos.

El valor obtenido se compara frente a una curva patrón establecida mediante 3 ó 4 standards preparados de idéntica forma que la muestra.

CONCLUSIONES

- 1- En la determinación espectrofotométrica de agua oxigenada mediante dicromato potásico influye el orden de adición de los reactivos siendo recomendable que esta adición se verifique en el orden: dicromato potásico, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno. Si se opera según el orden: agua oxigenada, dicromato potásico y ácido sulfúrico, por ejercer el $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ una acción catalítica sobre la descomposición del H_2O_2 se obtienen resultados totalmente erróneos.
- 2- Influye en la determinación la concentración de ácido sulfúrico, siendo recomendable que la acidez del medio esté comprendida entre 1 y 2'5 M.
- 3- Las disoluciones son estables en el intervalo comprendido entre cinco minutos y una hora medido a partir del momento de la adición de los reactivos.
- 4- Se cumple la Ley de Beer si se opera en las condiciones prescritas en el intervalo comprendido, al menos, entre 0 y 1.924 p.p.m. aún cuando los bajos valores que se obtienen para concentraciones de agua oxigenada inferiores a 150 p.p.m. obligan a tomar esta concentración como límite inferior si se quiere operar en condiciones adecuadas de exactitud.
- 5- El error observado en la determinación está comprendido entre 0 y +5 %, siendo la desviación media observada del orden de $\pm 0'002$, la normal $\pm 0'0026$ y la probable de $\pm 0'0017$.

Donigés (76) lleva a cabo la determinación utilizando como agente reactivo ferricianuro potásico.

A su vez Walb y James (109) aplican a la determinación objeto de estudio el empleo de las sales cármicas.

Rupp y Siebler (52) efectúan la determinación mediante un

D- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE PERBORATOS.

Reichert, Neight y Sadal (86) ejecutan una revisión de

Vistos los correctos resultados que se obtienen en la determinación del agua oxigenada por el Método que venimos estudiando y teniendo en cuenta la similitud de reaccionabilidad de aquella con peróxidos y persales, tratamos de extender el uso del procedimiento a la determinación de estos compuestos.

Hemos iniciado este estudio con la determinación de Perborato sódico por ser éste una de las persales de mayor utilidad industrial.

I- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.-

Existen a través de la bibliografía consultada relativamente pocos métodos dedicados a la determinación cuantitativa de perboratos.

Utilizan técnicas yodométricas: J.Mattner (47), Kregten (105) y el propio Kregten (106) que aplica la técnica dada por Kolthoff (42) para la determinación de H₂O₂ a la determinación que nos ocupa.

Por otra parte, hacen uso de métodos de descomposición con subsiguiente medida volumétrica del oxígeno liberado: Feibelmann (70), Bohrisch (107) y Toul y Krasnec (108) que determinan la cantidad de persal por diferencia de peso.

Para ello realizamos las adecuadas experiencias -cuyo detalle

Denigés (76) lleva a cabo la determinación utilizando como agente reactivo ferricianuro potásico.

A su vez Walb y James (109) aplican a la determinación objeto de estudio el empleo de las sales céricas.

Rupp y Siebler (52) efectúan la determinación mediante anhidrido arsenioso.

Reichert, Neight y Rudel (86) ejecutan una revisión de los métodos existentes.

Por último, proponen una técnica colorimétrica, basada en el uso de ácido oxálico y curcumina, Láska y Rund (110).

Aun cuando en la bibliografía a nuestro alcance no hemos encontrado antecedente bibliográfico alguno relativo a la reacción en que se basa la determinación que nos ocupa, es lógico admitir que tal proceso tendrá lugar a través de una ecuación similar a la admitida por Ross para el agua oxigenada.

En este trabajo hemos seguido el orden que a continuación se indica.

II- ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE AFECTAN A LA DETERMINACION.

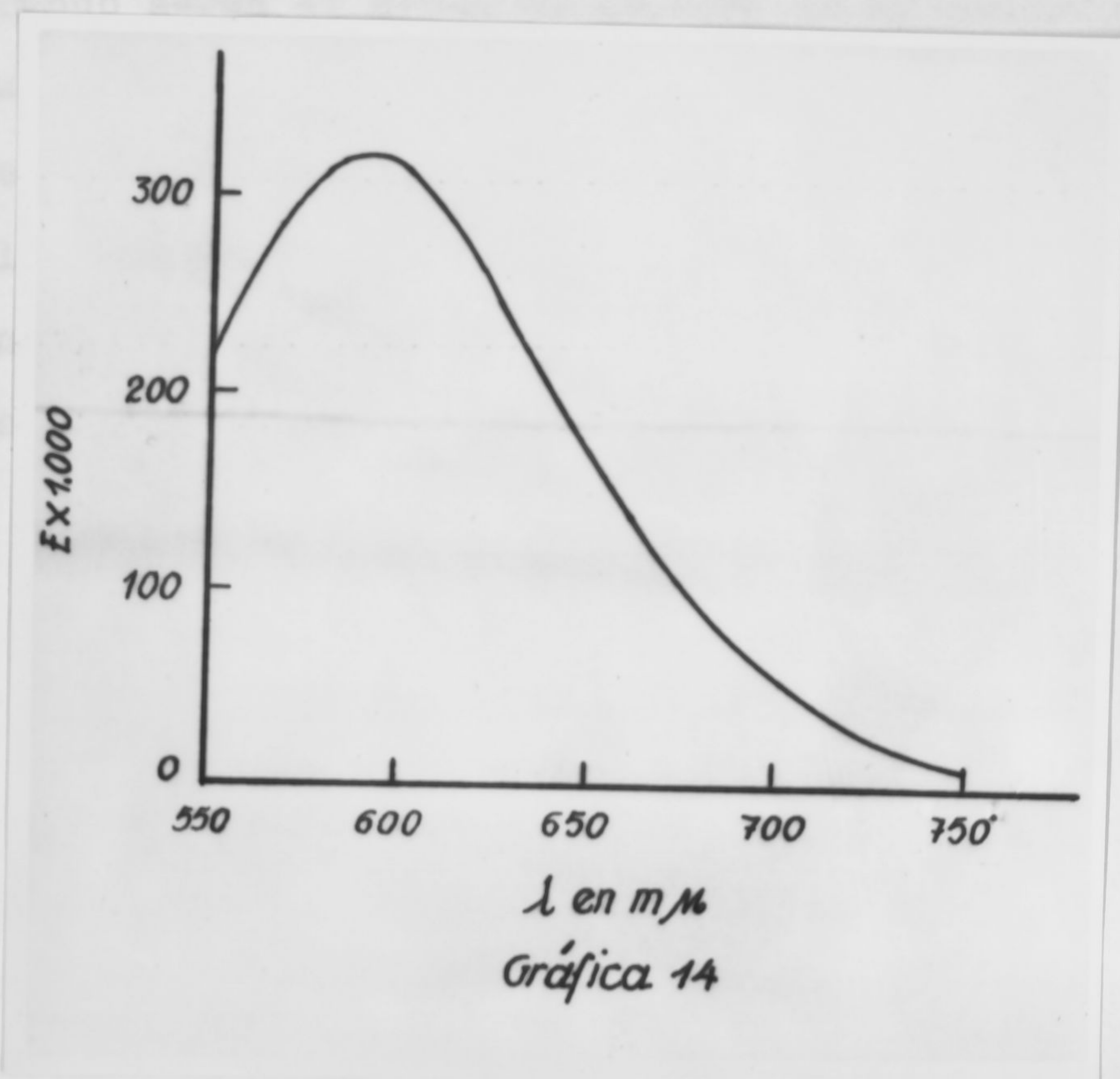
1- INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE BORATO SODICO SOBRE LA CURVA ESPECTRAL DEL SULFATO CROMICO.-

Dado que en todas las determinaciones que a continuación vamos a hacer se va a encontrar presente junto al Cr^{+++} el producto resultante de la descomposición del Perborato, hemos de cerciorarnos de que no ha de influir desde el punto de vista espectrofotométrico sobre aquel. Para ello realizamos las adecuadas experiencias -cuyo detalle

se dá en la Parte Experimental-, fruto de las cuales son los datos que se resumen en la Tabla XXIV y Gráfica 14, de los que se deduce que la adición de Borato sódico a la disolución de sulfato crómico no tiene influencia sobre su curva espectral.

TABLA XXIV

λ (m μ)	(SO ₄) ₃ Cr ₂	(SO ₄) ₃ Cr ₂ + B ₄ O ₇ Na ₂	λ (m μ)	(SO ₄) ₃ Cr ₂	(SO ₄) ₃ Cr ₂ + B ₄ O ₇ Na ₂
	Valores de E x 1000			Valores de E x 1000	
550	221	223	610	297	300
580	315	314	620	268	268
585	320	321	630	234	233
590	323	324	650	171	173
595	321	322	700	54	56
600	315	316	750	9	9



2- ORDEN DE ADICION DE LOS REACTIVOS.-

Al objeto de comprobar su influencia realizamos tres series de experiencias, agregando los reactivos en los siguientes órdenes:

- a) Dicromato potásico, ácido sulfúrico y perborato sódico.
- b) Perborato sódico, ácido sulfúrico y dicromato potásico.
- c) Perborato sódico, dicromato potásico y ácido sulfúrico.

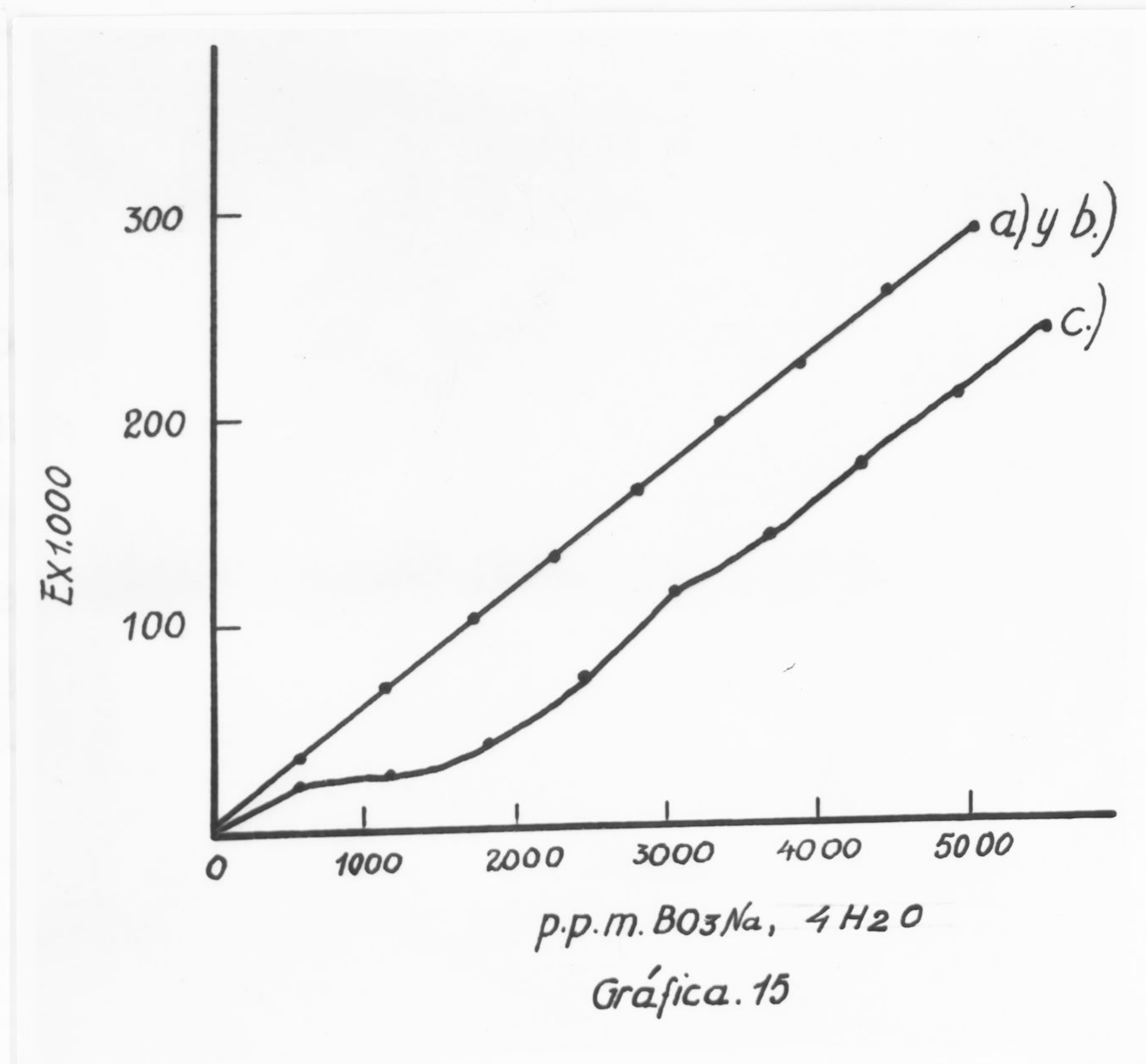
Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla XXV y Gráfica 15, de los cuales se infiere que se cumple la Ley de Beer agregando los reactivos según a) y b), pero no se cumple según c).

Pudiéramos pensar que operando según el orden b) sería posible una descomposición del perborato, debido al efecto exotérmico que tiene lugar al agregar el ácido sulfúrico sobre él; ahora bien, como puede observarse no sufre ninguna descomposición, hecho que tiene su explicación, lo mismo que en el caso del agua oxigenada, en el efecto estabilizador ejercido por el ácido.

Operando según el orden de adición c) ya hemos hecho resaltar que no tiene lugar el cumplimiento de la Ley de Beer ya que se obtienen resultados más bajos que en los casos anteriores, lo que, sin duda, tiene su origen en el hecho de que exista una descomposición catalítica del perborato por efecto del dicromato potásico, acción muy relacionada con la ya citada en el caso del H_2O_2 .

TABLA XXV

$[BO_3Na \cdot 4H_2O]$ (p.p.m.)	558	1116	1674	2232	2790	3348	3906	4464	5022
	Valores de E x 1.000								
a)	37	72	102	132	167	198	226	265	296
b)	38	74	106	132	165	193	226	263	-
$[BO_3Na \cdot 4H_2O]$ (p.p.m.)	616	1232	1848	2464	3080	3696	4312	4928	5544
	Valores de E x 1.000								
c)	21	28	42	75	119	144	179	214	248



3- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ACIDO SULFURICO.-

En las

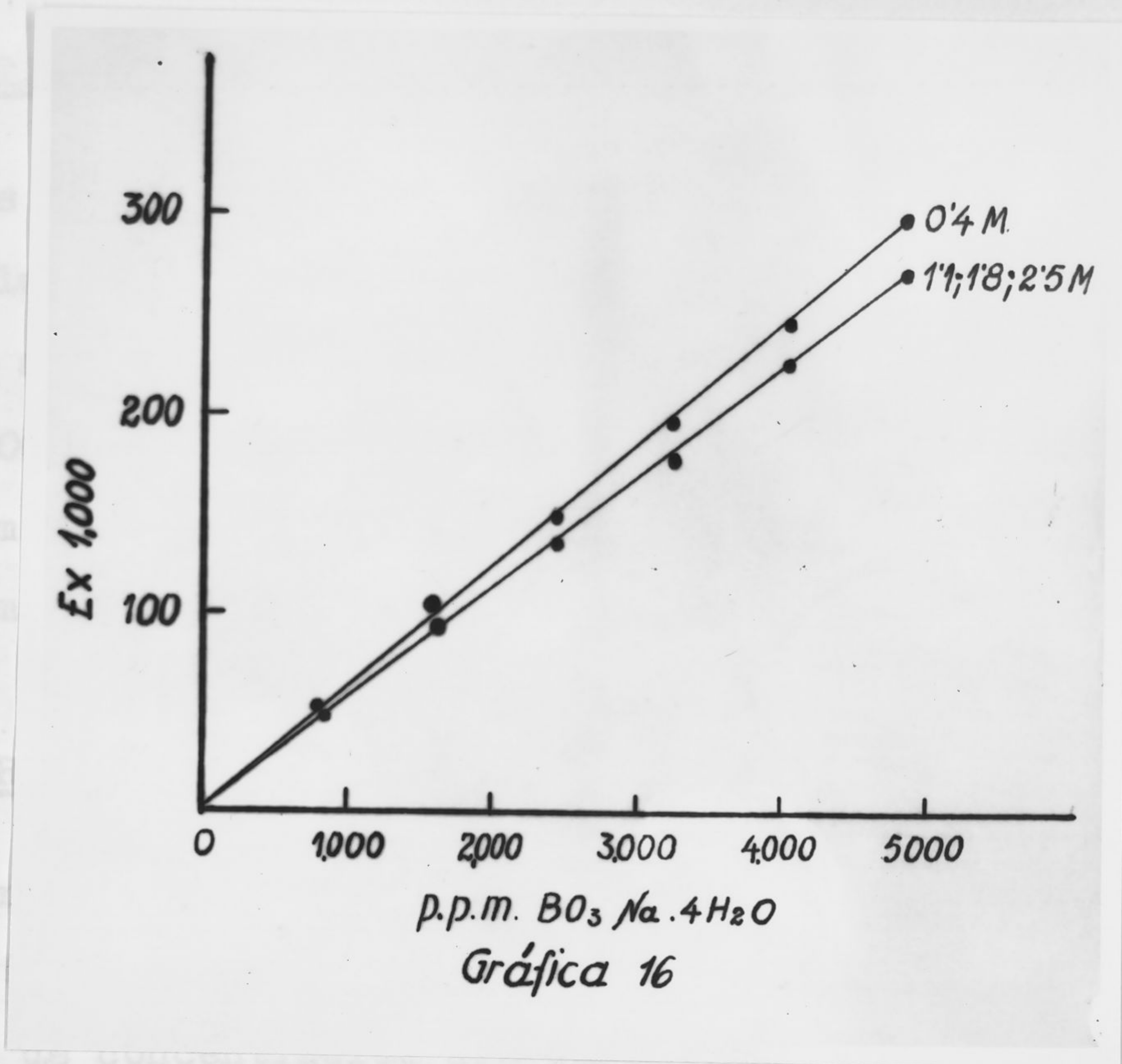
condiciones detalladas en la Parte Experimental y siguiendo el orden de adición de los reactivos antes indicado, se han efectuado cuatro series de experiencias, resumen de las cuales es la Tabla XXVI y Gráfica 16, de cuya observación se deduce:

- 1º Que para una concentración en ácido sulfúrico 0'4 M, aproximadamente, se cumple la Ley de Beer, obteniéndose valores de la extinción más altos que para mayores concentraciones de ácido sulfúrico.
- 2º Que para concentraciones de ácido sulfúrico comprendidas entre 1'1 y 2'5 M, se cumple la Ley de Beer siendo independiente de la concentración en dicho ácido el valor de la extinción.

TABLA XXVI

[BO ₃ Na. 4H ₂ O] (p.p.m.)	Valores de E x 1000 para [SO ₄ H ₂]			
	0'4 M	1'1 M	1'8 M	2'5 M
804	52	48	51	54
1608	103	96	95	-
2412	151	138	141	136
3216	195	180	178	182
4020	247	226	226	226
4824	299	274	-	273

Tiempo (minutos)	0	5	10	15	30	60
E x 1000	227	223	223	224	223	223



4- ESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES.-

Operando en las condiciones

determinadas en los apartados anteriores, hemos realizado las adecuadas experiencias, resumen de las cuales es la Tabla XXVII, de cuyos datos se deduce que el valor de la extinción prácticamente no varía en el transcurso del tiempo comprendido entre la adición del perborato y una hora después de dicha adición.

TABLA XXVII.

Tiempos (minutos)	0	5	10	15	30	60
E x 1000	227	225	225	224	223	223

5- LIMITES ENTRE LOS QUE SE CUMPLE LA LEY DE BEER.-

En las condiciones que se indican en los apartados anteriores -y detalladas en la Parte Experimental- se infiere que la Ley de Beer se cumple, al menos, en el intervalo estudiado, comprendido entre 0 y 5.000 p.p.m. de $\text{BO}_3\text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, aunque no es aconsejable el uso del método para concentraciones inferiores a unos 600 p.p.m. del mismo, ya que se obtienen muy bajos valores de la extinción.

III- ERROR DEL METODO.

Para efectuar esta determinación llevamos sobre una curva patrón trazada mediante 8 soluciones standards, los valores de otras 9 de concentración previamente conocida. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla XXVIII.

TABLA XXVIII

p.p.m. $\text{BO}_3\text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ puestos	E encontrada	E calculada	p.p.m. $\text{BO}_3\text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ encontrados	Diferencia (p.p.m.)	% Error
528	0'034	0'036	502	- 26	- 4'9
1056	0'066	0'065	1077	+ 21	+ 1'9
1584	0'096	0'094	1629	+ 45	+ 2'5
2112	0'122	0'122	2112	0	0
2640	0'152	0'152	2640	0	0
3148	0'182	0'180	3187	+ 39	+ 1'2
3696	0'208	0'208	3696	0	0
4224	0'238	0'238	4224	0	0
4752	0'268	0'267	4778	+ 26	+ 0'5

De la observación de los datos que anteceden se deduce que es pequeño, en cuantía, el error obtenido con el Método propuesto.

IV- PRECISION DEL METODO.

Dicha determinación la realizamos sobre 14 soluciones de concentración conocida, habiendo obtenido los resultados que se resumen en la Tabla XXIX, de los que se deduce que el valor de las desviaciones media, normal y probable son: $\pm 0'0015$, $\pm 0'0021$ y $\pm 0'0014$ respectivamente.

TABLA XXIX

Matraz	E	Matraz	E	Matraz	E
1	0'273	6	0'271	11	0'268
2	0'274	7	0'270	12	0'272
3	0'271	8	0'267	13	0'271
4	0'272	9	0'273	14	0'271
5	0'274	10	0'273	--	--

FEDRAL DEL SULFATO CRÓNICO.-

Operamos sobre 50 c.c. de una solución que contenía 920 p.p.m. de Cr, 1 c.c. de ácido sulfúrico concentrado y 1 gr. de $\text{BaO} \cdot \text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

DISOLUCION DE $\text{Ba} \cdot \text{Na}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.-

Se preparó disolviendo en agua destilada la cantidad apropiada, valorando la disolución resultante permanganométricamente siguiendo la técnica descrita por Villavechín (111). Verificamos el control de la disolución cada 4 ó 5 horas.

ORDEN DE ADICION DE LOS REACTIVOS.-

Introducimos en matraces aforados de 50 c.c., 5 c.c. de la disolución de Dieromato potásico por medio de una pipeta y 3 c.c. de ácido sulfúrico concentrado que agregamos lentamente con auxilio de una bureta. Una vez lavadas las paredes del precipitado lo introducimos en un baño de agua para enfriarlo hasta la temperatura ambiente,

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS.-

- Cr₂O₇K₂ Probus R.A. Disolución 1 N.
- SO₄H₂ conc. Probus R.A.
- BO₃Na. 4H₂O Merck R.A.
- B₄O₇Na₂. 10H₂O Merck R.A.
- MnO₄K Probus R.A.
- As₂O₃ Merck R.A.

APARATOS .-

- Espectrofotómetro Beckman Mod. DU, con el que operamos de la misma forma ya citada anteriormente.
- Material de vidrio aforado contrastado.

INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE BORATO SODICO SOBRE LA CURVA ESPECTRAL DEL SULFATO CROMICO.-

Operamos sobre 50 c.c. de una disolución que contenía 920 p.p.m. de Cr, 3 c.c. de ácido sulfúrico concentrado y 1 gr. de B₄O₇Na₂. 10 H₂O.

DISOLUCION DE BO₃Na. 4H₂O.-

Se preparó disolviendo en agua destilada la cantidad apropiada, valorando la disolución resultante permanganimétricamente siguiendo la técnica descrita por Villavecchia (111). Verificamos el control de la disolución cada 4 ó 5 horas.

ORDEN DE ADICION DE LOS REACTIVOS.-

Introducimos en matraces aforados de 50 c.c., 5 c.c. de la disolución de Dicromato potásico por medio de una pipeta y 3 c.c. de ácido sulfurico concentrado que agregamos lentamente con auxilio de una bureta. Una vez lavadas las paredes del recipiente lo introducimos en un baño de agua para enfriarlo hasta la temperatura ambiente, conseguido lo cual adicionamos las distintas cantidades de solución de perborato sódico que dejamos indicadas en la Tabla XXV. Agitamos unos segundos y tras enrasar con agua destilada efectuamos la lectura en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 590 m μ .

Cambiando el orden de adición de los citados reactivos se obtuvieron los datos que quedaron expuestos en la correspondiente Tabla.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ACIDO SULFURICO.-

Se prepararon 4 series de disoluciones compuestas, cada una, de 6 patrones.

Para obtener la primera serie se agregó sobre cada uno de los matraces de 50 c.c. que la componían, 5 c.c. de la disolución de dicromato potásico, 1 c.c. de ácido sulfúrico concentrado y tras lavar y enfriar de la misma forma que en el apartado anterior se agregaron las distintas cantidades de la disolución de perborato que quedaron indicadas en la Tabla XXVI. Después de agitar y enrasar con agua destilada se hizo la lectura espectrofotométrica en idénticas condiciones a como anteriormente se indicó.

Se procedió en analoga forma con las otras series, sin más que incrementar la cantidad de SO_4H_2 hasta 3, 5 y 7 c.c. respectivamente.

ESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES.-

Operando de forma similar a como quedó indicado en los párrafos anteriores, sobre un matraz aforado de 50 c.c. se agregaron 5 c.c. de la disolución de dicromato potásico, 3 c.c. de ácido sulfúrico concentrado y 25'40 c.c. de disolución de $\text{BO}_3\text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ al 0'77 %., Se efectuaron las lecturas en el espectrofotómetro a los tiempos indicados en la Tabla XXVII.

ERROR DEL METODO.-

Se obtuvo una curva patrón mediante 8 standards preparados de la siguiente forma: Sobre cada matraz aforado de 50 c.c. se agregaron 5 c.c. de la disolución de dicromato potásico y 3 c.c. de ácido sulfúrico concentrado. Después de lavar y enfriar hasta temperatura ambiente los matraces en un baño de agua, se agregaron las distintas cantidades de disolución de perborato sódico para que la concentración final en el mismo fuese de 792, 1.584, 2.376, 3.168, 3.960, 4.752, 5.544 y 6.336 respectivamente. Tras agitar y enrasar mediante agua destilada, se procedió a la lectura espectrofotométrica a una longitud de onda de 590 m μ .

Por otra parte, se prepararon de idéntica forma 9 disoluciones análogas conteniendo las cantidades de perborato que se indicaron en la Tabla XXVIII, realizando las lecturas en las condiciones indicadas.

PRECISION DEL METODO.

Se prepararon 14 disoluciones patrón en idénticas condiciones a las señaladas en el párrafo anterior, conteniendo cada una de ellas 4.800 p.p.m. de $\text{BO}_3\text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, realizando las lecturas en el espectrofotómetro en condiciones idénticas a las ya indicadas.

METODO OPERATORIO.

Sobre un matraz aforado de 50 c.c. se agregan 5 c.c. de disolución de dicromato potásico, aproximadamente, 1 N y 3 c.c. de ácido sulfúrico concentrado -36 N aproximadamente-, se lava el cuello del matraz con agua destilada y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente, mejor sumergiéndolo en un baño de agua. Conseguido ésto, se agrega sobre dicha mezcla una cantidad medida de la solución problema que, a ser posible, no deberá ser nunca inferior a unos 600 p.p.m. de $\text{BO}_3\text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Se agita la mezcla unos instantes hasta que cesa el desprendimiento tumultuoso de gases y se enrasa con agua destilada, procediendo seguidamente a la lectura espectrofotométrica a una longitud de onda de 590 $m\mu$.

El valor obtenido se lleva a una curva patrón establecida mediante 3 ó 4 standards preparados en idénticas condiciones que la muestra.

CONCLUSIONES

- 1- En la determinación espectrofotométrica de perboratos mediante dicromato potásico tiene influencia el orden de adición de los reactivos, siendo recomendable que dicha adición se verifique en el siguiente orden: Dicromato potásico, ácido sulfúrico y perborato. Operando según el orden: Perborato, dicromato potásico y ácido sulfúrico se obtienen resultados falsos debido a la acción catalítica que tiene lugar sobre la descomposición del perborato por efecto del dicromato potásico.
- 2- Influye en la determinación la concentración de ácido sulfúrico, siendo recomendable que la acidez del medio esté comprendida entre 1'1 y 2'5 M.
- 3- Las disoluciones son estables hasta transcurridos, por lo menos, 60 minutos después de la adición de los reactivos.
- 4- Operando en las condiciones indicadas, se cumple la Ley de Beer, al menos, en el intervalo comprendido entre 0 y 50.000 p.p.m. de $\text{BO}_3\text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, siendo recomendable no operar con soluciones más diluidas de unos 600 p.p.m. del mismo, ya que entonces se obtiene muy bajos valores de la extinción con la inherente posibilidad de cometer un notable error.
- 5- Los errores observados en la determinación están comprendidos entre 0 y -4'9, siendo las desviaciones media, normal y probable del orden de $\pm 0'0015$, $\pm 0'0021$ y $\pm 0'0014$, respectivamente.

Proponen métodos colorimétricos: Penas y Petit (129) y Watt y Chrisp (130) que utilizan p-dimetilaminobenzaldehído como agente reactivo y Kul'berg y Cherkosov (131) proponen de cloruro de picrilo.

Por último, Penneman y Andrieth (132) hacen un estudio

E- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE HIDRACINA.

I- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.-

La Hidracina ha sido determinada cuantitativamente -tal puede afirmarse a traves de la bibliografía que hemos podido consultar- mediante volumetrias red-ox, por volumetría de gases y mediante procedimientos colorimétricos.

Hacen uso de volumetría red-ox: Gilbert (112) y Uzel (113) que utilizan BrO_3K como agente oxidante, Lang (114) y B.Singh y A.Singh (81) y (115) que emplean metaperiodato potásico; Hovorka (116), B.Singh e Ilahi (117), Smith y Wilcox (75) y McBride, Henry y Skolink (118) utilizando IO_3K .

Stelling (119) hace uso de MnO_4K ; D'Este (120), Dernbach y Mehling (121) y Vulterin y Zýka (122) emplean ferricianuro potásico.

Tomicek y Filipovic (123) y Bitskei y Petrich (124) y(125) que recomiendan la utilización de hipocloritos. Narasimhasastri (126) que emplea vanadato sódico.

A su vez, Barbieri y Malaguti (127) hacen uso de complejos oxalatomolibdicos.

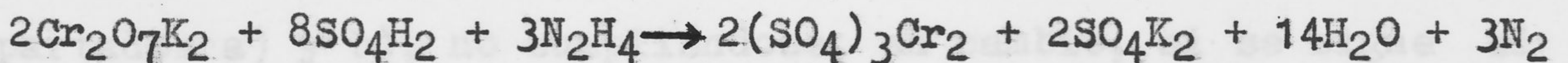
Suzuki y Yamaguchi (128) proponen un método basado en la medida del volumen de nitrógeno.

Burriel, Lucena y Arribas (79) utilizan sales mercuriosas como agentes reductimétricos.

Proponen métodos colorimétricos: Pesez y Petit (129) y Watt y Chrisp (130) que utilizan p-dimetilaminobenzaldehido como agente reactivo y Kul'berg y Cherkesov (131) proponiendo cloruro de picrilo.

Por último, Penneman y Audrieth (132) hacen un estudio crítico de los diferentes métodos propuestos.

El único antecedente bibliográfico que hemos podido encontrar relativo a la reacción de la Hidracina con el dicromato potásico es el trabajo de Holst (133), según el cual la reacción procede cuantitativamente según la ecuación:



Basándonos en el mismo hemos tratado de aplicar el dicromato potásico a la determinación espectrofotométrica de la Hidracina.

TABLA XXX

$2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (P.P.M.)	272	543	815	1087	1359	1630	1902	2174	2255
			131	171	222	295	340	395	400

Operando en las condiciones espectrofotométricas deducidas de la 1ª parte de esta Memoria, estudiaremos a continuación los factores fundamentales que pueden influir en esta determinación espectrofotométrica.

II- ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE AFECTAN A LA DETERMINACION.

1- ORDEN DE ADICION DE LOS REACTIVOS.-

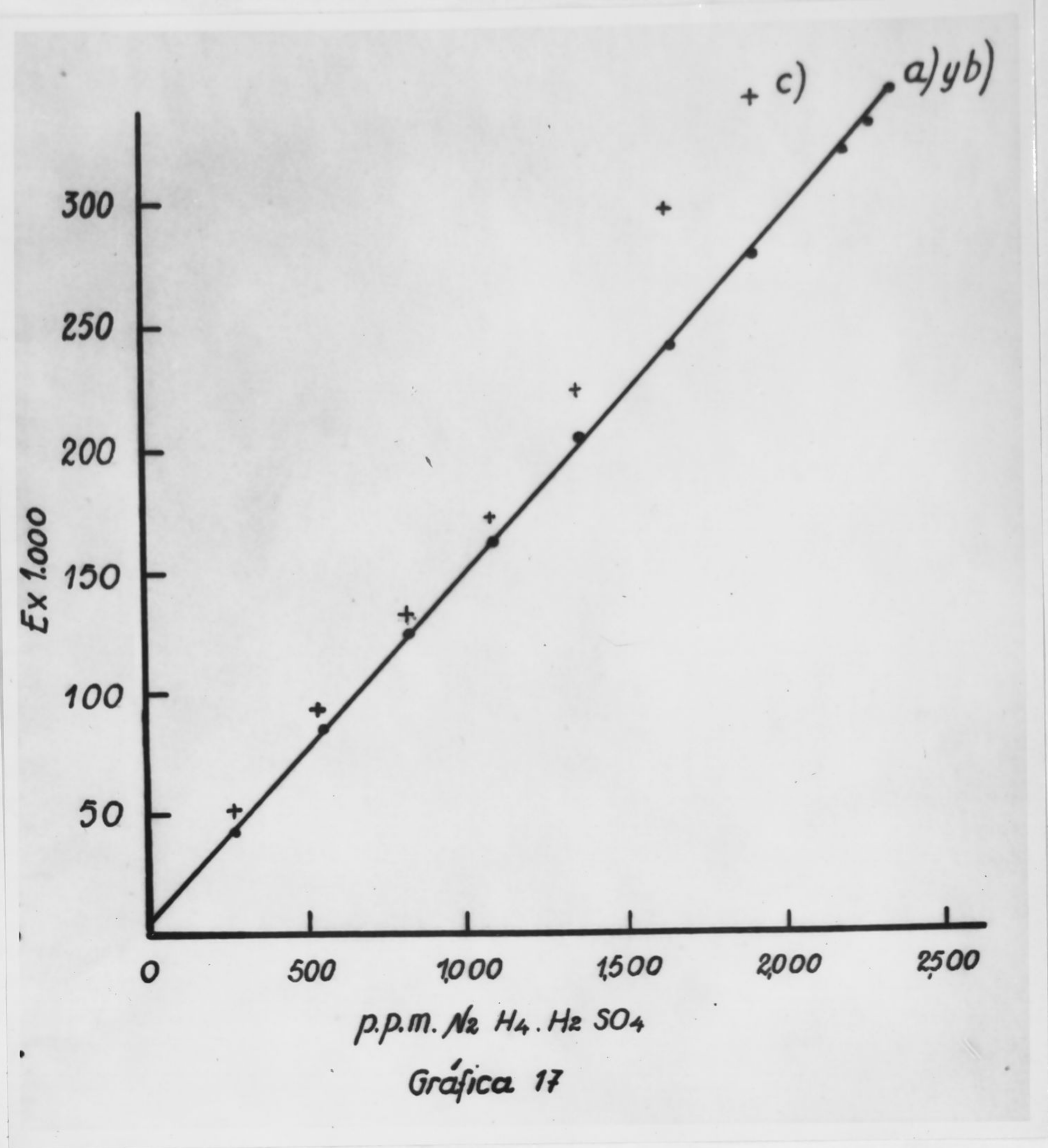
Para el estudio de su influencia realizamos las tres series de experiencias siguientes, agregando los reactivos en el orden en que se indica:

- a) Dicromato potásico, ácido sulfúrico y sulfato de hidracina.
- b) Sulfato de hidracina, ácido sulfúrico y dicromato potásico.
- c) Sulfato de hidracina, dicromato potásico y ácido sulfúrico.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla XXX y representan en la Gráfica 17, los cuales demuestran que la Ley de Beer se cumple bien operando en las condiciones detalladas en la Parte Experimental y siguiendo el orden indicado en los apartados a) y b), no cumpliéndose, en cambio, si se sigue el orden indicado en c).

TABLA XXX

$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ (p.p.m.)	272	543	815	1087	1359	1630	1902	2174	2265
	Valores de E' x 1.000								
a)	46	88	124	162	203	239	276	318	326
b)	46	87	126	161	201	239	276	316	327
c)	50	92	131	171	222	296	340	395	400



p.p.m. $N_2 H_4.H_2 SO_4$

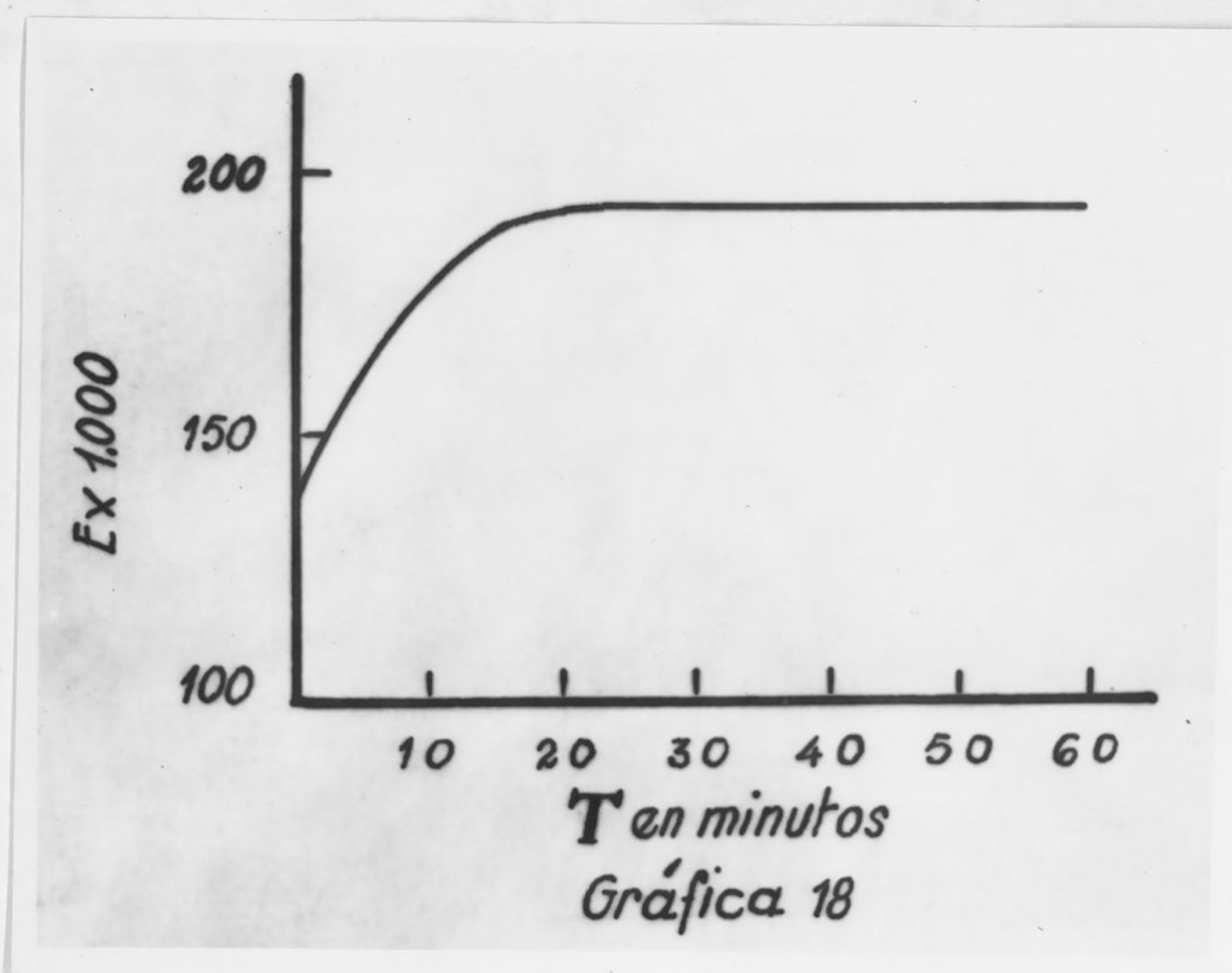
Gráfica 17

Es de señalar que los resultados obtenidos operando según el orden indicado en c) son anormalmente altos en relación con los obtenidos siguiendo los otros dos órdenes estudiados. Ello pudiera, acaso, ser debido a una descomposición del dicromato potásico ejercida catalíticamente por la Hidracina. Hemos podido comprobar además que la discrepancia entre los valores de la extinción resultantes de la utilización de los órdenes de a dición señalados, es función del tiempo, en el sentido de que tal discrepancia -y por consiguiente la desviación con respecto a la Ley de Beer- aumenta cuanto más tiempo se tarda en agre

gar el ácido sulfúrico a la disolución conteniendo dicromato potásico e Hidracina, También es de señalar el hecho de que transcurridos 30 minutos desde que se inicia la operación has ta agregar el ácido sulfúrico, el valor de la extinción se ha ce independiente del tiempo. Lo que se deduce de la observa- ción de los valores que reunidos componen la Tabla XXXI y re- presentados la Gráfica 18.

TABLA XXXI

Tiempos (minutos)	0	5	10	15	30	60
E x 1000	136	164	180	189	194	194



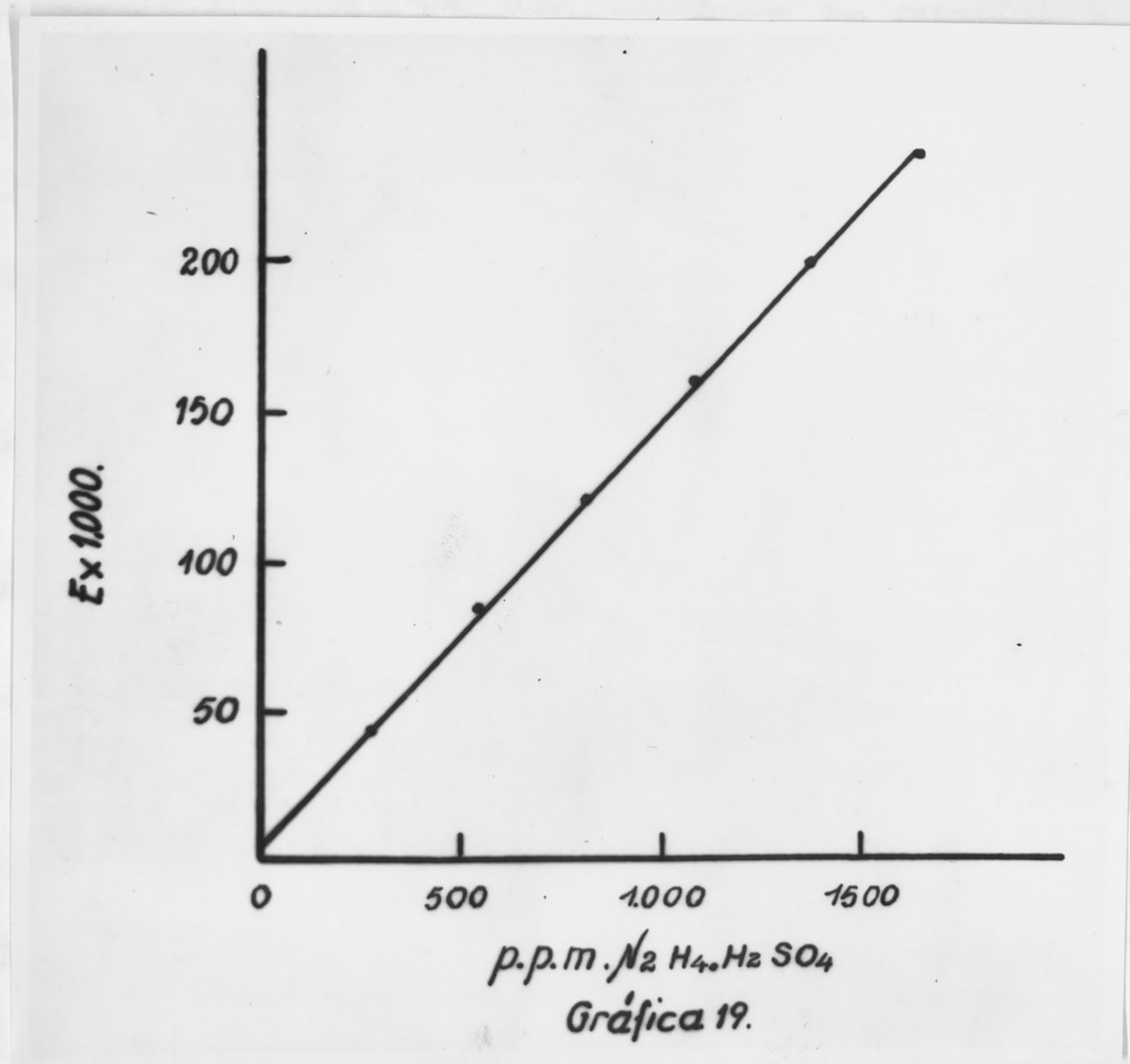
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ACIDO SULFURICO.-

En las con- diciones de orden de adición de los reactivos anteriormente se ñaladas y con las que en la Parte Experimental se indican, las

experiencias realizadas -que se resumen en la Tabla XXXII y Gráfica 19- demuestran que en el intervalo de acidez comprendido entre 0'4 y 2'5 M la extinción es independiente de la acidez.

TABLA XXXII.

[N ₂ H ₄ ·H ₂ SO ₄] (p.p.m.)	Valores de E x 1000 para [SO ₄ H ₂]			
	0'4 M	1'1 M	1'8 M	2'5 M
272	43	45	43	43
543	84	82	82	84
815	122	121	123	118
1087	161	161	160	160
1359	202	196	197	196
1630	237	236	236	232



ESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES.-

Operando en las condiciones anteriormente establecidas hemos comprobado que las disoluciones son perfectamente estables, por lo menos, hasta transcurridos 90 minutos desde que se inicia la adición de reactivos. Como puede comprobarse de la observación de los datos consignados en la Tabla XXXIII.

TABLA XXXIII

Tiempos (minutos)	0	5	10	30	40	90
E x 1000	324	324	324	324	324	325

LIMITES ENTRE LOS QUE SE CUMPLE LA LEY DE BEER.-

En las condiciones prescritas por los anteriores apartados y que se consignan en la Parte Experimental, la Ley de Beer se cumple en el intervalo que hemos estudiado, es decir desde 0 hasta 2.265 p.p.m. aún cuando los débiles valores de la extinción para disoluciones conteniendo una concentración de Cr inferior a 70 p.p.m. de Hidracina no aconsejan el uso del método para estas bajas concentraciones.

ERROR DEL METODO.-

Lo hemos determinado trazando una curva patrón mediante el uso de 9 standards y determinando mediante ella la concentración de otras 9 disoluciones de concentración de antemano conocida. Los resultados obtenidos se han resumido en la Tabla XXXIV.

TABLA XXXIV.

p.p.m. N ₂ H ₄ ·H ₂ SO ₄ puestos	E x 1000 encontrada	E x 1000 calculada	p.p.m. N ₂ H ₄ ·H ₂ SO ₄ encontrados	Diferencia (p.p.m.)	% Error
272	44	44	272	0	0
543	84	84	543	0	0
815	121	121	815	0	0
1087	160	161	1085	- 2	- 0'2
1359	199	201	1356	- 3	- 0'2
1630	235	235	1630	0	0
1902	275	274	1905	+ 3	+ 0'2
2174	314	314	2174	0	0
2446	351	348	2450	+ 4	+ 0'2

Datos en los que se puede apreciar el pequeño error que se comete en la utilización del Método que proponemos.

PRECISION DEL METODO.-

Determinada mediante el uso de 14 disoluciones de concentración conocida, hemos obtenidos los resultados resumidos en la Tabla XXXV, de cuyos valores se deduce que la desviación media del método es de $\pm 0'0014$, la desviación normal $\pm 0'0016$ y la probable $\pm 0'0011$.

TABLA XXXV.

Matraz	E x 1000	Matraz	E x 1000	Matraz	E x 1000
1	262	6	261	11	264
2	264	7	262	12	262
3	261	8	265	13	261
4	264	9	261	14	264
5	265	10	262	-	-

SO₂H₂ conc. Probis R.A.

APARATOS

Espectrofotómetro Beckman mod. DU, con el que se opera a sensibilidad constante mediante el ajuste de la rendija.

Material aforado contrastado.

DISOLUCION DE SULFATO DE HIDRACINA

Se preparó por disolución de 11.3237 grs. del producto reactivo -previamente desecado en estufa a 150°C- en agua destilada y diluyendo a 500 c.c. De esta disolución se tomaron las cantidades adecuadas para la preparación de los estándares.

ORDEN DE ADICION DE LOS REACTIVOS

Utilizamos matraces aforados de 50 c.c. introducimos en los mismos 5 c.c. de la solución de dicromato potásico, 3 c.c. de ácido sulfúrico concentrado -lentamente agregado desde una bureta- y tras el adecuado lavado de las paredes del recipiente, lo sumergimos en un baño de agua hasta que su temperatura sea la ambiente. Conseguido lo

cual introducimos las diferentes cantidades de sulfato de hidracina que quedaron consignadas en la Tabla XXI. Tras agitar unos instantes y enrasar se procede a la lectura en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 540 mμ.

PARTE EXPERIMENTAL

Cambiando el orden de adición de los reactivos indicados

REACTIVOS.-

Sulfato de hidracina Schuchardt R.A.

Disolución de dicromato potásico 1 N preparada a partir del producto Probus R.A.

SO₄H₂ conc. Probus R.A.

APARATOS .-

Espectrofotómetro Beckman Mod. DU, con el que se opera a sensibilidad constante mediante el adecuado ajuste de la rendija.

Material aforado contrastado.

Las otras tres series se prepararon en forma análoga sin

DISOLUCION DE SULFATO DE HIDRACINA.-

Se preparó por disolución

de 11'3237 grs. del producto reactivo -previamente desecado en estufa a 150°C- en agua destilada y diluyendo a 500 c.c. De esta disolución se tomaron las cantidades de adecuadas para la preparación de los standards.

ORDEN DE ADICION DE LOS REACTIVOS.-

Utilizamos matraces afora-

dos de 50 c.c. introducimos en los mismos 5 c.c. de la solución de dicromato potásico, 3 c.c. de ácido sulfúrico concentrado -lentamente agregado desde una bureta- y tras el adecuado lavado de las paredes del recipiente, lo sumergimos en un baño de agua hasta que su temperatura sea la ambiente. Conseguido lo

cual introducimos las diferentes cantidades de sulfato de hidracina que quedaron consignadas en la Tabla XXX. Tras agitar unos instantes y enrasar se procede a la lectura en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 590 m μ .

Cambiando el orden de adición de los reactivos indicados se consiguieron los datos anteriormente citados.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ACIDO SULFURICO.-

Se prepararon 4 series de disoluciones compuestas, cada una, de 6 standards. Se introdujo en cada uno de los matraces componentes de la primera serie 5 c.c. de la disolución de dicromato potásico, 1 c.c. de ácido sulfúrico y, tras lavar y enfriar, las cantidades de sulfato de hidracina indicadas en la Tabla XXXII. Se procedió a continuación a la lectura en el espectrofotómetro.

Las otras tres series se prepararon en forma análoga sin más que variar las cantidades de ácido sulfúrico adicionadas que fueron 3, 5 y 7 c.c. respectivamente.

ESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES.-

Se prepararon 50 c.c. de una disolución conteniendo 5 c.c. de la solución de dicromato potásico, 3 c.c. de ácido sulfúrico y 2.265 p.p.m. de sulfato de hidracina. Se procedió a la lectura en el espectrofotómetro transcurridos los tiempos indicados en la Tabla XXXIII.

ERROR DEL METODO.-

Lo determinamos trazando la curva patrón mediante 9 standards preparados en la forma indicada en el apartado anterior y conteniendo 272, 543, 815, 1.087, 1.359, 1.630,

1.902, 2.174, y 2.446 p.p.m. de sulfato de hidracina. Por otra parte, se prepararon otras disoluciones análogas conteniendo las cantidades de sulfato de hidracina indicadas en la Tabla XXXIV, realizando la lectura espectrofotométrica en las condiciones ya señaladas anteriormente.

PRECISION DEL METODO.-

Se determinó preparando 14 patrones que contenían 5 c.c. de la solución de dicromato potásico, 3 c.c. de ácido sulfúrico y 1.812 p.p.m. de sulfato de hidracina, procediendo a continuación a la lectura espectrofotométrica en condiciones idénticas a las ya reseñadas.

METODO OPERATORIO.

Se introduce en un matraz de 50 c.c., 5 c.c. de solución de dicromato potásico aproximadamente 1 N y 3 c.c. de ácido sulfúrico concentrado (36 N aproximadamente). Se lava el cuello del matraz, se deja enfriar la disolución hasta que alcance la temperatura ambiente, para lo que se sumerge el recipiente en un baño de agua por ejemplo. A continuación se introduce en el mismo la muestra, que a ser posible deberá contener una cantidad de hidracina no inferior a 70 p.p.m. Tras agitar y enrasar por adición de agua destilada, se procede a la lectura espectrofotométrica utilizando una longitud de onda de 590 m μ .

Se compara frente a la curva patrón establecida mediante 3 ó 4 standards preparados en idénticas condiciones que la muestra.

CONCLUSIONES

- 1- En la determinación espectrofotométrica de la Hidracina mediante dicromato potásico, influye el orden de adición de los reactivos siendo recomendable que esta adición se verifique en el orden: dicromato potásico, ácido sulfúrico e Hidracina.
- 2- No influye practicamente en la determinación la concentración de ácido sulfúrico presente, siempre que aquella se halle comprendida entre 0'4 y 2'5 M.
- 3- Las disoluciones son perfectamente estables, por lo menos, hasta transcurridos 90 minutos desde la adición de los reactivos.
- 4- Se cumple la Ley de Beer, si se opera en las condiciones señaladas, en el intervalo comprendido entre 0 y 2.265 p.p.m. de sulfato de Hidracina. Sin embargo, los débiles valores de la extinción para soluciones muy diluídas y, en consecuencia, la posibilidad de notable error hacen que el Método no sea recomendable para concentraciones inferiores a 70 p.p.m. de Hidracina.

El máximo error observado para el Método es de $\pm 0'2 \%$, siendo la desviación media del orden de $\pm 0'0014$, la normal de $\pm 0'0016$ y la probable de $\pm 0'0011$.

y no interfirieran los catiónes Ca , Mg , K , Na y Li ni el anión SO_4^{2-} en concentraciones cercanas a la de saturación de ácido sulfúrico.

5- La presencia de Bicromato potásico no influye en la determinación espectrofotométrica del Sulfato crómico para concentraciones comprendidas entre 0 y 0.5 N y para una longitud de onda de 590 m μ .

6- El máximo error, desviación media, normal y probable son de 2.00%, 1.00%, 0.50% y 0.25% respectivamente.

CONCLUSIONES GENERALES

De las conclusiones particulares sacadas en cada una de las partes del trabajo, pueden deducirse las siguientes conclusiones generales:

- 1- El máximo de absorción que presenta el Sulfato crómico para una longitud de onda de 590 m μ hace que esta longitud de onda sea la más apropiada para su determinación espectrofotométrica con tal que la acidez no sobrepase de 6 M en ácido sulfúrico.
- 2- Los intervalos de acidez del medio para los cuales no influye su concentración en la determinación espectrofotométrica del Sulfato Crómico son, en SO_4H_2 de 2 a 4 M y en PO_4H_3 de 5 a 7 M.
- 3- La acción conjunta de los ácidos sulfúrico y fosfórico sobre la extinción y el máximo de absorción es tan compleja que hace necesaria la construcción de la curva patrón en condiciones iguales a las del problema.
- 4- En la determinación espectrofotométrica del Sulfato crómico no influye la temperatura; las disoluciones son estables durante las 3 primeras horas; se cumple la Ley de Beer, por lo menos, para concentraciones comprendidas de 0 a 3.000 p.p.m.

y no interfieren los cationes Ca, Mg, K, Na y Mn ni el anión BO_2^- en concentraciones cercanas a la de saturación en medio sulfúrico.

- 5- La presencia de Dicromato potásico no influye en la determinación espectrofotométrica del Sulfato crómico para concentraciones comprendidas entre 0 y 0'5 N y para una longitud de onda de 590 m μ .
- 6- El máximo error obtenido es de $\pm 5\%$ y los valores de las desviaciones media, normal y probable son de $\pm 0'0009$, $\pm 0'0009$ y $\pm 0'0006$, respectivamente.
- 7- Se ha utilizado un método espectrofotométrico utilizando Dicromato potásico como agente reactivo para la determinación de Materia Orgánica de suelos. Los resultados obtenidos son tan satisfactorios como los obtenidos con métodos volumétricos, si bien las ecuaciones de correlación que se deducen dependen del aparato utilizado.
- 8- Se ha estudiado la influencia del orden de adición de reactivos en la determinación dicromatométrica por espectrofotometría de agua oxigenada, perborato e Hidracina, encontrando en todos los casos que el orden de adición más conveniente es Dicromato potásico, ácido sulfurico y la sustancia a valorar.
- 9- La concentración de ácido sulfúrico más recomendable en todos los casos es de 1 a 2'5 M.
- 10- Las disoluciones son estables hasta 90 minutos después de la adición de los reactivos.
- 11- La Ley de Beer se cumple en todos los casos, operando en las condiciones que se especifican hasta valores de 2.000 p.p.m., si bien el Método deja de ser recomendable para concentracio

nes de agua oxigenada y perboratos inferiores a 150 p.p.m. y de Hidracina de 70 p.p.m.

12-- Los errores máximos observados son para el agua oxigenada y perborato de $\pm 5\%$ y para la Hidracina de $\pm 0.2\%$, siendo los valores de las desviaciones media, normal y probable: Para el Peróxido de hidrógeno ± 0.002 , ± 0.0026 y ± 0.0017 ; para el Perborato ± 0.0015 , ± 0.0021 y ± 0.0014 , y para la Hidracina ± 0.0014 , ± 0.0016 y ± 0.0011 , respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Serfass J.E. y Theis R.E.-J.Am.Leather Chemists' Assoc.,
43, 206, 1.948.
- (2) Marks V.G.-U.S.Bur.Mines, Rept. Invest., 4779, 9, 1.951.
- (3) Ringer A.- Pharmazie, 6, (44, 103, 156), 1.951.
- (4) Styles E.H.-J.Electrodepositors' Tech.Soc., 22, 129,
1.947.
- (5) Bayley J.W.-J.Electrodepositors' Tech.Soc., 22, 121,
1.947.
- (6) Jean M.-Rev.Gen.Mecan., 35, 211, 1951.
- (7) Jean M.-Chim.Anal., 34, 250, 1.952.
- (8) Vre-denburg M.R. y Sackter A.E.-Can.Chem.Process.Inds.,
34, 119, 1.950.
- (9) Kahn D.M. y Moyer J.F.-Anal.Chem., 26, 1371, 1.954.
- (10) Englis T.D. y Wollerman A.L.-Anal.Chem., 24, 1983, 1.952
- (11) Rehberg H.C. y Schlossmacher K.-Neues Jahrb.Mineral.,
Geol.Monatsh, 1.944 A, 81.
- (12) Cardone J.M. y Compton J.-Anal.Chem., 24, 1903, 1.952.
- (13) Theis R.E., Serfass J.E. y Clark A.-J.Am.Leather Chem.
Assoc., 41, 449, 1.946.
- (14) Treadwell P.F.-Trat.de Quim.Anal., Edit. M.Marin, pag. 88
1.945.
- (15) Sik K.- Chem. Zentr., I, 2698, 1.942.
- (16) Chaminade R.-Ann.Agron., 16, 119, 1.946.
- (17). Khanna I.K. y Sen C.S.-Proc.Indian Acad.Sci., 24B, 75,
1.946.
- (18) Burriel F., Guerra A. y Fabregas R.-An.Edaf., IX, 339,
1.950.
- (19) Walkley A. y Black A.I.- Soil Sci., 37, 29, 1.934.
- (20) Schollenberger J.C.- Soil Sci., 59, 53, 1.945.
- (21) Walkley A.- Soil Sci., 63, 251, 1.947.
- (22) Kirmies B.-Z.Pflanzenernähr Düngung u.Bodenk., 44, 121,
1.949.
- (23) Tinsley J.-Trans. 4th Intern.Cong.Soil Sci. Amsterdam,
4, 78, 1.950.
- (24) Rauterberg E. y Krembus F.-Z.Pflanzenernähr.Düg.u.Bodenk.
54, 240, 1.951.

- (25) Garcia Vicente J..-Anales Fis. y Quim., 38, 149, 1.942.
- (26) Hutton E.C. y Simonson W.R.-J.Am.Soc.Agron., 34, 586,
1.942
- (27) Vuorinen J..-Maataloustieteellinen Aikakauskirja, 18, 11,
1.946.
- (28) Smith W.H. y Weldon D.M.- Soil Sci.Soc.Am.Proc., 5, 177,
1.940.
- (29) Urutani S..-J.Sci.Soil Manure, Nipon, 14, 770, 1.940.
- (30) Lazaro C.- Rev.Facultad Agron.Univ. Rep., 23, 85, 1.941.
- (31) Dyal S.R. y Drosdoff M.- Soil Sci.Soc.Florida, Proc., 3,
91, 1.941.
- (32) Wilde A.S.- Soil Sci.Soc.Am.Proc., 7, 393, 1.942.
- (33) Graham R.E..- Soil Sci., 65, 181, 1.948.
- (34) Carolan J.R.- Soil Sci., 66, 241, 1.948.
- (35) Rauterberg E. y Sandhoff H.- Z.Pflanzenernähr.Düg.Bodenk.,
55, 15, 1.951.
- (36) Zaffanella R.J.M. y Sabella J.L.-Ciencia e Invest., 7,
419, 1.951.
- (37) Westerhoff H..-Z.Pflanzenernähr.Düg.Bodenk., 56, 49, 1.952
- (38) Riehm H. y Ulrich B..-Landw.Forsch., 6, 173, 1.954.
- (39) Khanna L.K., Prasad N.S. y Bhattacharya B.P.- Indian Acad.
Sci., 30B, 11, 1.949.
- (40) Winters E. y Smith S.R.-Ind.Eng.Chem. An.Edaf., 1, 202,
1.929.
- (41) Mazza A.F..-Quim.Anal.Cuantit. aplicada a la Quim.Agric.
Edit.Labor S.A., Madrid - B.Aires, 1.929.
- (42) Kolthoff M.I..-Pharm.Weekblad, 56, 949, 1.919.
- (43) Rosemund W.K..-Apoth.-Ztg., 41, 695, 1.926.
- (44) Alkiyama J. y Yasni I..-J.Pharmac.Soc.Japan, 51, 116,
1.931.
- (45) Balls K.A. y Hale S.W..-J.Ass.Off.Agric.Chemists, 16,
395, 1.933.
- (46) Gargallo A.M..- Anales Asoc.Quim.Argentina, 36, 150, 1.948
- (47) Mattner J. y Mattner R..-Z.Anal.Chem., 134, 1, 1.951.
- (48) Singh B. y Malik I.I..-J.Indian Chem.Soc., 14, 435,
1.937.
- (49) Manchot W. y Oberhauser F..-Ztschr.F.Anorg.u.Allg.Ch.,
139, 40, 1.924
- (50) Tomicek O. y Filipovic P..-Coll.Trav.Chim.Tchecoslovaquie,
10, 340, 1.938.
- (51) Rius Miró A. y Beltrán Martínez J..-Anales Fis.Quim., 38,
347, 1.942.

- (52) Rupp E. y Siebler G..-Pharm.Zentralhalle, 66, 193,
1.925
- (53) Singh B. y Singh A..-Research Bull. East Punjab.Univ.
17, 51, 1.951.
- (54) Allen N..-Ind.Eng.Chem.Anal.Ed., 2, 55, 1.930.
- (55) Gleu K..-Ztschr.Anorgan.Allg.Chem., 195, 61, 1.931.
- (56) Fehre W..-Ztschr.Analyt.Chem., 87, 180, 1.932.
- (57) Matthews W.N..- Chemist-Analyst, 24, 1.935.
- (58) Bauer H.K..-Pharmac.Weekbl., 73, 1658, 1.936.
- (59) Huckaba y Keyes.- Journ,Am.Chem.Soc., 70, 2578, 1.948.
- (60) Rius A. y Zulueta C..-Anales Real Soc.Españ.Fis.Quim.,
44B, 923, 1.948.
- (61) Huckaba E.Ch. y Keyes G.F..-J.Am.Chem.Soc., 70, 1640,
1.948.
- (62) Jansens R..-Natuurwetenschappelijk Tijdschr., 13, 257,
1.931.
- (63) Berry J.A..- Analyst, 58, 464, 1.933.
- (64) Raghava Rao V.S.Bh..-Current Sci., 16, 378, 1.947
- (65) Hickman B.J..-Proc.W.Va.Acad.Aci., 23, 76, 1.951.
- (66) Csányi J.L. y Solymosi F..-Z.Anal.Chem., 142, 243, 1.954
- (67) Haight M..- J.Chem.Education, 6, 2234, 1.929
- (68) Schramek W. y Giehler H..-Ztschr.Analyt.Chem., 87, 1,
1.931.
- (69) Fujita A. y Kodama T..- Biochem.Ztschr., 232, 15, 1.931
- (70) Feibelmann R..- Chem.Ztg., 55, 540, 1.931.
- (71) Allan K. y Elliot C..- Biochemical Journ., 26, 10, 1.932
- (72) Clark B., Wyss O., Haas F. y Stone S.W..-Proc.Soc.Exptl.
Biol.Med., 72, 32, 1.949.
- (73) Matsuura N..-J.Chem.Soc.Japan; Pure Chem.Sect., 71, 375,
1.950.
- (74) Hurdis E.C. y Romeyn H..-Anal.Chem., 26, 320, 1.954
- (75) Smith F.G. y Wilcox S.C..-Ind.Eng.Chem.Anal.Ed., 14, 49,
1.942.
- (76) Denigés G..- Bull.Trav.Soc.Pharm.Bordeaux, 88, 41, 1.950
- (77) Vulterin J. y Zýka J..-Chem.Listy, 48, 619, 1.954.
- (78) Belcher R. y West S.T..-Anal.Chim.Acta, 5, 260, 1.951.
- (79) Burriel F., Lucena F. y Arribas S..-Anales Real Soc.Es-
pañ.Fis.y Quim., 50B, 303, 1.954.

- (80) Saito K. y Sato N..-J.Chem.Soc.Japan Ind.Chem.Sect., 55,
59, 1.952.
- (81) Singh B. y Singh A..-J,Indian Chem.Soc., 30, 143, 1.953
- (82) Tödt F...-Arch.Metallkunde, 1, 469, 1.947.
- (83) Giguere A.P. y Jaillet B.J..-Can.J.Research, 26B, 767,
1.948.
- (84) Pellequer H..- J.Chim.Phys., 47, 386, 1.950.
- (85) Correia A..-Rev.Brasil.Farm., 24, 209, 1.943.
- (86) Reichert S.J.,McNeight A.S. y Rudel W.H..-Rev.Gén.Teintu-
re Impress., Blanchiment, Appret, 17, 523,
1.939; Tinctoria (Milano), 38, 187, 1.939.
- (87) Feist.-Dtsch. Apotheker Ztg., 81, 967, 1.936.
- (88) Allsopp B.C..-Analyst, 66, 371, 1.941,
- (89) Eisenberg M.G..-Ind.Eng.Chem.Anal.Ed., 15, 327, 1.943.
- (90) Miller N. y Mac-Pherson E..-Natl.Research Council Can.,At.
Energy Project Div. Research CRC 352, 2 p
1.947
- (91) Humpolezt E.J..-Australian J.Sci., 12, 111, 1.949.
- (92) Tschesche R., Korte F. y Bethge J..-Z.Naturforsch, 6 b,
22, 1.951.
- (93) Peters A.C., Mc Masters M. y French L.C..-Ind.Eng.Chem.A-
nal Ed.,11, 502, 1.939.
- (94) Schuler A.W..-Pharmazie, 4, 459, 1.949.
- (95) Musha S., Higashino T. y Doi T..-J.Chem.Soc.Japan, Pure
Chem.Sect., 72, 995, 1.951.
- (96) Patrick A.W. y Wagner B.H..-Anal.Chem., 21, 1279, 1.949.
- (97) Oveston J.C.T. y Rees T.W..-Analyst, 75, 204, 1.950
- (98) Savage J.D..- Analyst, 76, 224, 1.951.
- (99) Denigés G..- Bull.Trav.Soc.Pharm.Bordeaux, 80, 5, 1.942.
- (100) Ross B.B..- Am.Chem.Soc., 18, 918, 1.896.
- (101) Baumann.-Ztschr.Anal.Chem., 31, 436,
- (102) Bobtelsky M., Glasner A. y Bobtelsky-~~---~~Chaikin L.-J.
Am.Chem.Soc., 67, 966, 1.945.
- (103) Treadwell P.F..-Trat.de Quim.Anal. Edit.M.Marin, pag.549
1.945.
- (104) Treadwell P.F..-Trat.de Quim.Anal. Edit.M.Marin, pag,598
1.945
- (105) Von Kregten N.R.J..-Chem.Weekbl., 32, 82, 1.935

- (106) Von Kregten N.R.J..-Chem.Weekbl., 32, 317, 1.935.
- (107) Bohrisch P..-Berlin.u.Mttnch.Tierärztl.Wochschr., 12, 179, 1.942.
- (108) Toul F. y Krasnec L..-Chem.Listy, 34, 195, 1.940; Chem. Zentr., II, 320, 1.942.
- (109) Walb A.T. y James E.A..-J.Amer.Pharm.Assoc.Sci., 29, 221, 1.940.
- (110) Láska Fr. y Rund B..-Chem.Listy Vedu Prumyls, 31, 406, 1.937.
- (111) Villavecchia V..-Quim.Anal.Aplic., I, 132, 1.935
- (112) Gilbert C.E..-Journ.Am.Chem.Soc., 46, 2648, 1.924
- (113) Uzel R..-Casopis ceskoslov. Lekarnictva, 15, 143, 1.935
- (114) Lang R..-Ztschr.F.Anorg.u.Allg.Ch., 142, 229, 1.925
- (115) Singh B. y Singh A..-J.Indian Chem.Soc. 29, 34, 1.952.
- (116) Hovorka V..-Collect.Trav.Chim.Tcheco-slovaquie, 3, 285, 1.931.
- (117) Singh B. y Ilahi I.- J.Indian Chem.Soc., 14, 376, 1.937
- (118) McBride R.Wm., Henry A.R. y Skolink S..-Anal.Chem., 23, 890, 1.951.
- (119) Stelling O..-Svensk Kem.Tidskr., 45, 4, 1.933
- (120) D'Este G..-Boll.Chim.Farmac., 73, 412, 1.934.
- (121) Dernbach J.C. y Mehling P.J..-Ind.Eng.Chem.Anal.Ed., 14, 58, 1.942.
- (122) Vulterin J. y Zýka J..-Chem.Listy, 48, 839, 1.954.
- (123) Tomicek O. y Filipovic P..-Coll.Trav.Chim.Tchecoslovaquie, 10, 415, 1.938.
- (124) Bitskei J. y Petrich K..-Magyar Chem. Folyóirat, 50, 150, 1.944.
- (125) Bitskei J, y Petrich K..-Magyar Kém.Lapja, 2, 230, 1.947.
- (126) Narasimhasastri M., Rao B.V. y Rao G.G..-Current Sci. (India), 19, 90, 1.950.
- (127) Barbieri A.G. y Malaguti A..-Mem.Accad.Sci.Ist.Biologia, 9, 3, 1.951-52.
- (128) Suzuki K. y Yamaguchi R..-J.Chem.Soc.Japan, Ind.Chem.Sect., 54, 654, 1.951.
- (129) Pesez M. y Petit A..-Bull.Soc.Chim.France, 122, 1.947.
- (130) Watt W.G. y Chrips D.J..-Anal.Chem., 24, 2006, 1.952.
- (131) Kul'berg M.L. y Cherkesov I.A..-Zhur.Anal.Khim., 6, 364, 1.951.
- (132) Penneman A.R. y Audrieth F.L..-Anal.Chem., 20, 1058, 1.948
- (133) Holst G..-Sven.Kem.Tidsk., 43, 12, 1.931.

El Tribunal que suscribe ha acordado por

unanimidad otorgar a esta tesis Doctoral de D. Manuel

Lachia Gamido titulada "Aplicaciones analíticas

espectrofotométricas del sistema $CrO_4^{2-} - Cr^{3+}$ la

calificación de Sobresaliente

Granada 15 de Octubre de 1955

~~Procurador~~

~~Manuel Lachia Gamido~~

~~Suplente~~

~~J. Capitan~~

El Alumno

~~M. de J. J.~~



Biblioteca Universitaria de Granada



01052238