

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio analítico de las aguas : datos de significación en las contaminaciones

Vanossi, Reinaldo

1921

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

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

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

Cita tipo APA:

Vanossi, Reinaldo. (1921). Contribución al estudio analítico de las aguas : datos de significación en las contaminaciones. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0135_Vanossi.pdf

Cita tipo Chicago:

Vanossi, Reinaldo. "Contribución al estudio analítico de las aguas : datos de significación en las contaminaciones". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1921. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0135_Vanossi.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

(Datos de significación en las contaminaciones)

TESIS

TADA A LA FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES
PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN QUIMICA

por

REINALDO VAGOSSI

BUENOS AIRES MARZO DE 1981

135

PADRINO DE TESIS

DOCTOR ASILYO A. BADO

A LOS MIOS

AL DOCTOR

JOSUE GOLLAN (h)

Señores Consejeros;

Señores Profesores;

Al elevar a la consideración de los Señores Profesores de la Facultad este modesto trabajo de Física espero a prestar una pequeña contribución al estudio analítico de las aguas, que ha exigido y exigirá siempre la preferente atención de muchos.

La amplitud misma del tema que demandaría años de labor para desarrollarla moderadamente, me impide presentarlo con la extensión que hubiera deseado; pero me resta la satisfacción de haberlo podido efectuar rigurosamente por los dictados que me han sido inculcados por los distinguidos amigos que han sido mis Maestros directores; El Doctor Jesús Collán de Santa Fé, con quien me inicié, y los Doctores Atilio A. Bado y Víctor J. Bernaglia en los años siguientes.

He recibido atenciones, cuyo agradecimiento quiero reiterarle especialmente en este momento, de los Doctores Enrique Herrero Ducloux, Horacio Danilovich, Tomás Rami.

Al Doctor Atilio A. Bado, que me honra acompañandome en este acto quiero expresarle, muy particularmente, las sinceras manifestaciones de mi reconocimiento.

OXIGENO DISUELTO : Métodos de determinación

El conjunto de los procedimientos para valorar el oxígeno disuelto es numeroso, podría exponer un ensayo de clasificación.

Métodos Físicos: (Gasométricos)

- 1°- Con alcohol
- 2°- Ebullición
- 3°- Vacío
- 4°- Mirtos

Métodos Químicos: a) Titulación directa

- 1°- Hidrosulfito cálcico
- 2°- Cloruro cuproso amoniacal
- 3°- Tartrato ferroso
- 4°- Óxido de nitrógeno
- 5°- Ázorel.

b) Titulación indirecta

- 1°- Sal ferrosa
- 2°- Sal manganosa
- 3°- Sal manganosa y tartrato doble

Las aguas adicionadas de alcohol pierden una cantidad elevada de su oxígeno disuelto y este fenómeno fué utilizado por Robinet para valorar lo. Hoy se le dá únicamente valor histórico y su mismo autor le daba carácter de aproximativo.

El ácido acético también hace disminuir considerablemente el coeficiente de disolución del gas en cuestión en el agua, de suerte -q- que podría equipararse al anterior.

El procedimiento por ebullición es exacto operando con aguas puras pero con impuras la misma elevación de temperatura facilita enormemente las oxidaciones de manera que se torna completamente inaplicable en estos casos. La duración de las operaciones es tal que se

limitan el número de ensayos. Sin embargo ha de tenerse en cuenta que en estos se basan las comprobaciones de exactitud de los métodos químicos. La crítica respecto a los fenómenos de oxidación con las materias orgánicas ha sido hecha por Tiemann y Preusse(1). Deben añadirse los cuidados que se requirieron en las mediciones, la presencia de factores que no intervienen en los de carácter químico. Según parece este método ha sido usado por primera vez por Bunsen.

Como tipo de aparato al vacío tenemos el de Florence(2) y cuya descripción puede encontrarse en Ohmüller, además hay los de Geisler modificado por Alvergniat y el de Grehant-Reichardt modificado por Tiemann y Preusse y el de Müller F.C.G.(5). Generalmente este dispositivo va combinado con el de calentamiento.

Pasamos a los de titulación directa:

El método de Schützenberger y ^{Gerardin} Risler(6) a base de la oxidación del hidrosulfito de sodio tomando como indicador el carmín de índigo. Por sus defectos fué desechado desde hace tiempo. Schützenberger y Risler(7) poco después basándose en igual principio idearon otro método. Calculan de la cantidad de colorante que era recolorado por el oxígeno del agua, la decoloración exacta se producía mediante una cantidad de hidrosulfito de sodio y la titulación del valor con una de sulfato de cobre amoniacal.

(1) Berichte 1859

(2) Guareschi-1899-Supl.

(3) (Zeit. F. Anal. Chem., 11-1872)

(4) Ber. der Deut. 12-1879.

(5) (ZEit, f. angew. chem. 1899.

(6) Comptes rendus-1872

(7) Id 1873 (Ver descripción detallada en Corail-Analyse de l'eau

Estos procedimientos han sido sobre todo colocados en segundo término por la necesidad de operar en una atmósfera inerte, por la consiguiente complicación de las operaciones y por las influencias que tienen las sustancias disueltas en las aguas.

El estudio ha sido realizado por numerosos autores(1).

El cloruro cuproso amoniacal (2) que se colorea en presencia del oxígeno es muy poco utilizado, aunque los autores lo consideran que da datos iguales a los del método Winkler. Las comparaciones con CaSO_4 , ONH_4 y NH_3

El tartrato ferroso(3) utilizado con indicador la safranina y en medio ásal de Seignette y soda según su autor da resultado aún en presencia de nitritos y materia orgánica. La safranina se decolora en presencia de un exceso de sal ferrosa.

La reacción característica de los nitritos actuando sobre el ioduro potásico en presencia de ácido sulfúrico ha sido aprovechada por Thresh (4) para valorar el oxígeno disuelto. El H_2O_2 se transforma en HO y este en presencia del oxígeno ambiente vuelve a transformarse en el primitivo anhídrido nítrico.

El ensayo colorimétrico ideado por Winkler a base de la coloración que produce el azul-Hauf con el oxígeno disuelto es en la forma parecida al del cloruro cuproso amoniacal.(5) El tinte lo compara con los producidos por una solución 2N de cloruro de sodio saturada a 0° , 10° , 15° etc;

Entre los métodos a base de una titulación indirecta figura en primera línea el de Mohr⁽⁶⁾ que se funda en la absorción del oxígeno por el FeCl_2 el cual se transforma en hidrato ferrico, por la diferencia entre la con-

- (1) Berichte-Tiemann y Preusse 1879
id -König y Matschler 1877
id -König J. 1880
id - Katharine J. Williams y W. Ramsay-1887
id -Rousseau y Luntz. 1889
id -Kisch 1891(Zeit. f. angew. Chem. 1891)
id -König 1891(id 1891)

(2) Am. Ch. Soc. -1-1909 (Frankforter, Walker y Wilheat)

(3) Guareschi-1894-1895 (Bull. Soc. Ch. 1891-5-63) Linossier.

(4) Calmette 1^o Supp. (Relants)
Berichte 1890
Chemical Soc. 1890(1)

(5) Zeit. f. angew. Chem. 1911-24-341, 8.51
id 1912-26-134.

(6) D^o Konink-Chimie Anal. (Bull. Soc. Chim. Fr. (3) 19-1898

tividad de permanganato de potasio gastada antes y después de la intervención del oxígeno se deduce la sal ferrosa transformada y por lo tanto la cantidad del primero. En presencia de cloruros en gran cantidad establece ese un error; por eso A. Levy y Harbutin P. según una cita ¹ y según otra ² Letta y Make-la primera es anterior a la segunda-operan con bicromato de potasio para calcular la cantidad de sal ferrosa libre. En este caso los cloruros no tienen influencia pero el método por teque de que debe uno valerse es molesto. (ferricianuro de potasio).

Este procedimiento ha sido muy aplicado por Levy quien a aportado modificaciones de forma y entre otras la pipeta de su nombre.

Se le ha objetado el inconveniente que tienen las materias orgánicas, a lo que contesta Levy que se evitan con un ensayo en blanco, pero es de notar que no se salvan las dificultades cuando aquellas se hallan en gran cantidad pues el ensayo en blanco no mide la acción total de ellas.

Además, según Fiemann y Preuss(3) debe operarse a 40° para que la absorción del oxígeno sea total. De esta indicación se hace eco Mohr(4) pero Levy cree lo contrario.(5)

El procedimiento ideado por Hinkler ⁽⁶⁾ partiendo de la oxidación de las sales de manganeso en medio alcalino, vale decir, del hidrato manganeso ha adquirido gran importancia y su empleo está generalizado para las aguas duras aunque tampoco está exento de inconvenientes.

Ha sido presentado en 1888.

El método de Hennin-Jerissen emplea una solución de tartrato sódico potásico e hidrato de sodio que se adicionan separadamente con la sal manganesa. Según algunos da resultados bajos con sales de calcio y magnesio. De acuerdo a otros sería exacto.

(1) Annal. de l'Obser. Montsouris-1896p.438

(2) Chemical News-(82)1900-165

(3) Ber, 1879

(4) Traite d'analyse

(5) Annuaire Meteorologique-1899-p.254 Levy refuta a Schloeff las criticas al método y que han sido publicadas en el "Epar"

(6) Ber, 1888

(7) Ber. 1896R

(8) Bull.1911

Ensayos sobre el procedimiento de Winkler.

Reactivos-La sal de manganeso empleada (cloruro o sulfato) debe ser exenta de producto al máximo; generalmente las pre analisi después de disueltas dejan una porción insoluble que tiene poder oxidante respecto al KI en medio ácido, por esta razón se impone una filtración. Igualmente, aunque no es el caso general, se comprobará que tampoco absorbe iodo. (Solución al 10%)

La solución alcalina de ioduro de potasio (hidrato de sodio 33%, KI 10%) es la que más a menudo puede producir errores, efectivamente, el álcali, una vez acidificado el medio ^{o es capaz de} absorber grandes dosis de iodo por impurezas que contiene y en ciertos casos por ser productos oxidantes que descompondrían al KI. Antes de efectuar la disolución es necesario comprobar la pureza del hidrato cálcico en medio ácido (esto, comprobado ya con anterioridad)

La solución de ácido sulfúrico (50%) tiene ya reacciones de oxidación ya de reducción, cuando es impura. La comprobación se efectúa directamente diluyéndola en un volumen de agua destilada adicionándole algunos c.c. de KI 10% y engrudo de almidón, y acto continuo observando si hay iodo libre o si es capaz de absorberlo.

Trabajando con drogas de pureza reconocida es suficiente un ensayo general de todas las sustancias, el que se lleva a cabo mezclando en un balón 100 c.c. de la sol. de manganeso, 10 c.c. de la sol. alcalina y 20 c.c. de ácido. Previamente se ha colocado 500 c.c. de agua destilada. Por adición de almidón puede investigarse la pureza.

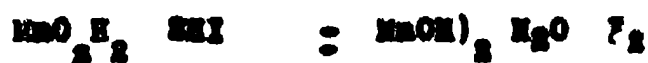
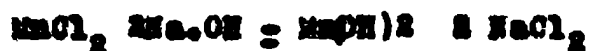
La solución de ácido sulfúrico que absorba iodo puede corregirse añadiéndole en caliente permanganato de potasio hasta muy ligera coloración, siguiendo las indicaciones dadas en el capítulo de materia orgánica. Si para lo contrario es menos práctica la corrección y más vale desecharlo. En todo caso se puede hacer pasar una corriente de SO_2 sobre el ácido al 50% y luego hervirlo largo tiempo para eliminar el exceso de este.

La preparación del engrudo de manzana que sirva por tiempo indefinido, ha sido dada en el capítulo de hidrógeno sulfurado.

El hiposulfite igualmente, se ha dicho que es preferible la

utilización del dicromato de potasio para titularlo, por su duración y obtención con mayor facilidad que el iodo al estado de pureza. La valoración del KIO_3 debe hacerse sobre una cantidad tal que no sea muy inferior a la que se empleará en los trabajos corrientes, de manera a evitar los errores por multiplicación.

De acuerdo a las ecuaciones que rigen este método:



(como el medio es ácido se forma la sal correspondiente)

se deduce que a un átomo de O corresponden 2 de I o sea que a un equivalente de O correspondiendo uno de iodo. Pesando 16 el O, y 8 su equivalente una solución N/80 de oxígeno tendría gr.0,1 por litro. i.e. 0.0001 grO Mediante una solución de hiposulfito N/80 correspondiente a una de dicromato de igual valor se obtiene directamente el resultado en oxígeno disuelto, tan sólo algunas decenas de miligramos cuantos e.e. gastados y es entonces suficiente calcular el resultado a 1000 e.e.

Dado que la solución de este cuerpo es inestable, dentro de la exactitud, es necesario titularla cada vez que se emplee, aplicando el factor correspondiente.

La reacción básica de este procedimiento no sería tan sencilla como parece indicarlo la ecuación precitada y productos de distinto grado de oxidación del hidrato manganeso se formarían. Sin embargo para el agua destilada la reacción es integral y lo ha demostrado Winkler y otros autores, mediante comparaciones con el procedimiento gasométrico. En cuanto a las aguas que no son puras ya sea por su salinidad o sus materias orgánicas el método es más o menos exacto y conviene limitarse a obtener datos comparativos. Las acciones de masa acompañan un papel importante en la reacción misma y limitan en algo su influencia la adición de un gran exceso de sal manganesa con respecto al oxígeno que debe ser absorbido

y más aún un exceso notable de hidrato con respecto a lo teóricamente necesario. Los carbonatos de las aguas desempeñan especialmente un papel en el sentido de la reacción pues en las mas alcalinas se notan más los efectos de las masas de los reactivos.

Algunos ensayos se han realizado en este sentido empleando soluciones tales que se operaba con un ligero exceso de manganeso y la cantidad casi teorica de álcali. Para el agua destilada los resultados no variaban pero para las aguas con elevada residuo y especialmente alcalinas-dentro de la potabilidad-se notaron variaciones sensibles comparando estos resultados con los que daban utilizando grandes cantidades de reactivos.

	Oxígeno disuelto a la misma temperatura	
	Gran exceso	May ligero exceso
Agua destilada	7.86	7.85
Agua : Residuo 0.657 Alcalini. 0.2455	7.51	7.18
Agua : Residuo 0.786 Alcalini. 0.2459	7.50	7.15
Agua: " Residuo 0. 654 Alcalini. 0.249	7.65	7.50

Por estas razones los reactivos se recomiendan que no tengan carbonatos, aparte de que el carbonato de manganeso es insoluble al oxígeno.

Las sales de hierro influyen si estan al máximo liberando I del KI ; si están al mínimo absorbiendole al formarse el hidrato. Un ensayo en blanco indica la presencia de un producto oxidante que puede ser una sal férrica o agua oxigenada o cualquier otro y debe tenerse en cuenta para las correcciones posteriores. La sal ferrosa puede investigarse oxidandola y luego con el ferro e sulfuro cianuro. La determinación de la intensidad de absorción del MnO_4K es interesante porque indicará, en frio y medio ácido, la presencia de esas sales o cualquier otro producto que siendo oxidable actuará en la operación.

Los cloruros, sulfatos y nitratos, los metales alcalinos y alcali-
no térreos no tienen influencia.

Las materias orgánicas en las ácidos que pueden encontrarse en la
aguas potables y aún en mayores cantidades tampoco no pueden considerarse
como que hagan variar los resultados considerablemente. Desde este punto de vis-
ta y también porque los cloruros no tienen intervención, este método es pre-
ferible al de Mohr-Lévy. Sin embargo cuando la cantidad de materias de esta
naturaleza es elevada, dálla y con necesarias correcciones más o menos a-
proximadas. El de Mohr también admite una corrección, como es la del ensayo
en blanco, pero es conocida la variación de la oxidabilidad con el tiempo
y la temperatura, de manera que no puede dársele valor fijo.

A propósito del método de la sal ferrugosa, ya se ha citado el argu-
mento de que requeriría 40% para que la reacción fuese completa. Es muy
posible que operando con grandes cantidades de reactivos como en el caso de
Winkler, se obtuviesen resultados correctos, más se tropiezan con el grave in-
conveniente de la difícil redisolución del precipitado ferroso-férrico,
que exige grandes cantidades de ácido y tiempo largo. Respeto a la canti-
dad de ácido el precipitado de hidrato manganeso es fácilmente soluble en
un exceso de agua, y para las aguas impuras lo más que requiere es la canti-
dad que se adiciona comúnmente y que con 20 c.c. por 10 c.c. de sol. alcal.
En las aguas puras son suficientes 10 c.c. de ácido.

Nota—G.H. Pratt y H. Stabler (Bull. Institut Pasteur-1907. t. 5 y Laboratory
section of the American Public Health Association) determinan el iodo
en el método Winkler por colorimetría. El procedimiento es sólo aproxi-
mado.

Otra—Puede hacerse la determinación del iodo en este mismo método
tomando una parte alícuota después de adicionado el ácido y disuelto
el precipitado.

Correcciones-

Las correcciones que es necesario introducir en los analisis son comunes o especiales.

Entre las primeras se colocan la corrección por adición de los reactivos y la de presión barométrica. Esta puede no tener importancia en la mayoría de los casos y es suficiente aplicarle la ley de Henry de la proporcionalidad que existe entre la cantidad de gases disueltos y la presión. La referente a adición de reactivos es necesaria sobretudo cuando se trabaja con volúmenes distintos de líquidos. Consiste en determinar la cantidad de oxígeno disuelto que tienen los reactivos en disolución. Para este caso se efectúan dos ensayos con cantidades múltiples de aquellos y sobre agua destilada. Por una sencilla ecuación se deduce el valor buscado que puede practicadamente utilizarse para todo el tiempo que duran los líquidos.

Sea A volumen del primer frasco, B el del B.

C los c.c. de hiposulfito gastados en el A, D en el B

a c.c. al volumen total de reactivos añadidos en el ensayo A

(p.ej. 5 c.c. de sol. de manganeso, 5 c.c. de sol. alcalina)

Ba c.c. el vol. utilizado en el ensayo B

x los c.c. de hiposulfito que corresponden al vol. a c.c. de reac

Cx	1d	1d	Ba	1d
----	----	----	----	----

Tendremos: (llevando todos los resultados a 1000 c.c.)

$$\frac{A-a}{C-x} = \frac{1000}{B} \quad \text{y} \quad 1000 \frac{C-x}{A-a}$$

$$\frac{B-Ba}{D-Bx} = \frac{1000}{B} \quad \text{y} \quad 1000 \frac{D-Bx}{B-Ba}$$

O sea:

$$\frac{C-x}{A-a} = \frac{D-Bx}{B-Ba}$$

Efectuando operaciones se llega al siguiente resultado:

$$B(A-a) - C(B-Ba)$$

$$Bx - BaB = B(A-a) - C(B-Ba)$$

c.c. de hiposulfito en función de cantidades conocidas.

11

En consecuencia del volumen del frasco con que se operó se deduce el de los reactivos y del vol. del hiposulfito gastado el correspondiente a aquellos y se llevan los resultados a 1000 c.c.

Las correcciones especiales se aplican en los casos de aguas que tienen productos que actúan sobre el KI, el I libre o el hidrato de manganeso.

Tratándose de influencias por exceso debido a algún producto que libera iodo, un ensayo en blanco da cuenta de la corrección. Pero en el caso de nitritos es conocida la conducta característica de estos con su continua regeneración de iodo hasta que haya aire en el ambiente. Para evitar el error se podría operar en atmósfera inerte y deducir luego el iodo que ellos pueden producir, pero el procedimiento se tornaría engorroso.

No conviene destruirlos antes de la operación e sino seguir la técnica de Clarke(1) .Esto, después de adicionado el ácido para redissolver el precipitado, lo neutraliza con carbonato de magnesia de manera a paralizar la acción de los nitritos, y recién entonces titula con el hip. Para valorar los nitritos, toma una parte alícuota del líquido proveniente de la sedimentación completa, acidula con ácido, alcaliniza con $MgCO_3$ y efectúa la titulación con el mismo hiposulfito.

La destrucción de estos cuerpos se puede hacer por la urea o por el permanganato de potasio. El primer modo consiste en agregar al agua antes de los reactivos gr. 0,1 de urea y 1 c.c. de ácido sulfúrico 1/4 dejase 3 horas en reposo y se sigue luego como de costumbre.(2)

El método al $KMnO_4$ es más práctico por cuanto en 20' o menos según la cantidad de nitritos presentes, se consigue la destrucción. (3) Consiste en añadir a la muestra a analizar 1 c.c. de una solución de $KMnO_4$ al 10 por mil y 2 c.c. de ácido sulfúrico al 1/2 se deja en contacto durante 15-20' y se añade una cantidad de oxalato de potasio al 2% tal que, considerando que 1 c.c. de permang. son neutralizados por 1,5 c.c. de esta

(1) Chemical News, 103-pag. 274

(2) Abderhalden-Handbuch der Biochemie-t.6 pag. 301

(3) Citado y descripto por Veatch, Evans y Jackson-Hall, of University of Kansas-.....?

solución, no debe quedar un exceso de oxalato mayor de 0.2-0.3 c.c. En estas condiciones se sigue como de costumbre.

Este procedimiento del permanganato ha querido usarse, por extensión, para los casos de materias orgánicas en general pero se presta a graves críticas. Primeramente debe indicarse que la oxidación que puede efectuarse por este oxidante en 20' en frío sobre la materia orgánica de las aguas no es intensa y por lo tanto queda el camino libre a la influencia que ellas tienen sobre el hidrato manganeso-mangánico, sobre el ácido mangánico en el momento de la adición del sulfúrico para disolver el precipitado, y sobre el iodo.

Winkler propone, con su procedimiento de análisis, una corrección para el caso de que hubiera en las aguas sustancias oxidables. Consiste en emplear una solución alcalina sin KI; así si hay nitritos, por ejemplo, cuando se adiciona el ácido se forma el ácido mangánico que los oxida completa e inmediatamente y una porción de las sustancias orgánicas también. Efectuando un ensayo en blanco con la misma agua se determina la cantidad de reducción; se mezcla solución de cloruro de manganeso con sol. de NaOH se agita el precipitado formado hasta oscurecimiento, se le adiciona un exceso de ácido sulfúrico o preferiblemente clorhídrico, se diluye con agua y de este líquido se toman cantidades iguales que se añaden respectivamente a un vaso conteniendo agua destilada y a otro con el agua a analizar; después de algunos minutos de contacto se adiciona a ambos una cantidad de KI titulando el iodo libre y deduciendo así por diferencia la cantidad de ácido mangánico reducido en el ensayo del origen disuelto. En esto, la adición del KI también es llevada a cabo después del ácido.

Esta corrección no puede considerarse exacta más con múltiples las influencias que intervienen y la sola medida del poder de reducción del agua frente al ácido formado, no es suficiente. Además para las aguas cargadas de materias de esta naturaleza la influencia del tiempo debe considerarse, ya como obrando sobre el precipitado oxymangánico o sobre la mezcla ya adicionada de ácido.

El método del MnO_4K , aparte de que no evita la acción de las materias orgánicas tiene el inconveniente que debe cuidarse un exceso de oxalato de potasio. Cuanto mayor sea la cantidad de agua sobre la que se opere mayor es la influencia que se nota por efecto de acciones de masa.

	Operando a/300c.c	Operando a/750 c.c.
Encayo normal	100.2	100.3
Adicionado: 0.1 c.c oxalato de potasio 2%	100.2	100.1
id 0.25 c.c	99.8	99.5
id 0.50 c.c.	99.5	99.2

En algunos ensayos se observan anomalías de vidas al factor tiempo. Los resultados son anómalos operando con una muestra de permanganato exactamente decolorada con el oxalato y llevando un ligero exceso del segundo. La muestra misma neutralizada no tiene absolutamente ninguna influencia.

	Resultados por mil c.c. expresados en c.c. de hiposulf. N/100
Encayo normal	100.2
Adicionando una muestra neutralizada de MnO_4K , oxalato (1c.c. y 1,5c.c.) y 1c.c. de ácido sulfúrico	100.2
Adicionando directamente y sucesivamente los mismos cuerpos anteriores	100.2
Adicionando las cantidades anteriores y un exceso de 0,5 c.c de oxalato	99,5
Adicionando 0,5 c.c. de MnO_4K 6,4% y 1 c.c oxalato 12%, 1c.c. ácido. Neutralizado exactamente.	100,4

En este último ensayo puede verse que el empleo de una solución de MnO_4K mucho más fuerte no tiene ninguna influencia siempre que se neutralice exactamente. Estos ensayos son entresacados de entre una larga serie, de manera que no hay dudas sobre la exactitud del método en su esencia, siempre que no haya un exceso de oxalato. Puede admitirse prácticamente 0,1-0,2 c.c. Para la destrucción de nitritos puede, entonce utilizarse, pero cuando la cantidad de estos es de más de 50 miligramos por mil comienzan a notarse

errores por defecto. En este caso, que no es por otra parte vulgar, las diferencias no son mayores de 0.5 a 1 %.

La aplicación del permanganato de potasio debe limitarse exclusivamente a los casos de presencia de nitritos y rechazarse en los de materia orgánica, en general por ser inexacto, como lo demuestran una y muchas series de ensayos.

Para investigar su aplicabilidad en estas circunstancias se opera como en todos los casos de esta índole con agua destilada saturada por agitación, con el oxígeno del aire. Se llenan una serie de frascos. A unos se les añade los reactivos directamente, y servirán de control y a otros se les adiciona 1 c.c de KMnO_4 10% y 2 c.c de sulfúrico 1/4 uniformando, después de cerrarlos, por agitación, en seguida se coloca en cada uno de ellos una misma cantidad de cloruro que por una incubación de algunas horas ha perdido todo su oxígeno-comprobado-, dejando por 15', 30' 1 hora etc. en contacto, decolorando con oxalato y adicionando los reactivos. En los cálculos se descuenta, en los últimos ensayos, el volumen de cloruro adicionado.

	c.c. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/100 %
Normal	107.7
id	107.8
Adicionando 5cc. cloruro, 20' contacto	105.5
id 30' "	104.7
id 60' "	103.2
Adicionando 5cc. sobre el precipitado de un ensayo en blanco	104.9

Se observará que la acción del oxidante no paraliza la del oxígeno disuelto sobre la materia oxidable de la muestra añadida y que en lugar de favorecer un contacto prolongado, lo perjudica y en casos de estudio de la pérdida del oxígeno a intervalos cortos de tiempo, sería mejor proceder sin intervención. Por otra parte se observa en los ensayos expuestos que si con una cantidad escasa de cloruro se encuentra la diferencia de 107.7 a 105.5 -con un contacto de 20'- con una mayor cantidad los errores llegan a ser enormes.

Partiendo de la hipótesis de que el máximo de la acción oxidante sobre las sustancias disueltas, se lleva a cabo en el momento de la disolución del precipitado, para evitar esta influencia adicionando una cantidad de hiposulfito de sodio antes de la del ácido de manera que apenas formado el iodo se combine a aquél.

Después de numerosos ensayos en blanco ha quedado demostrado que en los casos de agua destilada el método es exacto efectuando una corrección por el oxígeno disuelto que tiene la solución de hiposulfito añadida. Primeramente se procuró adicionar a este con una pipeta de un afere y con la punta encorvada en ángulo recto, una vez bien decantado el precipitado y vaciándolo completamente por presión lenta y continua en su parte superior, evitando la entrada de aire, pero no quedaba eliminado un error por exceso indeterminado, debido al aire de la solución, y que varía con la calidad del contacto. Por esto se ha preferido efectuar la adición en el seno mismo del precipitado y deducir el oxígeno de ella por los resultados que da un ensayo en blanco comparado con este. Mediante dos ecuaciones, como en el caso del cálculo del oxígeno de los reactivos, se deduce la cantidad buscada.

Se tienen especiales precauciones en la medición de los 10 c.c. de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ N/10 que se vierten en el interior del frasco una vez decantado el precipitado, utilizando una pipeta de un afere que se sumerge hasta 2 o 3 centímetros del fondo dejando escurrir el contenido en el seno de aquél. Como no llega enseguida a las capas superiores se puede adicionar ~~inmediatamente~~ el ácido sulfúrico desde la parte superior sin temer a pérdidas, por agitación después de taparlo se obtiene un líquido incoloro que llevado a un balón es titulado con una solución N/100 de iodo. Conociendo el título, anteriormente, se deduce, por diferencia la cantidad de iodo producido y se llevan los resultados a 1000 c.c. descontando las cantidades correspondientes a volúmenes de reactivo y al mismo hiposulf.

Sin variaciones sensibles se puede combinar esta innovación con la del empleo del permanganato de potasio.

La titulación del líquido debe efectuarse enseguida y el ácido en no muy grande exceso para evitar la descomposición del hiposulf. (10 c.c. de ácido al 50% para 10 c.c. de solución alcalina)

12
Resultados % en Iodo e hip.
E/100

Normal	109.1
Adición de 10cc. de hip. N/10, pipeta encurvada 10cc. ácido, el hip. actúa 1'	109.4
id id id 20 cc. de ácido, actúa 1' hip	109.7
id id id 10cc. de ácido, actúa 30' el hip. en capa superpuesta.	110.6

Normal	117.0
Adicionando MnO_4K , ácido y exlate luego el hip.	117.5

Se aplicó, luego, a las aguas impuras este procedimiento y comparado con las otras modificaciones:

Normal	113.5
Con adición del hip. con los reactivos	113.5
Una vez decantado el ppt. se retiran 115 cc. que se colocan en un vaso con ácido titulando el $S_2O_8Na_2$. En el frasco se adicionan 100cc. de cloracal y enseguida 15 cc. de ácido	109.1
Id al anterior	109.6

Normal	107.7
Después de decantado el ppt. adicionar 5 cc. de cloracal y luego el hip.	107.1
Los 5 cc. de agua impura son adicionados en el agua conteniendo MnO_4K y ácido, 30' contacto, reactivos, decant, y adición del hipón.	108.5
Los 5 cc. son agregados después de formado el ppt. siguiendo sin adición de hipos.	104.9

Se deduce que no queda evitada así la acción reductora, lo que significa que existe una reducción sensible del hidrato mangánico. Por otra parte se demuestra que hay efectivamente una reducción de este género, operando con otra modificación:

Si se desplaza el líquido después de decantado el precipitado es lógico admitir que quedan eliminadas las sustancias disueltas que podrían influir. Para evitar la acción de la pequeña cantidad que aún queda junto al precipitado se puede añadir el hiposulfito y entonces redisolverlo. Como el sulfarico descompondría cantidades de aquí no puede emplearse, entonces he ocurrido al acético, con el que se obtienen buenos resultados. Debe indicarse más que si se operase sin la adición del hipos. al añadir el ácido habría pérdidas mas o menos grandes de I por volatilización.

Los inconvenientes que existen son, que es necesaria una larga decantación del precipitado para evitar un arrastre sensible, y que la eliminación de ese líquido debe hacerse con una corriente de hidrógeno. Se limitan los errores por arrastre obturando el tubo de salida del cote con algodón de vidrio. La técnica se lleva a cabo preveyendo al frasco, una vez decantado el ppt, de un tapón de goma que está atravesado por un tubo corto de entrada del gas, uno que llega hasta cerca del ppt. y con la punta encorvada poco hacia dentro, y un embudo de decantación destinado a introducir el hipos. primero y el ácido acético luego.

	Resultado en cc. de hipos. N/100
Normal	125.0
Eliminando el líquido superior	124.6
Id	124.8
Id	124.6
Después de formado el ppt, adicionar 100 c.c. de oleosa, dejar depositar el ppt. y eliminar el líquido superior	122.2
Id al anterior pero sin eliminar el líquido superior, (adición de hiposulf.)	120.8

Id al anterior pero sin eliminar y sin adicionar hipos. 117.3
 Con este se concluye que hay efectivamente una reducción parcial del hidrato mangánico formado aún empleando el hiposulfito, se tiene otro error producido por acciones secundarias de éste sobre las materias disueltas y por la cantidad de iodo que el agua adicionada puede absorber en la posterior titulación. De manera que el método más exacto sería des-

plasar, después de una correcta decantación, el líquido y adicionando un exceso de hiposulfito efectuar la titulación por retorno en medio acético. Pero existe la reducción del hidrato, por mas que la técnica no dejaría de ser molesta.

A pesar de estas múltiples inconveniencias, el problema de investigar el oxígeno disuelto en las aguas muy cargadas de materia orgánica no puede considerarse irresoluble. Y, en efecto, operando por ensayos dobles en las condiciones que expusí enseguida, se obtienen resultados aceptables.

La teoría consiste en que si tomamos dos frascos de igual capacidad los llenamos de agua destilada con igual título en oxígeno y adicionamos los reactivos obtendremos indudablemente, iguales cantidades de compuesto mangánico. Si a un frasco le añadimos, después de decantado el precipitado, una cantidad de agua a analizar en las condiciones exactas en que queremos conocer su oxígeno disuelto, dejando en contacto hasta nueva decantación del y al otro frasco le agregamos igual cantidad de la misma agua pero con todo su oxígeno ya absorbido, dejando igual tiempo que en el ensayo anterior; tendremos que, efectuando las dos titulaciones como de costumbre la diferencia entre ellas será precisamente la cantidad de oxígeno que poseía el agua analizada. Si el tiempo que actúan los reactivos desde la adición de las muestras es igual y, en una palabra, no hay ninguna variante, especialmente en cuanto a tiempo, en las dos determinaciones, la diferencia no puede, racionalmente, ser debida sino al factor citado.

Los fenómenos que pasan son: En el caso de la muestra oxigenada, una transformación de hidrato mangánico en mangánico, por el oxígeno, y una transformación inversa, de distinta intensidad, por las materias reductoras; para la muestra sin oxígeno únicamente el segundo hecho tiene lugar.

Es preferible seguir el procedimiento al retorno con el hiposulfito porque por más que se ha demostrado la existencia de acciones secundarias, los resultados son más seguros.

La dificultad que tiene el procedimiento consiste en tener que operar con un agua privada de oxígeno. Para las cloacales, que generalmente lo pierden en pocas horas, el asunto es más sencillo, puede hasta tener varios frascos testigos en los que se va adicionando los reactivos a intervalos hasta comprobar, por el color, la ausencia de aquél. De esta manera puede efectuarse un verdadero estudio de la velocidad con que se elimina por absorción, el cuerpo en cuestión. Una técnica semejante se ha aconsejado para las aguas que sin llegar a ser de esta categoría podrían dar errores de esta naturaleza; y se habló de los ensayos sobre el agua incubada, tal cual y agitada. En el caso que se trata no es posible trabajar con el agua para evitar las perturbaciones producidas por las impurezas con de tal magnitud que falseen completamente los resultados.

Este método podría aplicarse a las aguas con impurezas que no sean de este orden, pero la imposibilidad de que pierdan su oxígeno lo hace imposible. He pensado, a este respecto, emplear el fósforo blanco, o algún cuerpo ávido de oxígeno, para absorberlo y poder así medir el poder reductor de las sustancias disueltas, pero no me ha sido posible ensayarlos.

Para evitar el contacto del aire de los líquidos que deben adicionarse se toma una serie de probetas con tapa graduada que se llenan del agua a analizar; en el momento que quiere introducirse en el frasco de análisis, se destapa y se le adapta un tapón atravesado por un tubo de salida que penetra hasta el fondo y uno de entrada, corto, por donde se insufla gas inerte, que desplaza el líquido en la cantidad ^{desada} ~~querida~~.

Ejemplo:	Frasco 1-Con agua aerada recién	85.6	cc. de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ N/80
3/ 170 cc. de	2-Después de 30'	78.7	
agua impura.	3- id 60'	73.2	
	4 - id 120' (comprobada sin oxígeno)	72.4	

En este caso, las diferencias entre el primer dato y los siguientes da las pérdidas de oxígeno. La que hay entre 85.6 y 72.4 o sea 13.2 es la pérdida de 170 cc. de agua en décimas de aquél %.

He querido aplicar el estudio de las variaciones del oxígeno disuelto, para investigar la velocidad con que el hidrógeno sulfurado experimenta la oxidación, y más luego me interesaba el ensayo de la conducta que observan los sistemas $H_2O_2 + H_2S$ y otros, pero he tropezado con dificultades que por ahora me impiden continuar. El hecho consiste en que las variaciones que encuentro indicarían una oxidación instantánea del H_2S , lo que es por lo demás muy atendible, pero no existe el convencimiento de que los procedimientos de que me he valido estén exentos de errores.

Las operaciones se han llevado a cabo con la solución de H_2S de que se trató al estudiar este cuerpo, y se procedió a añadirle a un frasco encerrado agua destilada que tenía ya HNO_3K y ácido, o era adicionado después. Los resultados han sido siempre inferiores, como que los productos de la oxidación del H_2S absorbiesen O o actuasen sobre la reacción misma del método.

Por el interés que tendría el asunto en cuanto a la presencia de este cuerpo en las aguas, piense continuarlo.

Aparatos empleados para determinar el oxígeno disuelto en las aguas.

Han sido propuestas muy diversas teniendo por objeto evitar el contacto ⁽¹⁾ con el ambiente durante el desarrollo de las operaciones. La pipeta de Levy de cuya elegancia no hablaremos tiene graves inconvenientes: El más importante reside en el hecho de que para cargarla es necesario sumergirla en el agua contenida en una ameba probeta puesto que por aspiración podrían producirse errores por defectos; como consecuencia no será posible utilizarla en los casos de aguas incubadas-a no ser que se incube en olla misma-a en cualquier otro circunstancia análoga. Se observa a menudo también, que una pequeña porción de precipitado queda en su base sin disolver y que el paso del líquido a través del ácido de la capsula inferior arrastrándolo puede no defenderlo del aire. Por último la escasa capacidad con que generalmente se la provee facilita el aumento de los errores.

⁽²⁾
El aparato propuesto por Müller y Chalamay no lo considero de ninguna utilidad por cuanto complica las manipulaciones. Tendría sobre la pipeta anterior la ventaja de permitir ~~el~~ ^{el} ~~uso~~ sobre cualquier frasco; pero no está exento de dificultades técnicas que fácilmente dan lugar a errores.

⁽³⁾
El frasco común que ha usado Winkler aparecería como inexacto más, el hecho de que este operador y otros de su talla lo hayan empleado es una garantía. Consiste simplemente en utilizar un frasco cualquiera con tapa empujable y de vidrio fuerte el que se llena de agua completamente introduciendo los reactivos en el fondo con pipetas afiladas; una vez formado el precipitado se tapa fijando fuertemente el tapón ⁽⁴⁾ y se agita repetidamente de manera a uniformar muy bien el conjunto. La decantación del precipitado

(1)-Calmette 1^{er} suppl.

(2)-Químicas de Fresenius y W. Müller (Analyse de l' Eau)

(3)-Berichte 1888

(4)-Handbuch der biochemischen- Abderhalden Tomo 6 - pag. 501-Para sujetar el tapón al frasco emplea unas pinzas especiales. Otros autores (Sheef-Hygiene) cubren el cuello del frasco con una campana llena de agua que apoya sobre el mismo y que preserva el contenido del exterior.

se realiza perfectamente después de 5' y en estas condiciones la adición del ácido para disolver el precipitado se puede realizar sin que el error sea mayor de 0,1 e.c. de hiposulfito sódico N/100 es decir completamente despreciable para los trabajos comunes. Queriendo tener una seguridad mayor e si la agitación no ha sido suficiente se dejará mas tiempo; pero ha de hacerse notar que si la uniformidad del líquido no es completa por defecto de agitación el depósito del precipitado no se realizará más.

Para evitar esto, que no sucede en manos experimentadas, algunos agregan cuentitas de vidrio pero ese medio no es conveniente por cuanto se corre el riesgo de que lleven aire adherido.

Con el método de Mohr he observado que la decantación del precipitado es más difícil que con el de Winkler. En este caso y aún en el de Winkler es de conveniencia la utilización de un sencillo dispositivo que facilita la técnica. Se emplea como de costumbre un frasco pero sin necesidad de que posea tapón, ^{de vidrio} a esto se le adapta uno de goma atravesado por un embudo de decantación con tapa esmerilada y cuya tube inferior no tiene mas de 3 a 4 centímetros de longitud. En estas condiciones cuando se adicionaron los reactivos, por el sistema conocido, se adapta el tapón previamente mojado para evitar la adherencia de aire y con la llave del embudo abierta. El exceso del agua se elimina, se cierra la llave, e inclinando el sistema se obtiene la uniformidad del conjunto. Puede inmediatamente adicionarse el ácido sulfúrico al 20% que descenderá por su propia densidad. Sin embargo en estado de reposo una parte del precipitado escaparía a la disolución y por esto es que mediante el embudo con tapa se puede agitar el todo y se facilita la operación que está terminada a los 5'.

En el 8° Congreso de química de New York G.A. Soper presentó otro dispositivo (que consiste en un frasco cuyo cuello se termina en forma de embudo, de suerte que una vez adicionados los reactivos se coloca el tapón que elimina una porción del contenido. El ácido se añade luego y se le permite la entrada levantando ligeramente el tapón.

El aparato tendría el inconveniente de la dificultad de procurarse además de que creo muy probable que pase lo citado recientemente respecto a no disolución de una porción del precipitado inferior.

Un frasco que tuve la oportunidad de idear, pero que no tendría mayor importancia práctica, puesto que el problema está resuelto, aunque la podría tener científicamente, consiste en lo siguiente: Teniendo la capacidad de 500c.c. más o menos tendría un tapón de vidrio esmerilado atravesado por un embudo de decantación cuyo tubo penetra hasta la parte inferior. El frasco mismo tendría lateralmente un tubo que naciendo en la parte casi inferior terminaría por una llave situada debajo de la llave del embudo. Entre esta llave y la base del tubo mismo habría otra llave que limitaría, con la anterior, un espacio de 10c.c. En estas condiciones los reactivos se añadirían por embudo, una vez lleno el frasco de agua y adaptado el tapón (evitando las burbujas de aire); el exceso de líquido se eliminaría abriendo las llaves laterales; y una vez formado el precipitado y uniformado se colocaría 1c.c. de ácido en el tubo lateral, espacio vacío, y 10c.c. en el embudo, dejándolos escurrir por apertura de la llave lateral. Así al abrigo absoluto del aire se llevaría la operación que podría realizarse en 2-3'.

El empleo de un gas inerte para desplazar el aire ambiente y operar sin peligro, lo he empleado en los casos de series de aguas con buenos resultados, sin duda que no sustituirá al frasco común. Una serie de 5 vasos a continuación el uno del otro, a menos, provistos de tapones de goma atravesados cada uno por un embudo de decantación, un tubo de entrada del gas que llega hasta cerca de la superficie del líquido y encurvado ligeramente hacia dentro para evitar el movimiento mismo del agua, por efecto de la corriente gaseosa, y un tubo de salida que llega hasta la parte inferior del tapón. Se emplea el Hidrógeno en corriente rápida y proveniente de un Kipp, sin aire y lavado. Cada operador debe calcular el tiempo necesario para que no se produzcan errores por defecto—en caso de que el oxígeno del agua haya tenido tiempo de eliminarse parcialmente—o por exceso—cuando la cantidad de aire quedado en el aparato haya sido sensible. Generalmente 5' son suficientes. Durante la operación de pasaje de la corriente deben evitarse los movimientos pues fácilmente se rompería el equilibrio. Lo que se prod

es en realidad es una verdadera neutralización entre un error por exceso producido por el resto de aire y otro por defecto causado por el pequeño arrastre de oxígeno disuelto en el agua. Estos errores son, naturalmente poco sensibles y se alcanzan fácilmente buenos resultados. Una vez formada el precipitado conviene adicionar el ácido enseguida para evitar el primer inconveniente.

Para los casos de aguas cuya impurificación es tal que absorben oxígeno en cantidad notable, W. E. Adams¹ ha propuesto un aparato que es destinado precisamente a medir esa cantidad absorbida en un tiempo dado.

Este formado por dos frascos de igual capacidad unidos entre sí por un tubo de vidrio. En el frasco A se coloca agua destilada, en el B el agua a analizar a la misma temperatura; el tubo de unión va desde el fondo del tubo A hasta el cuello del B. Los líquidos llegan hasta la mitad de las botellas. Por ascensión capilar el líquido sube una cierta cantidad que se mide, en el tubo del frasco A. El aparato bien obturado se lleva a un agitador^F midiéndose después de tiempos variables las alturas de las columnas que toma el agua en el tubo largo sumergido en el A. Conociendo el diámetro del tubo y la presión barométrica se deduce la cantidad de oxígeno absorbido.

En el mismo Congreso Ardena manifiesta que para estos casos prefiere el método de las diluciones. Sin duda el sistema presenta sus ventajas pero no ha de negarse las condiciones son muy artificiosas. Mas concibe es naturalmente el procedimiento indicado por Ardena.

(1) Seventh Congress-Recepción Vill. A. pag 246-1929

Investigación de Amoníaco

La desintegración de las materias albuminoides, primer paso hacia la destrucción de los complejos sistemas químicos que caracterizan especialmente las aguas directamente relacionadas con los desperdicios de origen vital, conduce, en una de sus etapas, a la formación del amoníaco, cuya presencia, así como la de sus productos de oxidación mediana o inmediata, conduce siempre a resultados de primer orden, en cuanto a la interpretación de la calidad higiénica del agua examinada.

Contrariamente a lo que pasa en las investigaciones de los nitrato y nitritos se cuenta aquí con solo dos métodos que puedan considerarse como de real aplicación, en cuanto a exactitud e sensibilidad.

El reactivo de Nessler y la acidimetría, según que se opere con líquidos diluísísimos o con más concentrados como pasa en las cloacales son los que rinden mejores resultados.

La destilación, primer paso, generalmente usado, antes de llegar a la volumetría, ha sido la primer tentativa para llegar a la valoración del NH_3 . El principio en que se basaba Boussingault (1) cuando decía que interesaba conocer la cantidad de amoníaco que contenían las aguas, era destilar en medio alcalino, de suerte que operabase una verdadera concentración al pasar la casi totalidad del álcali en las primeras porciones. Mediante soluciones diluidas titulaba y conseguía una aproximación de 6/100 de miligramo. 70 años más tarde el procedimiento no ha variado.

De entre las aguas de distinto origen las de lluvia, nieves etc. han preocupado más la atención de los analistas de aquella época. Posiblemente no estaría aún bien claro el concepto que hoy se le atribuye.

(1) Comptes Rendus, tomo 36-1853-pag. 614

Los diversos artículos de Boussingault, Levy y otros, respecto a aguas de diversas regiones del mundo desde los Alpes a los Andes ilustran suficientemente sobre las actividades científicas de esas épocas.

(Véase Comptes Rend., -Annal. de Chim. et Phys. - Journ. de Pharm. et Chim.)

Peliget, Schloesing y otros pueden considerarse como los autores que mas han hecho en el campo de la determinación del amoniaco por el destilado. Ya se ha citado a Boussingault cuyos métodos operatorios han sido sucesivamente modificados en la forma, y que han permitido hacer evaluaciones de este cuerpo en condiciones bien precisas desde hace tiempo.

Los caminos seguidos en la destilación son diversos conduciendo todos al mismo fin. Tratándose de aguas ligeramente cargadas de amoniaco pero que por razón de los elementos en disolución no sea posible efectuar una Nesslerización directa, se efectuara esta perfectamente sobre el destilado, y variando la cantidad de líquido tomado puede llevarse la exactitud al límite deseado. Recíprocamente en los casos de concentraciones de NH_3 relativamente grandes la acidimetría resuelve el problema.

Los aparatos para efectuar la destilación son muy variables aunque el principio sea idéntico, tenemos desde la retorta hasta el balón de distintas formas. La presencia de un tubo de seguridad que permita la introducción de los reactivos en el curso de la destilación es práctico, requiriendo cuidados especiales en lo que respecta a evitar que haya el más mínimo escape. Dispositivos especiales han sido propuestos por algunos (Rud. Michel-1-). Sin embargo, en las destilaciones habituales la prescindencia de estos aditamentos no tiene importancia y, únicamente corresponde proceder al abrigo de las más mínimas volatilizaciones.

El medio alcalinizase con diversas sustancias y se han empleado desde los álcalis fuertes toda la serie de compuestos de esta clase. La soda y la potasa descomponen cantidades notables de sustancias nitrogenadas orgánicas y su empleo es desechado a no ser que se trate de soluciones puras.

Los carbonatos de sodio y potasio atacan también la sustancia orgánica

(1) Bull. Soc. Ch. Fr. tom 10-1911-141 (Chem. Zeitung. t. 34-1910-620)

nica y entre nosotros existen los ensayos del Dr. Palet(1) sobre destilación de albúmina de huevo, esparagina, peptona y urea, todas las cuales dan aún con magnesia cantidades de amoníaco.

La magnesia, sin estar exenta de estos errores es la mas comunmente usada desde hace tiempo(2) y es la que se aplica en las destilaciones de aguas en general.

El indicador mas utilizado es la cochenilla pero puede usarse tambien el metilorange o aquellos que indica la acidimetria. En el primer caso el CO_2 que tienen las aguas puede llegar a molestar el viraje por esta razón se aconseja calcinar la magnesia antes de la destilación(4) como lo aconseja Jan F.C. Prescott quien hace notar ademas la regeneración continua de NH_3 en las destilaciones de líquidos fisiologicos. O sino puede seguirse lo aconsejado por Muntz calentando sin llegar a la ebullición el destilado ácido por uno o dos minutos.(5) En las muestras no muy carbonatadas esta influencia no se hace sentir.

Volviendo a la destilación de sustancias capaces de dar NH_3 de la molécula orgánica, además de los trabajos enumerados citaremos los de Calmet(6) y los de Phelps⁷ demostrando lo ya expuesto. Schloesing queriendo evitar la acción del calor y reducir el error efectua una destilación enfrio(8) colocando debajo de una campana hermeticamente cerrada la solución conteniendo el amoníaco, alcalinizada con cal apagada; después de 3 dias destila e el gas siendo absorbido por un recipiente conteniendo la solución ácida, colocada en la misma cámara.

Aparte de que la duración del ensayo es un inconveniente grave por el tiempo en si mismo y porque en las aguas cloacales, por ejemplo, se producirían transformaciones importantes, no sé si pequeñas cantidades de es-

(1) Annal. De Chim. Anal. 1918-pag. 26 y Tesis

(2) El tomo 4 de la enciclopedia Frey que trata de analisis de materias agricolas y entre ellas de las aguas cita la destilación a la magnesia calcinada. Villiers A. y Duncenil (3)- Bull. Soc. Pharm. tomo 1-1899-1900, 161) recomiendan su empleo efectuando una destilación enfrio, cuando existan materias nitrogenadas organicas,

(3) Empleo por Melinís-Observatoire Municipal (Annales) 1900. pag. 239

(4) Annales de Ch. Ana. 1911-pag. 319-(U.S. Dept. of Agriculture Bull. N° 132-1910)

te cuerpo seran totalmente eliminadas del líquido alcalino.

El ensayo no podría entonces ser de aplicación en las aguas cloacales, pero el principio fundamental del método debe ser respetado en los procedimientos que se propongan. La elevación de temperatura si no es la única causa productora de la descomposición de las sustancias orgánicas es la más importante y los dispositivos deben considerar este factor. La aplicación del reactivo de Nessler, aún preparando el líquido, se hace inexacta para grandes dosis de amoníaco disueltos como sucede en las aguas de ^{clausch} Wille, donde la dilución que debe darse a las muestras llega al 1/100; el número de tipos se multiplica y el carácter práctico del análisis desaparece. No olvidemos el caso de las aguas cuya purificación para nesslerizar es imposible como bien lo cita Calmette.

He ensayado la destilación del amoníaco enfriado y mediante una corriente rápida de aire como el medio más eficaz para desplazarlo en un tiempo relativamente corto. El método no sería nuevo en sí mismo pero en la bibliografía que poseo, parece haber sido únicamente aplicado al producto resultante del tratamiento por ¹ Kjeldahl (Kjeldahl) para orgánico. En este caso precisamente no tendría la mayor utilidad puesto que la influencia del calor no es incompatible con la exactitud. Diversos autores se han expresado en este sentido (2), prefiriendo el calor.

Los datos resultantes de los ensayos citados demuestran que la eliminación del amoníaco es total, después de un tiempo variable y que la descomposición de la materia nitrogenada orgánica si no se evita por lo menos es atenuada al máximo.

(5) Wants-Anal. subs. agric. 1888-tomo 4 Ency. Fremy-229

(6) Calmette-1^o supp. pag 56

(7) Phelps-Calmette (Journal of infectious diseases-1904, pag. 327)

(8) Carnot-Chémie analytique. 2^o tomo pag. 61

(1) J. Sebelien, A. Mynilsen y O. Haavardsholm-Bull. Soc. Ch. Fr. t. 6-(Chem. Zeitung t. 33-1909-785)

(2) K. G. Falk y K. Sugiyara-Bull-1916-t. 20, pag. 664 (Chem. Soc. Jpn. t. 28, 1916, p. 91)

Las operaciones se realizaron con los diversos álcalis, incluso la magnesia obteniéndose iguales datos, se sobreentiende con soluciones puras de sales amoniacales. Los ensayos se han continuado sólo con la magnesia por ser de uso obligado.

El dispositivo del aparato es así:

El aire se lava en dos burbujeadores de ácido sulfúrico diluido, ya se ha demostrado que uno deja pasar pequeñas cantidades del amoníaco atmosférico, con un frasco testigo se investiga la anomalía. La corriente gaseosa se obtiene mediante la trompa de agua, la que tiene fuerza suficiente para llevar varios ensayos a la vez.

Después de los lavadores el aire pasa al recipiente conteniendo el líquido amoniacal alcalinizado con magnesia calcinada del que sale burbujando através de la masa para llegar al que contiene cierta cantidad de ácido sulfúrico N/10 destinado a evitar las pérdidas, facilitando la absorción, y unas 70 a 90 c.c. de agua redestilada comprobada sin amoníaco.

Gracias a unos bifurcadores se hacen varias series de dos vasos (uno con la solución alcalina y otro con el líquido absorbente) que sirven para otros tantos ensayos. El aire se lava una sólo vez.

Mediante corriente rápida se elimina totalmente en tiempo variable entre 6 y 10 horas dependiendo de la cantidad de elemento a desplazar.

Los anteriores citados con anterioridad entran horas eliminan el NH₃ de un Kjeldahl con un rendimiento de 300 litros hora. En este caso la intensidad de la corriente puede facilitar las pérdidas. Cada operador debe efectuar ensayos preliminares sobre esta duración para adoptarlos una vez por todas, varia, por otra parte con la forma de los vasos y la cantidad de líquido.

Los ensayos realizados se transcriben a continuación:

Resultados en miligramos por mil.

1-Soluciones amoniacales puras.

	Cantidad de NH ₃ disuelta.	Cantidad hallada.
1	0,05	0,05
2	0.10	0.10
3	0.15	0.15
4	0.20	0.18
5	0.30	0,27

Por Nessler-----

El error por defecto hallado en los dos últimos ensayos es exclusivamente debido a déficit de arrastre como lo demostró la presencia de una dosis de NH₃ igual a la que falta, en el líquido restante en el aparato después de precipitar la magnesia que haya podido disolverse, con carbonato e hidrato de sodio y Nessler. La piedra angular del método es el tiempo.

Una vez calculado esto se han efectuado ensayos comparativos sobre las aguas cloacales, aplicando la destilación en caliente con CO₂Na₂ MgO y este procedimiento.

	Nitrogeno ^{orgánico} total.	NH ₃ dest. con CO ₂ Na ₂	NH ₃ dest. con MgO	NH ₃ dest. en frío con MgO
1 Agua cloacal bruta-	13.6	43.60	42.76	40.96
2 efluente de cá mara séptica	7.50	39.78	37.72	36.81
3 efl. de leches oxidantes.	3.10	21.36	20.87	20.15
1 Agua bruta	8.75	25.79	25.16	24.86
2 Efl. cámara séptica	4.34	15.64	15.65	15.28
3 Efl. leches oxidantes	2.39	11.36	11.28	11.01

Las muestras después de agotadas por la corriente gaseosa fueron defecadas y adicionadas de reactivo de Nessler para demostrar la eliminación total del NH₃.

En general el carbonato de sodio da resultados mas altos que la magnesia. La diferencia entre la destilación en frío y caliente es tanto mayor cuanto mayor es la cantidad de nitrógeno orgánico.

Estos datos han sido obtenidos por acidimetría dada la dosis elevada de amoníaco.

Para evitar el arrastre de pequeñas cantidades de álcali se obturan los tubos de salida con tapones de $\frac{1}{8}$ algodón de vidrio de muerte que las partículas líquidas no intervienen en los recipientes absorbentes.

Siendo, pues, que las muestras después de tratadas no daban reacción de amoníaco y que los datos por este procedimiento son inferiores a los que da la destilación en caliente, significa la mayor exactitud de los así encontrados en el primero.

Un estudio de multitud de aguas completaría este capítulo al efecto de conocer el comportamiento de ellas cualquiera que fuere su origen, sin embargo siendo la teoría exacta y los ensayos efectuados comprobantes es suficiente como para tener en cuenta su uso.

El empleo del reactivo de Nessler procura con su sensibilidad y su relativa especificidad un elemento de primer orden en las investigaciones de esta índole.

La preparación de este reactivo es de suma sencillez; se mezclan ya sea añadiendo a una solución de yoduro de potasio otra de bicloruro saturada en caliente ya sea mezclando directamente las dos sales en la proporción de 13 gr. de $HgCl_2$ y 35 gr de KI en un balón o en un mortero, completando luego hasta 200 c.c. con agua sin amoníaco. Enseguida se añade una solución de $HgCl_2$ sat. en frío hasta producción de precipitado permanente, luego 160gr. de KOH o 120gr. de $NaOH$ disueltos en poca agua, se completa a 1 litro y se vuelve a adicionar mercurio hasta precipitación permanente. El reactivo así preparado se aplica en cantidad de 20.c.c. a 50c.c. de agua redestilada conteniendo gr. 0,000005 de NH_3 debe obtenerse color sensible. Este reactivo debe decantarse o centrifigarse antes del uso.

Una mayor dilución que la indicada por esta fórmula, según la dan algunos autores, le quita sensibilidad y la recomendación de adicionar un exceso de bicloruro de mercurio no será jamás exagerada. Mas aún, si la sensibilidad del reactivo no estuviera dentro del límite establecido sería preciso por adiciones sucesivas de aquella sal exaltarla.

La coloración producida por el reactivo es el producto de una reac-

En posiblemente incompleta e mas bien reversible de acuerdo a los trabajos de Buisson A.(1) pero es el caso que operando con las indicaciones precisadas todos los resultados son perfectamente comparables. Corresponde evitar las grandes concentraciones que produciendo color intenso y hasta precipitación falsearían completamente los resultados, como consecuencia misma del carácter de la reacción.

Con este reactivo se producen coloraciones tambien en presencia de ^{terci} aminas primarias y secundarias y el precipitado que toma lugar es amarillo claro (2). Las aminas secundarias no dan. Este hecho podría tener su importancia si se aceptase la hipótesis de la presencia de estas aminas en las aguas corruptas (3), pero dado el carácter de estas investigaciones puede prescindirse del sujeto. Además de acuerdo al mismo autor muchos alcaloides, albúmina fresca, ureides, amidas y toda una serie de compuestos no dan reacción con el Hessler.

(4) Lambette A. propuso determinar el amoníaco mediante la comparación de los precipitados resultantes de la acción del reactivo sobre aquel

Los ensayos mediante el Hessler se realizan sencillamente comparando la coloración del agua con una serie de tipos conteniendo cantidades conocidas de amoníaco. Esto se consigue preparando una solución de Cl.NH_4 tal que 1 c.c. corresponda a 0,00001 gr. de NH_3 , pero proveniente de otra mas concentrada de manera que su título pueda facilmente ser controlado. Las aguas a analizar si son poco mineralizadas pueden nesslerizarse directamente salvo el caso de la presencia de algún cuerpo cuya incompatibilidad sea evidente, y las cargadas de sales magnesianas, cálcicas o metales pesados necesitan de una preparación previa. De acuerdo a los trabajos de Calmette no existe proporcionalidad entre la coloración que da el reactivo y la con

(1) Journal de Phar. et Chimie 1909 pag. 290

(2) Manuale dell'Igionista-4ª edición-1º vol. 1911. Celli A.

(3) Charitechkow-según Celli.

(4) Bull. Soc. Pharmacie-tomo 16-1909 pag. 368

tividad de amoníaco presente(1) de suerte que, como con 2miligramos por mil se obtendría un tinte comparable, debería confrontarse la muestra y este tipo en el colorímetro. Los errores producidos con los tipos de mayor o menor cantidad, para los casos de aguas poco cargadas, no pueden considerarse de gravedad y el ensayo colorimétrico ya citado es factible, en estas ocasiones ha de operarse con una serie de tubos con curvas a igual altura, vidrio incoloro, y en general teniendo en cuenta las reglas conocidas para estos ensayos. Por otra parte, que existan ó no las diferencias en la comparación de tipos diversos tendremos siempre el caso que para aguas muy cargadas la nesslerización con dilución aporrea errores.

El tratamiento de que se habló para aguas salinas es variable. Si la salinidad es no muy alta la adición de sal de Seignette en cantidad de 1 c.c. (sol. conc.) por 50 c.c. de agua es suficiente para evitar la precipitación y los ensayos se efectúan bien teniendo los tipos igual cantidad de aquella. Utilizando la probeta de Henschel aumenta la facilidad.

Cuando la salinidad es mayor se eliminan con un exceso de la solución alcalina (carbonato de sodio e hidrato) dejando depositar el precipitado 24 horas o preferiblemente, centrifugándolo después de 1 a 2 horas y operando sobre el líquido superior.

Si por la presencia de H_2S o de sustancias albuminoideas fuere necesario el subacetato de plomo concluida la precipitación deberá eliminarse el sobrante con solución alcalina y sal de Seignette o simplemente una vez decantado el precipitado del plomo, con esta sal, que evita la acción sobre el Hessler. Otras emplean el acetato de zinc unido a la solución alcalina citada, operando sobre lo decantado.(3)

(1)Revue d'Hygiene-1901 pag 968

(2)El método propuesto por algunos autores para comparar, adicionando a tipo directamente el $ClNH_4$ titulado (Winkler-Mannale dell'Igienista. Cel sería de poca exactitud por el carácter mismo de la reacción y porque no es posible encontrar el punto preciso de equivalencia de colores

(3)Traité d'Hygiene pratique-Fr. Shoofs.

El precipitado o coloración que producen todas las sustancias enumeradas falsean los resultados considerablemente. Por estas razones se preferirá la destilación a los tratamientos de que se ha hablado porque por que con ellos resultan coloraciones comparables llega un momento en que es imprescindible ^{no} separarse de los errores, aún con colorímetro. Bartow E. y Harrison B.H. (1) en presencia de H_2S y amoníaco han encontrado en lugar de 0,00006 por mil del segundo 0,000376, siendo la dosis del primero 0,056 por mil. Algunos analistas y entre estos los anteriores, efectúan la destilación primero en solución ácida para eliminar el H_2S y luego en solución alcalina. En los casos de aplicar la acidimetría este temperamento no es necesario.

Respecto al tiempo que debe durar la acción del reactivo se ha considerado con temperamentos muy variables. Mientra algunos hacen la comparación inmediatamente después, otros al cabo de hora, basándose en que la reacción es mas completa. El procedimiento mas general deja 10', y con razón más en el primer caso los inconvenientes han sido citados y en cuanto al segundo puede decirse que dado el carácter del procedimiento, en que influyen acciones de masa, todo es relativo y la técnica seguida cumple con estos requisitos.

Los métodos que han querido sustituir al de Nessler a a la acidimetría, en los análisis de aguas, no han prosperado. Así Trillaut A. y Turebot (3) propusieron la coloración que el ioduro de azoe da cuando se mezcla el tricloruro de iodo (ioduro de potasio y $NaClO$) a un agua amoniacal. La sensibilidad del reactivo llega a 1/500000 y entonces para cantidades de NH_3 inferiores a 2 miligramos por litro es necesario concentrar el agua en medio ácido. Cavalier y Artus (4) poco después criticaban esta reacción oponiéndole; la escasa sensibilidad que llega, según ellos a 2 miligr. por mil

(1) Bull. Soc. Ch. Fr. tom 10-1911. 1279

(2) Id Id

(3) Bull. Institut Pasteur-1905-pag. 654-tomo XIX

(4) Bull Soc. Chim. Fr. 1905 t. 33-746

ligramo y la disminución del tinte dentro del primer minuto, lo que dificulta notablemente los ensayos. Sin embargo no dejan de ser cualidades de esta las de no ser influenciado por las sustancias albuminoides, sales calcareas, hidrogeno sulfurado y otras. Apesar de sus defectos y de su poca aceptación no podría eliminarse totalmente.

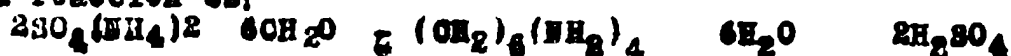
Thomas P.(1) emplea, para una una reacción coloreada una sol. de formal en exceso y poco hipoclorito de sodio. Ya fué estudiada por Berthelot (Repertoire de Chem. Appli. 1859) y por Cotton y Engel. Su especificidad parece que es mayor que la del Nessler y de igual sensibilidad. Aun dando color con la monometilamina y la glicocola no le atribuyen importancia por lo difícil que resulta encontrarlas en las aguas.

S.S.Graves(2) hace una mezcla de 30 c.c. de sol. sat. de $HgCl_2$ 15 gr. de $NaCl$, 35 c.c. de sol. sat. de CO_2Li y 65 c.c. de agua manteniendo con un coloide (almidón) el precipitado en suspensión. La reacción que da el NH_3 es según él tan sensible como la de Nessler.

Carney R. J.(3) para buscar hasta 0,00001 de NH_3 emplea una sol. de sal manganesa y un oxidante-el H_2O_2 . Por la reacción conocida el tinte es debido a la sal manganesa, formada en presencia de ~~un~~ vestigios de álcali.

Renchese propuso en su Tesis la descomposición de las sales amoniacales por el formal con eliminación del ácido carbónico a ellas como un medio de determinar el NH_3 en las aguas impuras. S. Krapivin(4) precipita primero el CO_2 con $BaCl_2$ después de alcalinizar la solución con $KaOH$, filtra, neutraliza por HCl , adiciona el formaldehído y titula la acides formada con un álcali.

La reacción es:



(1) Bull, Soc. Ch. Fr. t. 11-1912-pag. 797

(2) Id id 18-1915- 683 (Jear, Chem. Soc. t. 37-1915-1171)

(3) Annales de Chim. Anal. 1912 pag. 253 (Chem. News 1912-253)

(4) Annales de Ch. Anal 1914-pag. 34 (Zeit. fur ana. chem. 1913-198)

Los métodos que no tienen habitual aplicación en las aguas no se han anotado. Sin embargo en la bibliografía se encuentra que algunos operadores han aplicado la pesada al estado de cloruro de amonio del amoníaco destilado (1), entre ellos Villiers y al estado de cloroplatinato de amonio. El primer compuesto se ha demostrado ser completamente estable a 105°, y factible la determinación exacta por este medio, su utilidad es por otra parte bien limitada.

(1) Annales de Chimie anal. 1919 pag. 51

Notas suplementarias—En Annales de L'Observatoire Municipal 1908 pag. 269—Barrusta refiriéndose al empleo de la cochenilla como indicador en la determinación por acidimetría del amoníaco destilado, manifiesta que se aumenta su sensibilidad con una gota de solución alcohólica de cúrcuma, así, llegando a la neutralización el color amarillo desaparece y dá lugar a la coloración violeta de la cochenilla

La Tesis de Rouchese es del año 1908—Utiliza como indicador 1 a fe
:melitalcina y solución N/100. Debido a la influencia de las sales
amoniacales sobre el indicador corrige añadiendo por cada 3c.c. de
NaOH gastados 0,1 c.c.—Bates de Bull. Soc. Pharmacia, 15-1908 pag 614
y t. 14 1907, pag. 434.

Investigación de nitritos

Considerándose a estos productos como provenientes de la oxidación del amoníaco, sino inmediata a lo menos suficientemente cercana, corresponde de una importancia de primer orden. Los procedimientos para su investigación son múltiples mas son pocos los que podrian realmente adoptarse como específicos; sin embargo poseemos alguno no específico pero que dando una reacción positiva conduce bien el espíritu del analista, en sus ensayos posteriores.

En la bibliografía de nitratos se ha indicado el trabajo de Boucherer aplicando el KI, en 1859¹. Más tarde, Chabrier⁽²⁾ concluye de sus estudios que los nitritos en ausencia de sustancias capaces de dar esta reacción) y en presencia de materia orgánica y de nitratos pueden determinarse utilizando la propiedad que posee el hiposulfito sódico de decolorar el yodo de almidón producto de la acción de KI sobre H_2O_2 , almidón y ácido sulfúrico diluido. En ausencia de esos compuestos emplea la decoloración de la tintura de índigo (Se observará que la influencia de materias orgánicas ya la considera como alterando la intervención de este reactivo).

Frony E. en 1870, aconseja el permanganato de potasio para titularlo aún utilizado, como el anterior.

El reactivo de Trommsdorff ha sido presentado en 1869⁽³⁾. Aparte que la reacción no es específica, pues la dan todos los oxidantes capaces de actuar sobre los ioduros, el oxígeno del aire actúa sobre el óxido de nitrógeno formado y regenera el anhídrido nitroso indefinidamente. En esta propiedad se basa un procedimiento de valoración del oxígeno disuelto en las aguas.

(1) Comp. Rend. tomo 48-1859-pag. 890

(2) Id 67-1868- 1032

(3) Id 70-1870- 61

(4) DEKlink-Chimie analyt. t. 3 pag. 561 (Zeit. anal. chem. 1869-8-358)

aguas (Método de Fresh). Para evitar esta intervención Winkler(1) trabaja en atmósfera de CO_2 . Tratándose de muy pequeñas cantidades de nitratos, y en la seguridad que no existen sales de hierro u otras sustancias capaces de atacar los ioduros se pueden determinar directamente por colorimetría.

La serie de tubos, o si se tienen colorímetro o tubos con desagüe inferior los dos, conteniendo el agua a analizar y el tipo son adicionados con el reactivo y el ácido al mismo tiempo, conservados a la oscuridad a lo menos 15 minutos y comparados. Según De Konink para mínimas cantidades de H_2O_2 la coloración puede demorar en adquirir su máximo hasta 2 horas. Por otra parte, otros atribuyen a la temperatura la volatilización de mínimas cantidades de Iodo, aconsejando en consecuencia operar sobre los líquidos enfriados. Teóricamente creo que la temperatura normal del laboratorio no puede tener mayor influencia máxime considerando que el Iodo se combina al almidón, quizás hubiera referencia a la propiedad del ioduro de almidón de decolorarse en caliente.

El mejor modo operatorio consistiría en dejar los tubos un tiempo ^{en} relativamente largo en atmósfera de CO_2 de manera que se decarrelle todo el color. La influencia de la luz es sensible, y siempre que se dejen los tubos un largo tiempo debe operarse a la oscuridad.

El reactivo es abase de cloruro de zinc, ioduro de zinc y almidón; posteriormente se ha sustituido el primer ioduro por el de cadmio.

A una solución hirviente de ZnCl_2 al 20% se le adiciona una lechada de almidón con 4 gr. se hierve destruyéndose la parte cortical de los granulos de almidón y el líquido menos espalino, una vez frio se agrega de con 2gr. del ioduro disuelto en poca agua destilada. Se deja decantar 24 horas, retirando el superior.

El ácido sulfurico 1/4 debe estar exento de productos capaces de absorber e libertar del ioduro las mas mínimas cantidades de Iod₂, revide en esto un factor importante de sensibilidad.

Pueden percibirse con este método facilmente 0,0001 de H_2O_2 por mil y no conviene pasar de 0,0004 pues la intensidad del color dificulta las

(1) Annales de Chi. Ana. 1912 pag. 445/

comparaciones y una dosis aún mayor produciría precipitación del iodo de almidón, desapareciendo la exactitud.

La solución de nitrato sódico para las comparaciones lo prepara algunos partiendo del nitrito de plata que descomponen con un ligero exceso de NaCl. El valor de ella es 1 c.c. = 0,00001 de N_2O_3 . El procedimiento seguido por Moliníe(1) es más práctico: hacen una solución de nitrito sódico al 2%, la titulan con permanganato de potasio y en el momento de requerirla efectúan la disolución correspondiente. De esta manera evitan la variación de título de las soluciones diluidas, evitando la doble descomposición del otro método.(4)

Dienert(2) para grandes cantidades de nitritos opera como Winkler en atmósfera de CO_2 e H pero una vez puesto en libertad el iodo al calentar con carbonato de amonio y titula con As_2O_3 .

El citado método de Winkler(3) consiste en tomar una cantidad de agua a analizar la que se adiciona con 20 c.c. de HCl 10% por cada 100 c.c. y poco engrudo de almidón, poco a poco son agregados algunos gramos de carbonato potásico y luego unos cristales de KI, valorando inmediatamente el iodo.

Una gran cantidad de otras reacciones han sido propuestas para la valoración de los nitritos en solución muy diluida, partiendo la mayor de la producción de productos nitrosados orgánicos y coloreados.

El método de Peter Griess más tarde modificado por L. Ilosva de Nagy Ilosva es sin duda el más aceptado por su extraordinaria sensibilidad y por su especificidad.

Griess adicionaba al agua a analizar 1 c.c. de la solución A

(1) Annales de l'Observatoire Municipal-Paris 1901 pag. 86

(2) Annal. Chim/Anal. 1919-pag. 4

(3) Annal de Chim. Anal. 1912 pag. 445-Duyk (Winkler-Chemiker Zeitung 1899-45)

(4) Comptes Rend. t. 46-1858-pag. 624-Péan de Saint Giles (valoración de N_2O_3 con el $MnO_4 K$)

El camino más exacto es operar por retorno (De Kenink)

constituida por ácido sulfanilico 1%, otra de la solución B de cloruro o sulfato de naftilamina al 0,5%, acidulaba por HCl y observaba la coloración producida. Ilseway utiliza una solución de 0,5 de ácido sulfanilico en acético diluido ^{1/10} y 0,1 de naftilamina hervidas con 20c.c. de agua separada del residuo y adicionado con ácido acético de igual concentración. En medio acético aumenta la sensibilidad y Kolinié (2) en su estudio crítico sobre métodos de evaluación de los nitritos operando con una ligera modificación de forma (sulfanilico 1/100, naftilamina 0,5/100, lo.c. de c/u y 2c.c. de acético al tercio) ha obtenido sensibilidades extraordinarias.

En 10' la coloración aparecía con 200154 miligramos de N_2O_3

En 12 horas	1d	1d	0,000003	1d	1d
En 24 id	1d	1d	0,0000000061d	1d	1d

Las sales en disolución tienen alguna influencia, mas bien en el sentido de acelerar o retardar la reacción que en el de alterarla en su esencia. Así según estos autores las sales de calcio-sulfato y carbonato, sales amoniacales aceleran la marcha, las sales de magnesio y de hierro al máximo y mínimo no tienen influencia, los alumbres y fosfato de soda son tambien aceleradores, por lo tanto trabajando con aguas minerales u otras que han debido purificarse por esos medios corresponde la adición a los tipos de igual cantidad de esas sales que las adicionadas a las muestras examinadas.

En condiciones normales la sensibilidad media de este reactivo es de 0,00005 de N_2O_3 por mil.

La investigación cuantitativa puede realizarse dentro de límites estrechos, haciendo los tipos como para el caso del Trommsdorff, no conviene pasar del tipo con 30.c.c. de solución de nitato lo.c. - 0,00001 de N_2O_3 . Estos tipos no son estables y variando la intensidad de la coloración con el tiempo deben efectuarse todos los ensayos a la par.

Para evitar, precisamente el haber cada vez la gama de aquellos diversos autores han pretendido encontrar una coloración comparable a la

del Griess-Ilosva o a la inversa considerando una materia colorante buscar el reactivo que por efecto del ácido nitroso diera un tinte comparable.

El primer caso lo han tratado J.E. Hantle y H. Elve (1) utilizando una solución de fucsina S (Acid fucsin, según Weigert, G. Grubler-Leipzig) en medio ácido clorhídrico. Esta fucsina fué empleada primeramente por Seidell para determinar cantidades pequeñas de icdo en solución clorofórmica. Los tipos permanentes se hacen procediendo a la comparación de la solución de fucsina con las coloraciones producidas por cantidades determinadas de nitrito sódico. (con aproximación de un factor que dan los autores hay proporcionalidad entre la cantidad de colorante y la de nitrito).

Según G.D. Eldson (2) dado que no tienen influencia las sales de hierro y que la coloración permanece constante durante un tiempo suficiente opera con este método sin hacer tipos ajenos a la constitución de la materia colorante formada.

G. Blanc (3) al mismo tiempo que critica exageradamente el método de Fremmerdorff manifiesta que las coloraciones del de Griess-~~Stamm~~ no varían con el tiempo, lo cual no sería exacto sino dentro de ciertos límites. El hecho de que el pardo Bismark o vesuvina formada en este caso sea reacción integral en lo que respecta a la intervención del HNO_2 le da mayor carácter de exactitud, pero el hecho de que su sensibilidad sea mucho inferior a la otra reacción de Griess modificada por Ilosva le restringe su campo de acción. La técnica consiste en agregar al agua a analizar algunas gotas de solución amoniacal de metafenileno diamina y un exceso de ácido sulfúrico 1/10.

(1) Seventh Congress- Sección VIII. A-1909

(2) Bull. Soc. Ch. Fr. 1912-pag. 1471 (Chem. News-t. 105-1912-245)

(3) Annales de Chimie Anal. 1912-pag. 216 (Jour. de Pharm. Chimie 1911 Sept)

Respecto a los segundos, Lombard(1) ha utilizado para la preparación de tipos muy estables el bicromato de potasio, pero debe cambiar el reactivo utilizando a esta efecto la diazotación del compuesto formado sobre una mesela convenientemente tratada de ácido sulfanílico, disuelto en una solución saturada de ClNH_4 , fenol y ácido clorhídrico. La sensibilidad de este reactivo es menor y no es de considerar el beneficio que puede aportar la estabilización de los tipos en detrimento de la sensibilidad.

Prinet ha empleado para la investigación de estos cuerpos a la benzidina, orto toluidina y dianisidina(2).

Las reacciones ya citadas en el capítulo de nitratos sobre la eliminación de los nitritos al estado de éter volátil del ácido cítrico o metílico, han sido utilizadas por algunas en su determinación.

La difenilamina da igualmente coloración con estos compuestos.

Escaich(3) obtiene color rojo sensible al 1/6 o 1/10 de miligramo de nitrito por mil añadiendo al agua a analizar una solución acuosa de antipirina, 1/10; una gota de ferricianuro 1/20 y 4 gotas de reactivo Deniges al sulfato mercurico. Este mismo autor(4) aplica una reacción general de los oxidantes: ácido acético y solución acética de pirimidón.

ER. Letts y F.W. Rea(5) utilizan la difenilbenzidina sensible hasta miligr. 0,00005 de nitrógeno nítrico. Por oxidación de los nitritos fácilmente puede aplicarse a las investigaciones de estos. La difenil amina ya citada es un poco menos sensible para los nitritos que para los nitratos.

El Indol sintético es considerado también de mucha exactitud y sensibilidad. Dané(6) lo emplea en solución alcohólica y medio sulfúrico

(1) Annales de Chim. Anal. 1913 - pag. 263

(2) Id id 1913 149

(3) Journal de Pharmacie et Chimie 1918

(4) Id id 1919

(5) Bull. Soc. Ch. Fr. 1914 tome 16 pag. 861

(6) Id id 1911 9 354

y la sensibilidad llega a 1/2500000.

El sulfenico da la reacción por descomposición de estos cuerpos en nitrato. Su sensibilidad no puede compararse a la del de Griess-Ilosva.

Un procedimiento gravimétrico de suma sensibilidad y que puede aplicarse a las aguas en determinadas condiciones es el de F.L. Hahn(1) que precipita al ácido nítrico en forma de derivado nitrado 5-del clorhidrato de diamino-2,4 -oxi-6 pirimidina. El exceso de reactivo que pasa en la solución filtrada no impediría la investigación de ácido nítrico. La aplicación es restringida pues el precipitado arrastra parte de los metales disueltos en las aguas. Es, por otra parte, un excelente medio de separación.

El reactivo hidroestriónico de Denigés ha sido citado en nitrato

El acetofenol cuyo empleo no se ha extendido es sensible a 0,001 gr. de N_2O_3 por litro.

De todos estos procedimientos y de los que faltaría enumerar el de Griess-Ilosva merece mayores garantías por su sensibilidad extrema y por su especificidad. El de Fremasderff es, sin embargo un medio de primer orden para encaminar las investigaciones. La valoración se puede efectuar dentro de los límites citados, mas allá de los cuales debe diluirse el agua.

Según el método inglés el oxígeno absorbido en esta constituido por los N_2O_3 y SH_2 . En los casos de aguas de lechos oxidantes en buen funcionamiento o siempre que el análisis indique ausencia del segundo esa absorción estaría limitada a los nitritos. Este método no tendría sino carácter aproximativo porque las materias orgánicas tienen una pequeña influencia y porque la reacción está sometida a ciertas circunstancias que no es siempre posible llenar, con aguas de distinta naturaleza.

(1) Bull. Soc. Ch. Fr. 1917-tomo 21-pag. 765

(D. Ch. G. t. 50-1917-pag. 705

Investigación de Nitratos.

Este aspecto que toma el Nitrogeno en su complejo ciclo evolutivo merece, y ha merecido efectivamente, especial atención.

Los investigadores de mediados del siglo pasado ya se interesaban por que su investigación cualitativa y cuantitativa ofreciese las garantías de una aproximada exactitud científica, como bien lo demuestran las revistas de aquél entonces. "La multitud de los métodos propuestos permite resolver los casos generales que se presentan en la práctica, pero la adopción de uno como aplicable sin restricciones conduciría a graves errores." Y estas palabras hace años pronunciadas por un analista significan el estado de la cuestión tal cual hoy día se encuentra.

En efecto, debido ya sea a las propiedades oxidantes de los nitratos ya sea debido alas de su radical ácido son muchas las reacciones a que dan lugar y de ahí los métodos mas diversos propuestos.

Aunque no me ha sido posible efectuar un ensayo de todos he creído de sumoconveniencia dar una cita mas o menos detallada de aquellos por via de información, y para facilitar las futuras búsquedas.

En 1855, G. Ville (1), informa sobre la reducción experimentada por el nitrato de potasa en presencia de sal ferrosa y medio ácido con producción de bioxido de nitrogeno. En un balon mezclaba el nitrato con FeCl_2 y el ácido, hacia llegar a este una corriente de hidrógeno, condensando los gases así desprendidos, previa mezcla con NH_2 , e un tubo con cal coada casi al rojo y titulaba por acidimetría el amoniaco originado por reducción.

Mas tarde Boucherer(2), habla del caso especial de los líquidos muy

(1) Comp. Rend., tome 41. 1855. pag. 938

(2) Comp. Rend., tome 48. 1859. pag. 990

diluidas y de la investigación del N nítrico. Para su investigación racional mediante algunas temperaturas de ebullición y 2 a 3 gotas de ácido sulfúrico, a ebullición, y luego por adición de Ioduro potásico y Sulfuro de carbono evidenciaba el Iodo libre. Análogamente, decía, el ácido nítrico se constata sin la intervención del sulfúrico, los nitritos sin la del cobre y los vapores nitrosos por la simple presencia del Ioduro potásico. De manera, pues, que la base del principio fundamental del Reactivo de Fremy ha sido utilizada por ^{Brisson} ~~Vial~~ hace largo tiempo.

Después de los trabajos de Chabrier(1)(2) y contemporáneamente a otros, Bailhache(3) emplea el sulfato ferrico para evaluar el HNO_3 , Amand(4) propone transformarlo en nitrato de cincovanadina, hasta que, en este mismo periodo, Grandval Al. y Lajeux H.(5) informan del reactivo Sulfo-fénico (Fenol: 5gram., ácido sulfúrico: 27gram.-manchidant.)

Sea múltiples los estudios efectuados respecto a este reactivo debido que a su sencillez ofrece un medio rápido que permite multiplicar los ensayos, con un aumento consiguiente del conocimiento de las variaciones que pueden experimentar las aguas examinadas.

Es sensible la influencia que ciertas sustancias disueltas en las aguas ejercen sobre el reactivo; sin embargo podrá admitirse que llamando ciertas condiciones, los datos obtenidos son de suficiente valor para las investigaciones vulgares.

No está de mas que insista sobre la tendencia, racional y generalizada y de especial aplicación en los estudios de aguas, de que lo primordial (save el caso de estudios científicos o de aguas desconocidas) es la multiplicidad de ensayos que implica una estricta vigilancia. Mediante este temperamento, seguido por el Lab. de las O. Sanitarias y por

(1) Comp. Rend. tom. 67. 1868 pag. 1032

(2) Comp. Rend. tom. 68. 1869 pag. 63

(3) Id Id 108. 1880. pag. 1124

(4) Id Id 99. 1864. pag. 190

las Comisiones permanentes o accidentales de policia sanitaria, de los paises europeos y especialmente de Norte America, se pueden seguir rapida y estrictamente las influencias que pueden estar sometidas las fuentes de aguas examinadas.

Entre los trabajos sobre este procedimiento puede citar:

M.J. Pearce Mitchell(1) emplea el sulfonico y para evitar la influencia de los cloruros, no evapora completamente a sequedad, adiciona en seguida un exceso de reactivo(1,5c.c a lo menos), deja un momento en contacto, diluye y trata por álcali. Sin embargo comparandolo con el método de reducción(14 horas: ácido oxálico y e^{\ominus} par Zn Ca), lo considera inferior, para el caso de muestras debilmente cargadas de nitratos.

R. Stewart y J.E. Greaves(2) aplicando el método a los análisis de tierras no lo considera aceptables y se refiere especialmente a la influencia del cloroformo que se adiciona como paralizante de las acciones microbianas, el cual en presencia de Ca daría Cl ionico.

E.M. Chanot y D.S. Pratt, contra la tendencia generalizada, aseguran (3) que la coloración amarilla no es, en general debida, al ácido picrico sino a la sal tripotásica del ácido nitrofenoldisulfonico (compuesto aislado y caracterizado). Estos mismos autores, con O.H.S. Redfield, (4) toman como tipo para sus comparaciones esa misma sal y estudian las variantes que experimenta el método con la temperatura, concentración, alcalinidad grado de sulfonación, etc., y después de comprobar la acción desfavorable de los cloruros, carbonatos, y materia organica, aparte de que la presencia

(1) Ann. de Chimie Anal. 1910 pag. 198 (Zeit. f. ang. chem. 1909-2239)

(2) Bull. de la Soc. Chim. Fr. tom. 14 pag. 1117 (Amer. Chem. Soc. 35-1913-579)

(3) Id id. tom. 10 pag. 493 (id id 32-1910-630)

(4) Id id tom. 10 pag. 1564 (id id 33-1911-366)

ácido monosulfonado también falsea los resultados, proponen una modificación:

Reactivo modificado-25gr. fenol en 150 gr. de H₂SO₄ y 75 c.c. de H₂SO₄ fumante(12 N); 24 horas a B.M.

Si la cantidad de materia orgánica, cloruros y alcalinidad es algo elevada proceden a precipitar con crema de aluminio y luego con SO₄ Ag previa neutralización de la alcalinidad con SO₄ Hg 0.08 N. Evaporan a seco, alcalinizan con KOH 10 o 12 N y comparan. Si existen nitritos en cantidad apreciable se oxidan con agua oxigenada y se efectúa la corrección pertinente. El nitrofenoldisulfonato tripotásico para los tipos lo preparan tratando el ácido fenoldisulfónico, en frío, por la cantidad teórica de HCl K pulv., después por CO₂ Ba, filtran, agotan el precipitado con agua a ebullición y descomponen por CO₂ K₂, haciendo luego cristalizar la sal potásica. Se titula una solución de este tipo por evaporación con una solución de nitrato de título conocido, obrando sobre el ácido fenoldisulfónico. Un estudio microquímico (1) realizado por estos mismos autores les permitió llegar al conocimiento de los distintos productos de sulfonación y a la proposición de un método operandi correcto.

Careo H, y Raquet D. tratando el mismo asunto (2) aseguran que el empleo de un reactivo recién preparado evita la corrección por presencia de cloruros. aconsejan preparar el sulfónico disolviendo 10 c.c. de fenol líquido (100 c.c. en 10 c.c. de agua destilada) en 10 c.c. de SO₄ H₂ en el momento del uso. Después del plazo de 24 horas el equilibrio se establece en el reactivo.

Paroy (3) estudiando la acción de las distintas sales halogenadas encuentra que el coeficiente de aceleración de los yoduros es inter-

(1) Bull. Soc. Chim. Fr. tom. 7-1910-873 (Chamet y Pratt-Am. Ch. Soc. tom. 31)

(2) Id. Id. Id. -Id- tom. 7-1910 pag. 1021

(3) Bull. Soc. de Pharm.-1909-pag. 320

(4) Aunque no se adicione al comienzo la crema de aluminio, después del sulfato de plata debe agregarse siempre para quitarle la turbidez.
Chemical News tom. 104-1911 pag. 179

mediario entre el de los cloruros y bromuros .Faray y Perrier.(1) indican la utilización de una cantidad de cloruro sédiseigual a la que posee el agua analizada, el cual obrando sobre el reactivo en iguales condiciones neutraliza los errores. Debe operarse además sobre una cantidad de nitrato, en el tipo, muy cercana a la de aquella.

La acción de los cloruros, que ha sido estudiada por diversos autores(2), corresponde a la siguiente reacción :

Recegiendo los gases desprendidos en la reacción sobre IK se puede comprobar la presencia del vapor nitroso.

La modificación de Faray al reactivo, con objeto de evitar la acción de aquellos, le disminuye sensibilidad y no ha prosperado mayormente: A un volumen de sulfonítrico se le adiciona 1/2 de ácido clorhídrico dejando 1/2 hora a B.M. El residuo del agua es tratado por 10.c.c. de esta mezcla, llevada 15^m a B.M. y continuando como de costumbre.

Sin embargo en 1890 A.E. Johnson ya había propuesto algo semejante(3) mezclando en el momento del uso el reactivo sulfonítrico (10.c.c.) con 10.c.c. de agua y 10.c.c. de ácido clorhídrico y calentando a B.M. un tiempo determinado después del cual observaba si la presencia de exceso de álcali producía aún color verdoso, repitiendo en este caso el ensayo con mayor digestión hasta obtener un amarillo puro; en el citado artículo el autor hace, así, ciertas observaciones de prioridad a Chamot, Pratt y Redfield, porque en realidad Johnson que-

(1) Bull. Soc. Pharmacie 1908 pag. 130 (Faray)

(2) Id id 300 (Faray)
Bull. Soc. Ch. Fr. (5) 1909 pag. 775 (Lombard y Laffere)

(3) Chemical News tomo 104-1911-pag. 235 (Chem. News 1890-61-15)

N. - L. J. Palet en su Tesis corroboró, experimentalmente, las diferencias encontradas por los autores ya citados, respecto al uso de reactivos nuevos o antiguos.

ría evitar las influencias de un defecto de sulfonación.

Sin embargo, los primeros citados han completado las investigaciones de este y de Gill(1) comprobando que el reactivo de Grandval Laéjoux preparado por simple mezcla de los componentes según Lombard(2) se encuentra en condiciones tales que tiende a variar en su composición hasta un plazo relativamente largo, por una intensificación en la sulfonación del fenol. Gill calentaba el reactivo 6 horas a B.M. y obtenía así casi únicamente el derivado disulfónico; con el ácido sulfúrico fumante ese compuesto es único.

Un defecto de sulfonación (ácido monosulfónico) es la causa de que los cloruros, con un reactivo recién preparado, tengan poca influencia; esta misma causa es la productora de tintas verdes que dificultan las comparaciones colorimétricas: El ácido o. sulfónico las da en frío, el p. sulfónico en caliente (es suficiente el calentamiento provocado por la dilución del reactivo y la adición del álcali). El disulfónico en frío o en caliente produce siempre, con los compuestos nitrados, amarillo puro.

Completando la información de los cloruros, debe decirse que la proporcionalidad entre su acción y su cantidad, no ha sido comprobada por Stewart y Greaves(3), ni por Chamet, Pratt y Redfield; estos dicen, respecto a la aserción de Fabry, que si el reactivo tiene únicamente disulfónico, esa relación existe a partir de 10 mgr. de cloro %, de suerte que la adición de una cantidad de Cl al tipo igual a la del agua debe sólo hacerse dentro de aquél límite; exigiendo, un trabajo correcto

(1) Jour. Amer. Chem. Soc. - tom. 16 - 1894 - 122 y 193

(2) Bull. Soc. Chim. 4 - 1909 - 1092

(3) Chem. News tom 104 - 1911 - pag. 146 (Jour. Chem. Soc. tom 32 - 1910 pag. 756)

la eliminación de esos compuestos.

Faray(1), en sus estudios, critica otro método propuesto hace tiempo por Konink(2) según el modo reaccionante:
 $\text{HNO}_3, 4\text{HCl}, \text{HOCl}, \text{Cl}_2, 2\text{H}_2\text{O}, \text{KCl}$
Recogiendo los gases desprendidos en KI y valorando el I con el H_2O_2
Se acortó a otra modificación se llega al mismo resultado valorando el Cl_2 restante, para el caso de las aguas aparte de la complicación, influye los halógenos y las sales amoniacales.

Puede deducirse, de todos los estudios analizados, que la exactitud del método establece la eliminación del Cl_2 , que puede hacerse por el sulfato de plata o por el óxido de plata. En este caso el método de Marcell(4) figura entre los más prácticos: Utiliza una solución de Ag_2O en amoníaco de título conocido, que se añade, según la cantidad de Cl_2 del agua, evapora a seco, adiciona el ácido sulfúrico, fluye y alcalinizando con NH_3 desarrollese el color se disuelve el AgCl . Según el mismo Chamet los resultados son correctos y opone como único reparo los vapores amoniacales molestos en Laboratorios de análisis de aguas.

Las materias orgánicas, encontrándose en gran cantidad, pueden intervenir ya sea produciendo color oscuro proveniente de parcial carbonización o de reacción colorada. En este caso, con la adición del álcali desaparece, pero en el primero persiste molestando las comparaciones. Puede usarse un precipitante (aluminio) o menos preferiblemente, el MnO_4K .

Las sales de hierro y magnesio no parecen tener acción química y los resultados bajos obtenidos, trabajando según el método a tigo, serían atribuibles(5) a una difícil penetración del reactivo, salvable por calentamiento a B.M.15 (reactivo de a. disulfúrico)

(1)-----

Bull. Soc. Phar. tom. 16-1909-pag. 452

(2) Id id id (Zeit. f. angew. chem, 1890)

(3) Id id id (Mac Gowan y Frerichs)

(4) Chem. News tom 104-1911 pag. 167 (Amer. Chem. Soc. 16-1909-pag. 303)

(5) Id id id (Chamet, Pratt y Redfield)

El anhídrido carbonico de los carbonatos no tiene practicamente influencia. Los resultados son en su mayoría iguales en los ensayos conteniendo H_2O_5 con o sin carbonatos, teniendo igual dosis de nítrico. Cuando la cantidad de aquellos es muy elevada puede haber alguna pérdida por arrastre mecánico (Farcy, Chamot, etc.). Las experiencias de Chamot y sus colaboradores fueron efectuadas sobre el residuo de la evaporación antes y después de la adición de álcali haciendo pasar una corriente de CO_2 ; se obtuvieron errores en el caso del pasaje una vez adicionado el álcali y no cuando el medio era ácido. La destrucción de los carbonatos con acético no podría recomendarse, sin ciertas restricciones, por el peligro de pérdidas de H nítrico; y unicamente para el caso de grandes cantidades de carbonatos.

Pasamos ahora a la influencia de los nitritos, que con la del Cl forman los dos escollos de la exacta determinación, en los casos mas generales.

Según Pouget(1) el residuo de la evaporación de un nitrito, tratado por reactivo sulfofenico dá una coloración equivalente a la que daría una cantidad de H_2O_5 conteniendo $\frac{1}{3}$ del nítrogeno del nitrito. Esta reacción se lleva a cabo por acción del ácido sulfurico en exceso en el reactivo, y facilmente da cuenta del tercio del H presente.

Además como el radical del HNO_2 puede facilmente producir un derivado nitrosado, su presencia es de cualquier manera molesta y debe siempre eliminarse, cuando la cantidad pase el límite indicado por la sensibilidad del reactivo.

Se conocen métodos de destrucción y de eliminación :

El procedimiento de Piccini(2) se basa en la destrucción por

 (1) Pouget L. Bull. Soc. Ch. Fr. (7) 1910-pag. 449

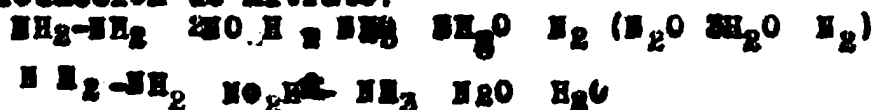
(2) Bull. Soc. Chim. Fr. tomo 12-1912 pag. 956 (Zeit. anorg. Chem. t74-1912 pag. 52). Este autor es citado por H.K. Sen y Dey



De los ensayos de este autor, se desprende que en muchos casos se forman trazas de nitratos por destrucción del nitrito, como lo demuestra un ensayo en blanco.

El modo operativo, generalmente seguido consiste en llevar a ebullición el líquido conteniendo la mezcla de nitrato y nitrito, un tiempo exactamente determinado, con una solución acética de urea. Sin embargo, la urea ataca aunado el mismo nitrato, dependiendo esto del tiempo, forma de ebullición y de las cantidades de los dos componentes, en determinadas circunstancias hay neutralización de los dos errores, no dejando de ser arbitrario este punto.

Según los autores anteriormente citados en el pie de la pág. anterior, el sulfato de hidrasina no atacaría sino al nitrito, evitando así la producción de nitrato:



En Bull. Soc. Fr. (1) encuentro la cita referente a la separación del ácido nítrico por esterificación con alcohol metílico. El método consiste en adicionar la solución acuosa del alcohol, ligeramente acidulada con ácido sulfúrico, a la mezcla. Operando con cuidado y en una corriente de aire o anhídrido carbónico rápida se obtiene la eliminación completa del éter nítrico formado (nitrato de metilo). Como el nítrico no es atacado, en el líquido restante se determina el ácido en cuestión por los métodos conocidos.

Lecléro (2) ha usado posteriormente el ácido cítrico con el objeto de eliminar también el nítrico, basándose en idéntico principio.

(1) Tomo 14-1913 pag. 460 (Zeits. emerg. Chem. t. 78 -1913 pag. 133)

(2) Annales de Chimie Anal. 1914-pag. 67 (Soc. de Phar.-Paris)

El método mas apropiado para operar en presencia de nitritos lo considere al empleo por Chamet consistente simplemente en añadir al líquido, antes de la evaporación, algunas gotas de agua oxigenada que lleven los nitritos al estado de nitrato, deduciendo luego de la cantidad total la correspondiente a aquellos.

Resumiendo la técnica referente a este procedimiento, que es sin duda el mas utilizado hoy día, diremos:

1°-Preparar una solución de KNO_3 0,0202gr. por mil, desecado a 110° y correspondientes a 0,0500 de ácido nítrico.

2°-Reactivo sulfonico, diluyendo 1molecula gramo de acido fóico a lo menos en 12 mol.gr. de H_2SO_4 (1). En estas condiciones se obtiene una mezcla que no se solidificará, como pasa a veces con mayor concentración, y que según Gill dará tintes mas puros.

El agua a analizar se evapora en una cápsula chata, haciéndose lo mismo con un número determinado de c.c. de la solución de nitrato, a B.M. y sobre los dos residuos se distribuye lo.c. de reactivo, diluyendo en algunos cm. de agua dest. y alcalinizando con NH_3 , Na.OH . ó K.OH se desarrolla color amarillo, que se comparan en un colorímetro. No poseyendolo, deben efectuarse varias evaporaciones tipos, llevar los productos a volumen igual y comparar. La naturaleza del álcali no influye en los ensayos comparativos.

Los cloruros deben eliminarse.

Las materias orgánicas, hallándose en cantidad sensible en las potables no es necesario se coagularan, preferiblemente con mal de aluminio

Si los bicarbonatos o carbonatos se encuentran en gran cantidad se destruirán, a lo menos parcialmente, con poco ácido.

Los nitritos se oxidarán deduciendo el resultado.

Si la cantidad de H_2O_2 es inferior a gr. 0,001 por litro convendrá evaporar una cantidad mayor de 10 c.c.

Los tipos de comparación pueden utilizarse algunos días, conservandolos a la oscuridad.

Otros procedimientos semejantes al de Grandval Lajoux existen pero a pesar de que sus proponentes han querido atribuirles cualidades especiales tienen forzosamente que demorar en ser sustituyentes del sulfenico porque este ha sufrido ya la crítica de muchos experimentadores, se le conocen sus defectos y correcciones y sobre todo debido a la paratela química pierden originalidad:

Se ha sustituido el fenol por otro compuesto con la función y se ha sustituido el ácido sulfarico por otro ácido mas débil. En este último caso, se aprovecha para que se obtenga reacción con los nitritos y no con los nitratos(1), como pasa con el acetofenolcítado por Melinó .

Cara H. y Raquet D.(2) han estudiado los de la primera categoría que dan la reacción de los nitratos. El fenol puede sustituirse por múltiples cuerpos entre los que podemos citar, orto cresol, naftoles a y b, saligamina, ácido salicílico, etc., Este último daría, disuelto en ácido sulfarico, al 5% o hasta el 1% coloraciones mas intensas que con el antiguo. Su preparación es sencilla y sin calentamiento.

Métodos de otra índole- En las aguas conteniendo gran cantidad de nitrato no convendría utilizar aquellas reacciones que se caracterizan por su sensibilidad y que son cuantitativas dentro de límites relativamente estrechos por influencias de masa y velocidad química. La dilución que puede efectuarse con el líquido examinado salvaría la situación si no se multiplicasen los errores; convendría, pues, siempre que la cantidad sea elevada operar por otros caminos.

El método de Schlesing (3) se basa en la descomposición de los

-----(1)

(1) Annales de l'Observatoire MM. 1902 pag. 80

(2) Bull. Soc. Chim. Fr. tom 7-1910-pag. 1035.

(3) Annales de Chimie et Phys. serie 3-tome 40-1854

nitratos mediante el protocloruro de hierro y el HCl
 $8HCl + 2NaNO_3 + 6FeCl_2 = 3Fe_2Cl_6 + 4H_2O + 2NaCl + 2NO$

El mejor método operandi consiste en operar por comparación con una solución valorada de nitrato recogiendo los gases desprendidos(NO); así, repitiendo los ensayos con la muestra examinada se neutralizan los errores de bides a presión barométrica ya las otras influencias inherentes al sistema: por simple relación se obtiene el dato buscado.

Los nitritos intervienen en la reacción siendo reducidos como si fueran nitratos. La presencia de H_2S o As_2O_3 produciría errores de acuerdo con los trabajos de O. Ruff y E. Gerstema (1)

Esta técnica aconsejada por Koninek(2) es sin duda la más práctica sin que los resultados disminuyan en exactitud. Cuando se trate de aguas con pequeña cantidad de H_2O_3 o H_2O_5 es necesario, si se quiere aplicar este método, concentrarlas por evaporación. Los resultados obtenidos con de suma exactitud y ha sido utilizado por el autor, por Boussingault(3) y otra infinidad de químicos aplicándolos a toda clase de aguas (Lluvias, nieves, rios, etc.)

La descripción puede encontrarse en los tratados conocidos y especialmente en el citado.

Queriendo conocer directamente la dosis de nitritos, debe seguirse la técnica de Muntz utilizada por Boulanger y Mascel y descrita por los mismos(4). Su fundamento consiste en la descomposición de los cuños en cuestión por la sal ferrosa(SO_4Fe) en medio no acidificado; basta adicionar el ácido clorhídrico, cuando todo el H_2O_3 ha sido descompuesto, para obtener el NO correspondiente a los nitratos. El conocimiento de los dos volúmenes de bicóxido de nitrógeno, recogidos antes y después del HCl da las cantidades

(1) Bull. Soc. Chim. Fr. tomo 12-1912-pag. 446 (Zeit. anorg. Chem. 77-1911-pag. 419)

(2) Química Analit. Mineralo 1910

(3) Comp. Rend. diversos tomos

(4) Annales de l'Ins. Pasteur-1903-pag. 493-501

correspondientes de los dos cuerpos buscados.

Huidinga (2) ha operado con el procedimiento Schlooming en aguas de distinto origen con óptimos resultados.

No puede dudarse que a pesar de la exactitud y de las diversas modificaciones introducidas, esta reducción no se adaptaría para facilitar gran número de experiencias, como a menudo es exigido en las diversas problemáticas que se presentan. Es abvio hacer notar, sin embargo, la necesidad imperiosa que en ciertos casos obliga a su uso, especialmente en aguas concentradas o muy cargadas de materias orgánicas. ¿No tenemos acaso en la historia de la química aplicada ejemplos magníficos de constancia en multiplicar experimentos para llegar a un fin aparentemente trivial? ¿No podríamos decir de los numerosísimos ensayos gasométricos de Verren hace más de 80 años persiguiendo el conocimiento de las relaciones entre las algas y los gases del agua? En muchas circunstancias que se presentan dificultades de aparición inevitable conveniría recordar estos conceptos.

La reducción de los nitratos al estado de amoniaco es aún de aplicación en las aguas, aunque se admite que la influencia de las materias orgánicas disueltas tienen influencia marcada. Según deKoning (3) la aplicación de este método quedaría limitada a las circunstancias de ausencia de materia orgánica. Este asunto ha sido discutido en el Seventh International Congress³ 1909-Londón, J.E. Purvis, G.R. Macalister, y E. Minnet tratando el asunto de la nitrificación en las incubaciones y selección del método apropiado, citan el trabajo de Purvis y Courtland por el cual (4) la reducción no se limitaría a los nitratos sino que llegaría hasta

(1) Bull. Soc. Chim. tom 12-1912-pag. 1178 (Zeit. anal. Chem. t. 51-1912, pag. 274

(2) Obra citada, pag. 478

(3) Actas del congreso citado-Tomo VIII. A-página 272.

(4) Según esos autores: Proc. Camb. Phil. Soc. vol 14, pt. 4, pag. 441

las sustancias nitrogenadas orgánicas, de suerte que una parte del nitrógeno albuminoideo tomaría parte en la reacción.

Sin citar este argumento, en el octavo congreso, W. H. Copeland y G. A. Deper(1) consideran al sistema por reducción utilizable para las aguas de mar y de ríos, obteniéndose datos comparables. Emplean el par^o Cobre-Sínc^o la hoja de aluminio.

También puede utilizarse una aleación de aluminio-cobre y zinc. En estos dos casos el medio es alcalino. Si el agua contiene amoníaco, puede eliminarse previamente en detrimento del resultado final.

La marcha de la reducción en estos casos, es



La reducción al estado de nitrito, es igualmente posible de crítica severa. El procedimiento ya ha sido citado entre la bibliografía en tina si así puede llamarse, con el uso del cobre. Hoy día se emplea el zinc en presencia de amoníaco y cal amoniacal(2). El zinc y ácido sulfúrico efectúa una reducción compleja en la que interviene la serie de compuestos ya citados; de manera que puede fácilmente deducirse su inactividad.

Ultimamente Rossi-Racet K. han propuesto para reducir los nitratos amoníaco el par aluminio-mercurio, en balda Schloeding.(3)

Allen E. R.(4) en investigaciones sobre los azules emplea el sistema de reducción con aleación Devarda en presencia de HgO y HgSO_4 (Valmar-Devarda y Mitscherlich-Devarda--aparato Mitscherlich)

El indigo a pesar de las múltiples observaciones que ha sufrido se mantiene, y es de preferencia para numerosos analistas.

Desde su propuesta por el gran analista del siglo pasado, Boussingault, ha experimentado algunas modificaciones de detalle para facilitar

(1) Eight Congress of Applied Chemistry, vol. 26, 1912-pag. 211

(2) De Kozink-Obra citada(6/Ronijn-Leit. anal. Ch. to 280-1911-566)

(3) Comptes Rendus tome 149-1909-pag. 1300

(4) Chem. News tome 112-1912-pag. 250

Nota-La reducción con SO_4H_2 y Zn empleando luego el reactivo de Wronsdorff para titular el nitrito formado, método aún propuesto por algunos (Arnaud J.-Hygiène) está comprendido en el párrafo correspondiente de esta página

la reacción e la técnica.

El uso del ácido clorhídrico(1) o del sulfúrico(2), no tienen influencia siempre que los ensayos sean efectuados en iguales condiciones. Por otra parte es imprescindible efectuar las determinaciones acompañadas de una sobre el nitrato de potasio titulado. La reducción y transformación del índigo en ísatina, en presencia de ácido, presenta caracteres de variabilidad que requiere considerar todos los detalles.

A pesar de esto y de que las materias orgánicas, cuando se hallan en cantidad sensible, interfieren con la reacción principal, así como los cloruros y los nitritos (la influencia de estos solo puede calcularse aproximadamente) Parvia en el 7º Congreso llega a la conclusión que(3) el sulfonico es influenciado por las sales, la reducción con el In-Cu no es deseable, y la brucina es poco práctica por la presencia casi general de H_2O_3 o HgO_3 en el ácido sulfúrico, y en consecuencia considera al índigo el más exacto.

Sin perjuicio que en ciertos casos se pueda aplicar las exigencias de este, el tiempo empleado y las factores que influyen le colocarian como menos expeditivo que el sulfonico. En este sentido ha sido utilizado por algunos. Otros le dan una aplicación general.

La técnica generalmente seguida es la de Marx-Fronsdorff (4), modificación de la primitiva.

La difenilamina, tiene como el anterior, carácter menos específico, habiendo sido considerada una verdadera leucobase por J. Bary(5) y oxidable por los oxidantes—el mismo aire, con el tiempo—. No esta, por otra parte, a salvo de las influencias de las sales en disolución.

(1) Annal, de Chim. et Phys. (3) t. 48-1686-pag. 153. (Boussingault)

(2) Fresenius-Analyse Chimique (Zeit. anal. Chem. VII-412)

(3) Seventh International Congress-1909-Sección VIII-A. pag. 268-278

(4) Traité d'Hygiène pratique-Fr. Scheffé

(5) Compte Rend. tome 304--160-140. 1905-pag. 796

Precisamente para conseguir resultados constantes se ha propuesto operar con una solución clorhídrica-sulfúrica(1), cuya sensibilidad sería 1 parte de N nítrico en 35 por 10⁶ de dilución y en 25 por 10⁶ de N nítrico(A. Withers y B.J.Ray); o sino en solución cloruro cálcico-sulfúrica(2)(Tillmanns J. y Lutheff). Habiendo sido nitrato la influencia del NaCl sería nula y valdría más determinar aquél y luego destruirlo con urea o con el nitrato de amonio a ebullición. Con gr.00001 de nítrico aún se obtendría el color característico, con 0,00005 es negativa. La gran sensibilidad de este reactivo exige utilizar ácido sulfúrico preparado por contacto, libre de productos nítricos(3). Los nitritos dan la reacción y esta no es influenciada por los-nitritos-cloruros.

En casos particulares, se obtienen resultados de primer orden y ha sido utilizada para investigar el agude en la leche. En los análisis comunes, las cualidades citadas no dejan de ser un inconveniente.(4)

Son innumerables las otras reacciones propuestas, entre ellas pueden citarse la de Demigés (5) con un reactivo hidrostriónico, no influenciado por los cloruros. En ausencia de ácido sulfúrico sí con los nitritos únicamente, sensible a 0,1 mgr. de H₂O₃, y por adición de aquél, con los nitratos, 0,5 mgr. .

El nitron, propuesto por Busch(6) da resultado en presencia de materia orgánica pero requiere un líquido algo concentrado y es, además precipitable por algunas sales (cloratos, ioduros). Es recomendado por Franzen y Lechmann, entre otros, (7) los nitritos deben destruirse con hidrasina o transformarse en nitratos con H₂O₂.

(1) Bull. Soc. Chim. Fr. tom 12-1912-pag. 127 (Ann. Chem. Soc. t. 33-1911-708)

(2) Id id id 280 (Zeit. anal. chem. t. 50-1911-473)

(3) Annal. de Chim. Anal. 1912 pag. 70

(4) Según Letts y Rea-Annal. Chim. Anal. 1915, pag. 208-un producto oxidante deshidrogenaria la difenilamina dando tetrafenilhidrasina, que por isomerización se convierte en difenilbencidina, susceptible por oxidación. Demostrar sólo obtiene la reacción de nitratos con este último cuerpo.

(5) Bull. Soc. Chim. t. 9-1911-pag. 544.

(6) Ber. d. deut. tom. 38-1905-pag. 856.

(7) Bull. Soc. Ch. Fr. t. 8-1910-pag. 415.

V. N. Ivanoff (1) aconseja el iridio pero a pesar de ser mas cara característica que la difenilamina, por no dar la reacción de nitritos ni aún en presencia de 100 veces mayor cantidad de sales, requiere una práctica algo engorrosa. Sensible a 0,0001 gr. de HNO_3 . Puede emplearse IrO_2 o el cloruro de iridio y arsenico en solución sulfurica, colócase el reactivo en una probeta por la que se hace pasar CO_2 , calientase a ebullición y se proyecta el residuo a analizar y coloracion azul.

La brucina en medio sulfurico ha sido estudiada por Lunge, Lwoff y Mell, quienes propusieron separadamente técnicas ligeramente distintas. Caseneuve y Defournel (2) tambien la han estudiada. Tiene sus cualidades pero por su dependencia, en cuanto a intensidad de color, del tiempo, necesita cuidados especiales. Debe indicarse además que el método operatorio hace de los resultados una cuestion de detalle.

(1) Bull. Soc. Ch. Fr. tome 14-1913-pag.-(Jour. Soc. Phys. Chin. t. 44-1913-pag. 177)

(2) IR 14 (3425-1901-pag. 629)

Investigación de Hidrógeno Sulfurado.

El hidrógeno sulfurado desempeña en el ciclo del azufre el papel que el amoníaco desempeña en el ciclo del nitrógeno. Productos secundarios de la desintegración de las materias albuminoides su presencia indica el carácter de un proceso eminentemente reductor, vale decir en lenguaje biológico de una anaerobia.

Dada la menor sensibilidad que presentan estos compuestos derivados de oxidación del H_2S con respecto a los análogos, derivados del nitrógeno y además a su menor cantidad en la molécula orgánica compleja y a su desarrollo más tardío (de desintegración) tienen, sin duda, menor importancia general, pero en determinadas condiciones la adquieren en grado suma.

No se podría decir que los métodos que los autores proponen a base de volumetría sean de aplicación en los casos de aguas cloacales. Así la utilización del Iodo que presta singulares beneficios en los casos de soluciones puras se puede considerar como el más inadecuado e inexacto de todos para este ejemplo y el carácter comparativo de estos análisis, salvación de las debilidades de los procedimientos analíticos cuando tienen que aplicarse a medios de complejidad suma, no es en esta oportunidad de valer más la variedad misma de las materias orgánicas que pueden tener las aguas distintas hacen imposible la concepción precitada.

Primeramente veremos los métodos generales que pueden tener su aplicación en los problemas que se presentan normalmente.

El cuplo de la iodometría data desde su presentación por Du Pasquier(1) y fué considerado un verdadero triunfo analítico. Su fama no ha decaído apesar de las fallas que se le han encontrado y todo depende de seleccionar las condiciones de uso.

(1)Compte Rendus de l'Acad. Scie. Paris-1831-tomo 18
Annales de Ch. et Phys. (2) 73-1840-310

Primitivamente se empleó la solución alcohólica de iodo y el almidón. Hoy día se considera mejor la solución acuosa iodicada.

En aguas sin impurezas orgánicas la intervención de los cuerpos provenientes de la oxidación del H_2S es un grave inconveniente y este hecho examinado ya por Aimé(1) exige separarlos completamente, como lo hacía esto adicionando sulfato de zinc para precipitar los sulfuros. Paralelo es el temperamento de ahora con la adición del sulfato de calcio preferido por que no ataca al hiposulfito y es de igual sensibilidad a la de cualquier otro metal(2)

La técnica seguida es vulgar y sólo faltan citar ciertas consideraciones:

Los carbonatos alcalinos falsean los resultados pero los bicarbonatos, excepción del de amonio, facilitan la claridad de la reacción(3) podría ser corregir el inconveniente acidificando el medio pero de acuerdo a algunos en estas condiciones la oxidación del hidrogeno sulfurado por el oxígeno se facilitaría. De cualquier manera en caso de alcalinidad elevada se impone la neutralización, y nueva adición de poco bicarbonato potásico.

La valoración por titulación directa se expone a dar resultados bajos por volatilización del gas y el método por resto se prefiere añadiendo a un exceso de solución de todo el líquido a analizar.

Es sabido que el resto del iodo evaluado con hiposulfito, se manda como indicador el engrudo de almidón. La exactitud del $S_2O_5K_2$ se comprueba con el iodo, generalmente, más prefiere usar el bicromato de potasio por la exactitud y la duración de la solución. 4

(1)Comp. Rend., t. 16-1843-pag. 25.

(2) Fresenius-pag. 39

(3) DE Konink-Traité de Chimie Analytique-1918t. 4-pag. 284

(4) Después de 20 meses una solución de $Cr_2O_7K_2/10$ acuosa por 10 c.c. la diferencia de c.c. 0,03 con respecto a una nueva.

El engrudo de almidón tiene el inconveniente de la dificultad de conservación. Sin embargo se salva muy bien, lo que es de utilidad en laboratorios de aplicación continua.

Se ha aconsejado envasar este líquido después de hecho, en pequeños frascos sumergidos luego en un B. M. para operar una media esterilización; ya cerrados se conservan pero comenzado su empleo a los pocos días comienza la hidrólisis. Otros lo hacen hervir con algunos granulos de mercurio metálico obteniendo larga conservación, o con fluoruro de sodio y, en fin, con una serie de desinfectantes. Todos estos procedimientos serian contraindicados por alterar la composición del indicador y porque la intervención de estas sustancias en las reacciones secundarias siempre es posible. Se consigue una duración indefinida muy sencillamente: En un balón de 1 litro se prepara el engrudo según los dictados normales, 3 a 4' de ebullición y la boca se obtura con un algodón dejándolo decantar uno o dos días al cabo de los cuales se "sifona" el líquido sobrenadante en otro balón de menor capacidad. Este tiene un tapón de goma que adapta perfectamente, atravesando por un tubo que termina en la parte inferior del tapón y relleno de algodón regularmente prensado; y por otro tubo en forma de sifón terminando dentro del frasco hasta el fondo y fuera de este mas abajo de su límite inferior. Lleno el engrudo se fija la tapa y se esteriliza a 120° durante 15'. Algunas gotas de este indicador usadas por cada ensayo dan la tinta azul para aún después 6 meses y es de exponer que mayor tiempo no tiene porque tener influencia, todo dependerá de la perfección con que se conserve el aislamiento del medio exterior.

El final de la reacción es relativamente lento de manera que debe irse despacio en las adiciones de solución valorada.

Para la determinación cuantitativa de este cuerpo se hace aplicación también de procedimientos colorimétricos, que en aguas impuras poco puras de imperfectas, por la acción de las materias orgánicas sobre los cuerpos reaccionantes y por veladura de la coloración obtenida.

No tendría sino aplicación limitada la comparación colorimétrica del exceso de iodo disuelto en sulfuro de carbono, después de haber actuado sobre el líquido sulfurado. Al tratar de tipos permanentes de nitritos se ha citado la Fucsina S utilizada primeramente para este objeto y aplicada por extensión a aquellos.

La reacción del nitroprusiato de sodio sobre los sulfuros alcalinos es ya tratada por Béchamp(1) en 1866. Se utiliza en gran número de casos, pero no es característica de los sulfuros(2), su aplicación a esta investigación en las culturas microbianas ha sido realizada(3). Además puede efectuarse un ensayo colorimétrico a base de una solución con título conocido de hidrogeno sulfurado.(4) La solución de nitroprusiato es al 1% preparada en el momento del uso. El ensayo así efectuado es naturalmente de aproximación. Como el medio debe ser alcalino ha de cuidarse la reacción en los tipos y en el ensayo. Este es el método Legal;

De mayor sensibilidad y más características son las que se basan en la formación de la tienina y del azul de metileno.

El segundo corresponde a Fischer(5) y se realiza añadiendo a la solución de H_2S . El ácido su volumen de ácido clorhídrico fumante y algo de sulfato de paraformilmediamina, el que una vez disuelto marca el tiempo ya la adición de una o dos gotas de percloruro ferrico diluido, con lo que se produce en presencia de H_2S el color azul referido. Puede utilizarse también el paraformilmediamina que es la que da la reacción más sensible pues se obtiene coloración sustancial con 1/10 de miligramo de H_2S por mil y después de un tiempo con 2/100 de milgr. Con las aguas impuras disminuye la sensibilidad. El ácido tiene por objeto evitar la coloración que produciría el $FeCl_3$ sobre el reactivo.

Según W. Hecklenburg y F. Rosenkranzer (6) esta reacción, más sensible que la del nitroprusiato y la de las sales de plomo, se adapta a una aplicación cuantitativa teniendo en cuenta ciertos detalles. Para un mismo volumen de solución a investigar se emplean cantidades constantes del re-

(1)Compte rendus-tomo 62-1866-pag.1087

(2)La da además los cuerpos alcohólicos, cetonicos, hidrazinicos, y pirrolicos. Denigés-pag.68

(3)Compte rend. Soc. de Biologie-1910 pag.653.

(4)Handbuch der Biochemischen-Abderhalden-tomo6 pag301

(5)Berichte d. Dent, 1883-pag 2234

tivo y de FeCl_3 , aparte de una concentración igual de ácido, temperatura idéntica y en una palabra, sin diferencias entre los tipos y la muestra. No hay dudas que dado el género de la reacción la influencia de masa química y la velocidad de reacción tienen papel preponderante.

Los tipos de comparación son hechos por L.W. Winkler(1) a base de el $\text{Mg}_2\text{OH}_2\text{O}$ y adicionados con poca sal de Soignette.

El color o precipitado que dan las sales de plomo, cadmio y toda una serie de metales tiene en aplicación en los análisis, y la poca sensibilidad comparada a la del anterior es un grave inconveniente porque la técnica seguida en su empleo está al abrigo, sino completo casi, de las sustancias disueltas en las aguas y cuya intervención en las presencias es sumamente onerosa. (2)

Efectivamente, se acostumbra colocar un papel de filtro embebido en una solución de subacetato de plomo o mejor aún en plumbito de esta (la alcalinidad aumenta la sensibilidad), sobre el orificio del recipiente que contiene el agua. Después de cierto tiempo o llevando el vaso a ebullición se desarrolla la tinta característica. El acetato o sulfato de cadmio es menos sensible. Los sulfuros son denunciados por acidificación de la solución con ácido clorhídrico o sulfúrico, este último por su fijez no interviene y se prefiere al primero, cuyos vapores podrían llegar hasta evitar ver pequeñas cantidades del cuerpo investigado. Algunos aplican también el ácido acético. Otros hacen el ensayo en el mismo líquido tratándolo previamente por una solución de carbonato o hidrato de sodio para eliminar las sales de metales pesados, y agregando enseguida la solución de sal de

De la otra página: Bull. Soc. Ch. Fr. - 1914 - tome - 16 pag. 736 (Zeit. anorg. Chem. tome 86-1914.

(1) Bull. Soc. Ch. Fr. 1914 - tome 16 pag. 174

(2) los mismos nitritos dificultan la reacción de Fischer o de Caro, como también se llama. - Handbuch der Bioch. Arbeit. Abberhalten - tome 6

plomo(1)Fr. Shoofs) con lo que se produce el color pardó oscuro.

En los trabajos sobre aguas impuras se tropieza aquí con los mismos inconvenientes que con la investigación del arseniaco, pero un hecho de mayor gravedad se presenta en lo que respecta a la muy fácil oxidabilidad del hidrógeno sulfurado para transformarse en compuestos oxidados, posiblemente de la mas variada constitución, y que ocultan el primitivo cuerpo desaparecido, en parte a lo menos, en el curso de la misma investigación. Mezclando en un frasco de agua que contiene agua destilada algunos c.c. de una solución de H_2S se observa inmediatamente la presencia de un tinte amarillento-pardusco, debido posiblemente a la formación de azufre coloidal por influencia del oxígeno del aire y concomitante nacimiento de otros derivados. La aplicación del estudio del oxígeno disuelto y de su variación en presencia de este fenómeno no me permite aún decir que efectivamente desaparezca instantaneamente una porción de este, pues la diferencia encontrada puede atribuirse a defectos del método empleado. De cualquier manera es significativa la coloración producida. Por otra parte ya son conocidas las precauciones que es necesario tomar para efectuar estos análisis en las aguas minerales, pero en los cloacales y la generalidad de los casos no se toman ^{en} ~~precauciones~~ ^{cuidados} de suerte que la mas mínima intervención del aire falsea los resultados.

En las aguas impuras el medio esencialmente reduccionador dificulta la transformación y más se produce una regeneración continua de este gas, por ello y porque el oxígeno se encuentra en déficit respecto al H_2S se encuentra amenada reacción positiva al papel de plomo aún llevando a ebullición, con cuya técnica si no fueran estas las circunstancias aquella sería negativa.

(1) Traité d'Hygiene.

(2) Bernabé Dorronsoro y Ucalayeta-Análisis químico-emplean el ácido acético.

Se impone de esta manera, entonces, en los casos en que se requieran datos exactos operar al abrigo completo del aire. Es probable, por otra parte, que siendo en las cloacales el medio alcalino, una porción sensible de ácido sulfhídrico se halle al estado de sulfuro en muchos casos y entonces la oxidación es según tengo entendido-experiencias proximas se efectuarán en este sentido-mucho mas lenta.

La segunda condición para operar es la selección del medio, o sea eliminar al gas sulfhídrico del líquido en que se halla a los efectos de que separándolo de las múltiples impurezas que le rodean puedan aplicarse las reacciones características, en un medio más concentrado, si se quiere y sobre todo mas puro.

El asunto tiene sus dificultades y lamento no poder dar cifras definitivas en lo que respecta a las aguas impuras. Ante todo como es necesario utilizar una corriente de Hidrógeno-el aire, ni se cita; el anhídrido carbónico según algunos podría ~~razonar~~ producir reacciones secundarias- y durante un tiempo largo, resulta oneroso. Dittrich(1) asevera que la eliminación, en medio sulfúrico, del SH_2 no es total en corriente de H_2 , y propone su eliminación al estado de sulfuro de cadmio con nitrato de cadmio adicionado al agua fresca para evitar la formación de azufre solubilizable según el autor.

La eliminación con el H_2 sería total de acuerdo a unos pocos ensayos efectuados, pero el tiempo largo. Haciendo una destilación en frío como en el caso del amoníaco con agua destilada y dosis determinadas de solución de H_2S después de un cierto número de horas variable con la cantidad de líquido y de H_2S este no acusa presencia del gas con los reactivos sensibles.

(1) Ann. de Ch. Anal. 1911-pag. 472 (Zeit. f. Ana. 1911-697)

Se requieren innumerables precauciones para llevar las operaciones con corrección.

Preparación de la solución de H_2S tipo-Un balón de 1/2 a 1 litro de agua es llevado a ebullición durante 1 hora y al cabo de esta sin dejar enfriar se le adapta un tapón de goma que tiene un tubo de entrada y otra de salida, haciendosele pasar una enérgica corriente de hidrógeno durante 1 a 2 horas a lo menos, Aún así hay peligro de que queden rastros de aire y el pasaje de la corriente en el líquido hirviendo es todavía mejor.

Preparada así, la tubuladura se conecta con un productor de H_2S que hace tiempo que funciona para eliminar el aire y después de 1 hora se considera preparada la solución de H_2S exenta de oxígeno.

Para efectuar las mediciones de esta se conecta el tubo corto del balón con dos burbujeadores que contienen hidrato manganoso en un exceso de solución alcalina o piragalato, el extremo del primero se adapta a un aparato de H el que empuja al líquido del recipiente hacia una bureta de dos tubuladuras, por una de estas pasará el líquido y por la otra se eliminará el aire burbujeadando a través de una cerradura hidráulica. La primera vez se llena la bureta y se desagota, para descargarla el gas que debe entrar en ella proviene de una bifurcación del tubo de salida del burbujeador, mediante 3 llaves se dirige convenientemente la marcha de los líquidos y de los gases.

La destilación se efectúa con agua privada de aires en iguales condiciones que las citadas para el caso anterior, desuerte que el recipiente destilador tiene en su tapón además un tubo atravesado^H lo terminado superiormente con una llave y una goma a la que se adapta el pico de la bureta -evitase el aire, llenando este tubo primeramente con H y cuando el agua se considera pura de aire haciendola subir por ella-.

En algunos ensayos realizados se han encontrado los siguientes datos

0,010 gr. de H_2S añadidos en el destilador, encontrados				0,096
0,020	1d	1d	1d	0,020
0,050	1d	1d	1d	0,049

Al terminar la destilación se adiciona un exceso de iodo en el frasco que recoge el destilado. Como éste es alcalino para evitar las pérdidas el iodo adicionado tiene ácido suficiente para acidificar la mezcla.

El agua que se destila se acidifica con poco $HgSO_4$.

La destilación en corriente de H_2 se la hizo durar entre 4 y 6 horas. Las diferencias encontradas se atribuyen a pequeñas oxidaciones. En lo que quedó de la destilación se investiga el H_2S con el nitroprusiate en medio alcalino o con la reacción de Fischer, en medio clorhídrico.

Este procedimiento no podría considerarse práctico aunque si exacto y las complejas manipulaciones que requiere no se avendrían a una aplicación continua.

Efectuando la destilación de regulares cantidades de H_2S sin la precaución de eliminar el aire se obtienen datos relativamente cercanos por que si se evita el acceso continuado de ese elemento una vez realizada la destilación se oxida sólo una porción del aquél. Así en el destilado la porción oxidable también actúa sobre el iodo.

Prestaría importancia el ensayo del método utilizado por Wibergh (1) para valorar el S de SX de los aceros a base de las coloraciones obtenidas con el SO_4Ca , haciendo hervir el líquido después de eliminar el aire con el mismo vapor de agua, acidulando con H_2SO_4 y comparando.

Si fuese de aplicabilidad en estos casos—empleando talves el plumbiato sódico—tendría gran importancia práctica.

Se puede proceder menos exactamente efectuando una determinación iodométrica en la muestra analizada antes y después de eliminar el H_2S por medio de una corriente de hidrogeno o mejor como la aconseja Dittrich por el SO_4Ca . (2)

(1) Treadwell-Braité d'Analyse -Ver determinación de los sulfuros en los aceros.
(2) Artículo citado.

Nota-Comp. Rend. tome 48-1859 pag. 1051-H, Gauttier emplea para eliminar el H_2S el H_2 más el CO_2 produce depósito de S.

Más largo resulta recoger los gases eliminados con una corriente de
aire inerte, pasarlos en agua bromada y determinar el sulfato formado(1)

Índice de Iodo

Este índice ha sido propuesto para tener una idea complementaria
de la que puede deducirse de los demás datos analíticos y se obtiene de-
jando actuar el iodo un cierto número de minutos sobre la solución a ana-
lizar valorando luego la cantidad restante.

A este respecto corresponden dos observaciones: la primera se refie-
re a la poca importancia que puede tener este dato y efectivamente se em-
plea mayormente utilizado, y la segunda al hecho de que la valoración del HgS
tal cual se aplica a las cloacales según algunos autores, es un verdadero
índice de iodo, y como de esta categoría debe expresarse.

Así, pues, de numerosos ensayos realizados se deduce la inexactitud
del término HgS cuando en un agua impura se aplique la iodometría.

Agua cloacales de distinto origen:

Agua N°	HgS-El Iodo actúa 3'	HgS-Iodo después pasar corr. de H	Ensayo color. n° tr. en el de H
1 miligr. por litro	16,8	8,6	5,7
2 id	38,9	16,9	12,8
3 id	8,9	4,9	2,6
4 id	4,9	3,6	0
5 id	8,9	3,6	0
6 id	10,4	4,6	2,20

(1)Fest y Heumann Traité d'analyse Chimique-1911 tom 1-35

(2)Calmette-L'epuration des eaux d'égout

Nota-En el caso de destilación del HgS se puede modificar el método segun-
do en el caso de soluciones puras citadas y una vez que el desplazamiento
aire se considera completo se calienta el balón aborrahose tiempo

Se notará que, suponiendo eliminada la totalidad del ácido sulfúrico como se comprobó, las diferencias entre los datos de las dos primeras columnas deberían indicar las cantidades de aquél; sin embargo el ensayo colorimétrico muestra que pesan una cantidad de cuerpos capaces de actuar sobre el iodo y que no son H_2S .

En general puede añadirse que todas las aguas efluentes de lecher oxidantes absorben cantidades más o menos grandes de iodo y sin embargo no acusan, a los reactivos sensibles, al cuerpo en cuestión.

En los ensayos transcritos la destilación se efectuó en frío, pero como eran efectuados por vía de comparación, podráse calentar al eliminar el aire, aunque con aguas muy cargadas puede sospecharse la combinación del H_2S con algunas materias disueltas.

Terminando; a pesar de la complicación que significa una destilación en frío y con H por varias horas se deduce que es necesario efectuarla -puede concederse, aún en caliente- aplicando al destilado las reacciones conocidas, o algún ensayo de colorimetría análogo al de Wibergh, si la experiencia lo demuestra factible.

Y, el índice de iodo puede tener un relativo valor comparativo medida de la presencia de los compuestos minerales que le absorben y las sustancias orgánicas capaces de dar combinaciones de sustitución e adición.

MATERIA ORGANICA EN LAS AGUAS)-

-----000-----

No hay exageración si se ha atribuido y se atribuye gran importancia a la cantidad de materia organica de las aguas, efectivamente, ya sea que se considere a esta como un medio de cultivo propicio al desarrollo de los microbios, o como efectivamente contaminada, la oxidabilidad de un agua, como índice de materias organicas presentes, es sin duda un dato analítico de primer orden.

Debido al carácter general de reducción de estas materias se han aprovechado las propiedades oxidantes de ciertos cuerpos, como medida mas o menos aproximada de ellas. La pérdida por calcinación ha sido utilizada desde hace gran número de años, pero sus defectos no tardaron en ser descubiertos.

Alph. Dupasquier(1) en 1847 le atribuía, a este ensayo, mucha exigencia de tiempo; y agregaba que el nitrato de plata era inexacto, proponiendo el tricloruro de oro, que llevado a ebullición con el líquido a analizar produce la característica coloración parda signo evidente de reducción, en presencia de materias organicas .

El camaleón mineral o $KMnO_4$, hoy día casi exclusivamente usado fué primeramente aplicado a las aguas minerales y luego a las potables (2) por Hervier, y otros. Monnier Em. en esta misma época lo colocó en primer lugar (3) y con el siguiente método operativo: La muestra llevada a 70° se adiciona con lo. c. de ácido puro y a continuación es agregado el $KMnO_4$ hasta coloración persistente, el dato obtenido lo juzgaba sensiblemente proporcional a la materia organica.

Esta conducta se ha seguido largo tiempo, y el mismo autor lo modificaba mas tarde, operando a 85-90° para determinar las materias

(1) Comp. Rend. 1847-tomo 24-pag. 627

(2) Id 1860- 41- 945. Este autor lo propone además para investigar escorbos en los materiales de construcción.

(3) Id 1860 50 1084.

(4) Id 1872 75 839

vegetales de las aguas.

El nitrato de plata, propuesto por Fleck(1) y que ha sido suficientemente criticado ha tenido aceptación porque se le han atribuido cualidades selectivas en lo que respecta a las materias orgánicas atacadas. Se encontrarían en este caso aquellas que indicarían un origen especialmente sospechoso desde el punto de vista higiénico. Siendo ciertos estos argumentos en algunos casos, no puede admitirse su generalidad, ni tenerlos en un sentido estricto.

El KMnO_4 ha sido intensamente estudiado. Su aplicación se hizo en un principio en solución ácida, luego se aplicaron soluciones alcalinas, acidificando en el momento de la titulación.

Trommsdorff(2) utilizaba álcalis cáusticos, Kubel ácido sulfúrico, (3) Levy Albert bicarbonato sódico(3).

La base de los procedimientos actuales es llevar a ebullición cierta cantidad de agua en el medio escogido, decolorar el eflorescente de KMnO_4 adicionado en un principio por una cantidad equivalente a esta, de ácido oxálico o sulfato ferroso amoniacal, después de un tiempo de ebullición. Retitulando hasta ligera coloración rosada se obtiene directamente el oxidante empleado en la operación.

Kubel adicionaba una cantidad arbitraria de canaleón, suficiente para que el agua quedase coloreada después de aproximados de ebullición. Este método era una pequeña variante del primitivo por titulación directa. Mas correcto y comparable es sin duda el sistema ya citado, conocido generalmente, cuando es en solución ácida - con ligeras variantes - por método de

(1) Carnet A. - Traite d'Analyse - 3^o tomo - pag. 419 (Journ. f. prak. chem. 1V, 364)

(2) Fresenius - Analyse - tomo 3, pag. 13 (Zeit. f. anal. chem. VI, 1-348)

(3) Annuaire de L'Observatoire de Montsouris - 1894 - pag. 310

(4) Fresenius id (Kubel y Tiemann)

Kubel-Tiemann, y cuando es en medio alcalina por el de Lev y Schmalz opera con solución alcalina mas fuerte y con ácido oxalico en lugar de sal ferrosa. Levy efectúa ademas dos ensayos con cantidades múltiples de la muestra. Este método lo considero menos apropiado que aquél directo por las influencias de masa y atras de orden reaccionante.

Generalmente, la solución de $KMnO_4$ utilizada es N/80 de manera que según la reacción química 1 c.c. = 0,0001 de oxígeno absorbido. Esta solución se titula con una de ácido oxalico o con sulfato ferroso amoniacal de igual valor.

Titulación-En un vaso cónico se introducen 120 c.c. de agua destilada con 10c.c. de ácido sulfurico 25%, que no absorba $KMnO_4$ a ebullición, previa adición de 0,2 c.c. de sol. de $KMnO_4$ se hierve 10', despúes de los cuales el líquido debe quedar aún ligeramente coloreado. Si se tiene agua recién redestilada esta operación está de mas, y se sigue como si fuera un ensayo común. Todavía caliente, ~~agregando~~ gotas de ácido ox. el color queda neutralizado y se adicionan 10c.c. de la solución a valor ~~raz~~, llevase otros 10' a hervir y luego de tener 60°, aproximadamente se ~~añaden~~ añaden 10c.c. del oxalico o del sulfato ferroso, exacto. Siendo la solución del permanganato débil la decoloracion será casi instantánea, en el caso contrario (si es fuerte) obtendremos un tinte pardo encie, mas o menos intenso. En este último caso se introducen 1 a 2 c.c. mas del reductor, de modo a tener la decoloración, llevando, así este hecho al primero. Titulando por retorno se encuentra la equivalencia buscada.

Por ej: 10c.c. de $KMnO_4$ = 12c.c. de oxalico, menos 0,6 de $KMnO_4$
 Titulo: 10c.c. id = 11,1 id
 pues 10,6:12::10:11,1 .

Este procedimiento es necesario para tener calculado el error producido por ligera descomposición del $KMnO_4$ o por otras influencias. La misma agua destilada con que es hecho tiene un ligero poder reductor. El título así determinado varia a la luz mucho mas rápidamente.

El ácido sulfúrico exento de materias orgánicas fácilmente se prepara adicionando algunas gotas de MnO_4K 10 por mil a la mezcla recién preparada y aún caliente, al 25%. La temperatura es suficiente para destruir la materia oxidable. La coloración ligera que debe tener la piedad después de algunas horas por simple destrucción; y por esta razón no es necesario que el ácido obre sobre la solución mas concentrada, ni llevarla a ebullición. La temperatura, en el momento de la mezcla, debe aprovecharse rápidamente.

La solución de oxalico debe ser adicionada de ácido sulfúrico para facilitar su conservación. El sulfato ferroso amoniacal también es sol. sulfúrica. Estas dos varían de título con el tiempo, mas rápidamente la segunda. Apesar de que esta cualidad podría ser un argumento en su favor, en muchos casos (especialmente para las oleaciones) cuando se efectúa el ensayo en medio alcalino, el oxalico debe ser adicionado con la temperatura ya indicada, pues si fuese superior habría descomposición y si inferior, la reacción tendría una lentitud; el sulfato ferroso actúa en frío perfectamente y por ello es en este caso de utilidad. Efectivamente: Si en un líquido al que se le hace oxidabilidad en medio alcalino y ácido se añade el ácido para titular el ensayo alcalino a una temperatura algo elevada, parte del MnO_4K será absorbido en este nuevo medio resultando falseados los hechos.

De acuerdo a los resultados a que se llega en otra parte de este trabajo, la comparación entre los datos obtenidos en los dos medios no tendría importancia, pero en ciertos casos es imprescindible (aguas de mar) operar en medio alcalino y subsiste el argumento. Por otra parte, según lo demuestra la práctica y lo dicen diversos autores la oxidación de la sal ferrosa no exige precauciones especiales, en el momento de la operación, salvo, naturalmente proceder con prontitud.

El problema de la conservación de la solución de sal ferrosa no pre-

(1) Aún los ácidos mas puros que se encuentran en el comercio necesitan de esta operación.

(2) Treadwell-Chimie Analytique.

(3) Denigés- id id

Baskerville y Stevenson-Annal. de Ch. Anal. 1911, pag. 394 (Pharm. Jour, 1911, 99.1)

senta dificultades y esto no deja de tener su beneficio. Es suficiente con tapar el frasco que la contiene con un tapón de goma atravesado por dos tubos, uno de ellos se continúa en sifón de manera a poder descargar el reactivo ya sea en un vaso destinado a conservarlo por poco tiempo, ya sea en una bureta especial. Si se quiere darle continuidad al aparato el otro tubo se conecta a dos burbujeadores conteniendo una solución ácida de oxígeno (KMnO_4 y un exceso de NaOH , o solución alcalina de pirólita sódica). Preparando la solución con agua privada de aire por ebullición y pasaje de CO_2 durante media hora, se obtiene larga duración. El oxígeno se conserva filtrándolo por bujía y siguiendo todas las reglas de la asepsia; en este caso el tapón comunica por una de sus tubuladuras con el sifón de descarga y por la otra con un tubo algo grueso conteniendo algodón, elemento filtrante del aire.

Se ha hablado de la titulación de la solución de KMnO_4 en medio ácido. Si se sigue la técnica de Levy la titulación en medio alcalino tal cual se ha efectuado para la otra no es necesaria, pero como no la considero la más conveniente, corresponde la titulación de esta.

Ante todo, el bicarbonato sódico debe hacerse con agua redestilada; si esta solución absorbiese a ebullición permanganato (1 o 2 gotas de H_2O) conveniría no usarla, aunque hervida poco tiempo con un ligero exceso de aquél no daría resultados erróneos. A 100 c.c. de agua recién redestilada se les agrega un 100,0, de la sol. alcalina, conservando la ebullición 10'. Después de enfriamiento completo se acidifica y se procede como en el caso anterior. Si no se tuviera agua recién redestilada podría repetirse el ensayo realizado en medio ácido, mas como aquí no es posible neutralizar el exceso de alcalinidad se procede por comparación para averiguar el resto, descontándole de los 100,0. que deben adicionarse. - La titulación con hidrato de sodio es igual, sin embargo no puede utilizarse sino agua recién redestilada; El cambio de permanganato en manganato verde poco sensible impediría el ensayo colorimétrico.

El método Schulze(1), consiste en adicionar al agua a analizar-100c.c.- 0,5 c.c. de sol. de Na.OH 1:1, un exceso de $KMnO_4$ N/50 o N/100. Malmejas emplea K.OH al 10% 10c.c. para cada ensayo(2). Se nota una ligera variación en los resultados. Mediante la titulación efectuada de la solución queda determinado el valor de ella considerando la cantidad que se descompone siempre mayor en 0,2 a 0,3 c.c. de $KMnO_4$ a la solución ácida.

Levy, en su procedimiento toma dos vasos en una escala 50c.c. del agua a analizar, y en otro el doble, en cada uno adiciona 3c.c. de $NaHCO_3$ 10% y 10 y 20 c.c. de $KMnO_4$ respectivamente, después de la ebullición acidifica, decolora con una solución de sal ferrasa y titula por retorne. La diferencia entre las dos cantidades absorbidas corresponde al oxidante sobre 50c.c. de agua. (4)

Calmette(3) toma cantidades también múltiples de agua pero completa a 100c.c. en los dos casos, sigue igual conducta para el medio ácido. Ed. Benjean opera sobre 50 g. 100c.c. adicionando 5 y 10 c.c. de ácido o álcali respect.

Considera todos estos procedimientos erróneos en su base por razones de que las distintas influencias que intervienen en estas operaciones no quedan efectivamente neutralizadas. Se han citado ya la acción de masa y la presencia de óxidos de manganeso que intervienen en la reacción, secundariamente. En lo que respecta al primer factor su intervención es más generalmente observada, de suerte que operando con soluciones exactamente tituladas, como consecuencia de que en un caso se adiciona mayor cantidad de permangan. que en el otro, en relación a la materia orgánica, por acción de masa resulta que el dato obtenido sobre 50c.c. de agua es superior a la mitad del obtenido operando sobre 100c.c.

(1) Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden-Abderhalden-tome 6, pag. 301

(2) L'eau dans l'alimentation

(3) L'épuration biologique et chimique des eaux d'égout-1^o suppl. pag. 34

(4) Ann. de l'observ. Montsouris-1894 pag. 310

Otras veces esta influencia es sobrepasada por la de los diversos óxidos de manganeso y pasa lo contrario, es decir que el resultado sobre 50c.c. es inferior.

Fácilmente se deducirá la arbitrariedad a que se llega, la que unida al valor puramente comparativo de estos datos conduce a resultados dependientes aún mas de circunstancias ajenas a la voluntad del operador.

El siguiente cuadro de experiencias justifica lo precedente:

Agua N°1-Solución de orina, N°2-Maceración de flores, N°3Dilución de "sewage"

N°4,5,6,7, Diluciones de distintos "sewages "

	1	2	3	4	5	6	7
Medio ácido-S/50c.c.	0,9	1,1	2,2	1,6	3,3	2,8	3,1
id -S/100c.c.	1.1	1.9	3,2	3.4	6.0	5.1	6.5

Cuadro II

Medio K.OH-S/50 c.c.	1.5	1.8	2.6	2.1	4.1	3.8	3.2
id - S/100c.c.	2.0	2.3	4.5	3.6	8.5	6.1	5.7

Cuadro III

Medio NaHCO ₃ -S/50c.c.	0,8	0,8	1,5	1,2	2,4	2,3	2,5
id -S/100c.c.	1.5	1.6	2.8	2.2	5.3	3.9	4.7

En todos los casos se completó a 100 c.c. añadiendo 10 c.c. de ácido al 25% o KOH 10% o NaHCO₃ 10%. Los reactivos exactos y las soluciones anteriores no absorbían permanganato.

Del análisis de esos cuadros no podría deducirse ninguna conclusión práctica y podrán considerarse con fines eliminatorios.

De que en todos los casos, excepto para la orina (1), los datos en medio ácido sean inferiores a los en medio KOH y superiores a los en medio bicarbonato, se demuestra- y de esto se hablará mas adelante- la falta de consistencia que puede tener querer deducir de esas relaciones una idea sobre el origen de esas materias orgánicas disueltas

(1) En otras oportunidades se han obtenido con soluciones de orinas oxidabilidad mayor en medio ácido que alcalina. No se deberá dar entonces a este hecho mayor importancia.

Podemos concluir que considerando el carácter de comparabilidad de estos ensayos deben eliminarse en lo posible influencias de otro género que la imprescindibles, impeniéndose en consecuencia la verificación de los títulos de las soluciones, y operar sobre un solo ensayo.

En los trabajos sobre aguas cloacales tienen influencia además de las materias orgánicas algunos productos minerales: H_2S , H_2O_2 , FeO . El óxido ferroso especialmente en aguas de pozos. Cuando la cantidad de estas sustancias llegue a tener influencia en la operación será necesario deducir del número hallado el correspondiente a aquellos.

El H_2S se investigará mediante los procedimientos conocidos como exactos, eliminándose los que, como el iodo pueden en ciertas circunstancias dar datos completamente falsos. Los nitritos igualmente. La cantidad de sales ferrosas se investiga rápidamente reduciéndolas en el mismo vaso donde se efectuó la materia orgánica con Zn y H_2SO_4 , determinando la nueva absorción de MnO_4K .

Conviene observar que el azufre desprendido de la molécula del H_2S por acción del $KMnO_4$ tiene alguna influencia sobre esta misma sal y entonces no se obtendrán datos exactos calculando el oxidante gastado según la reacción. Si la cantidad es sensible es aconsejable eliminarlo con una corriente de aire o mejor de CO_2 o preferiblemente con $CaSO_4$, según lo aconseja Dittsch(1).

El NH_3 también tiene su influencia pero en los casos de aguas potables su exigua cantidad la hace despreciable, en las cloacales los datos son comparativos, mas si interesase eliminarlo/ se alcalinizaría ligeramente la solución y se pasaría una corriente de aire. Según Hersk-
evitsch(2) ya a 60° el NH_3 da MnO_2 y gases oxigenados del nitrógeno

Estas eliminaciones de cuerpos con corrientes de gases no está

(1) Bull. Soc. Ch. Fr. tome 12-1912 pag 703 (Zeit. anal. Chem. t. 50-1911-697)

(2) Id 8-1910 366 (ZEIT/Phys. Ch. t. 65-1909-93)

exenta de errores porque cierta cantidad de sustancias orgánicas son volátiles y cierta oxidación se realiza en la masa misma del agua.

Agua impura, sin SH_2 antes del tratamiento, con gr. 0.038 de NH_3 por mil solución ligeramente ácida para evitar su eliminación, gasta migr. Ox 56

La misma agua después de 15' de pasaje de una corriente de aire

gasta 52

Id id 30' id id 50.8

El aire era lavado en un burbujeador con ácido sulfurico, una vez que pasó através del agua se le hizo burbujear en otro recipiente con agua destilada determinandose la oxidabilidad despues de los 30' id 3.8

Una parte del elemento atacable por el MnO_4 ha sido efectivamente volatilizado y otra porción oxidada. Una nueva determinación al cabo de 33 horas de pasar la corriente no acusó sino una escasa diferencia 49.8

Las proyecciones mecánicas se evitan obturando los tubos de salida con tapones de algodón de vidrio.

En casos mas raros, de presencia de manganeso en disolución, y operado en medio alcalino, su presencia molesta la reacción, para eliminarlo es suficiente filtrar el agua una vez adicionado el álcali, la separación del hidrato es completa(1).

Los cloruros constituyen otro inconveniente, pues operando en medio ácido el HCl producido actúa sobre el permanganato, descomponiendolo; así su eliminación se impone cuando la dosis sea elevada. En aguas comunes no muy cargadas siendo los ensayos comparativos puede prescindirse de este requisito. - La eliminación se efectúa generalmente como en el caso de los nitratos, con citrato o sulfato de plata; pero algunos prefieren proceder mas rapidamente utilizando un medio alcalino. Lenormand(2) opera de esta manera y evita el inconveniente que tendria la adición del ácido valorando el KMnO_4 res-

(1) Bull. Soc. Ch. Fr. tom 14-1913-pag. 587-Grunhut (Zeit. Anal. Chem. t. 52-1913. 36)

(2) Bull. Soc. Pharm. t. mo 9-1904 pag. 209

tante por colorimetría. Aparte de que el hecho de aplicar la colorimetría al producto de la ebullición enfriado no deja de tener sus inexactitudes el inconveniente ¹ puede abviarse adicionando a la mezcla enfriada la solución de sal ferrasa mezclada a una cantidad de ácido sulfúrico suficiente para acidificar el medio. Según Rappin(2) puede admitirse hasta gr, 0,200 de cloro por mil antes de eliminarlo.

L.W. Winskler(3) con aguas que tengan nitratos sales ferricas o manganosas adiciona a 100 c.c. de la muestra 10 c.c. de Na.OH N/20- 10%, deja 5' de reposo para que las sales de esos metales se oxide por el oxígeno disuelto; adiciona 10 c.c. de solución alcalina de $KMnO_4$ N/100 y después de 24 horas acidifica con ácido fosfórico al 1/4, añade KI y titula el I libre con $S_2O_3 Na_2$. Para calcular los nitritos repite el ensayo dejando 2' de contacto.

El procedimiento en presencia de bicarbonato ha sido especialmente utilizado en Francia, el de Kubel y Tiemann en Alemania, así como el de Schulse. En Inglaterra se determina la oxidabilidad de las aguas en frío: A 100 c.c. de la muestra se le agregan 5 o 10 c.c. de ácido sulfúrico 25% y un exceso de permanganato N/80. Se deja actuar 4 horas, después de las cuales se destruye el sobrante con algunas gotas de yoduro potásico 10%; el I puesto en libertad es titulado con una solución de hiposulfito sódico correspondiente (N/80)

SE parte de una solución de hiposulfito valorada con respecto a una N/80 de bicromato de potasio, y con aquella se titula la solución de perman.- A 100 c.c. de agua destilada se le agregan 10 c.c. de $MnO_4 K$ N/80 y 5 c.c. de ácido 25% se deja 4 horas, luego destruyendo el exceso de oxígeno

(1) Lenormand clarifica el medio, cuando hay precipitaciones, mediante la adición de sulfato de magnesio - Bull. Soc. Pharm. VII

(2) Manuale dell'Igienista - A. Celli - 1.º Volumen - pag. 167

(3) Annales de Chimie Analytique - 1916 pag. 83

(Jour. of Soc. of Chem. Industry - 1915 - 679)

ante con la celución de iodo se titula con el hiposulfito, tomando como indicador el engrado de almidón .

En las cloacales se determina además el oxígeno absorbido en 3' que tiene interés por cuanto se considera que en este tiempo únicamente tienen lugar de obrar el hidrógeno sulfurado y los nitritos.

La técnica es exactamente igual a la de 4 horas. Tratándose de una serie de muestras a analizar no conviene adicionar a cada una el permanganato con un intervalo de 1/2' para luego destruirlo a la terminación de los plazos respectivos y titular al final, pues el dato obtenido de pérdida del tiempo que haya actuado el iodo. La influencia de este tiempo es tanto menor cuanto mayor sea el tiempo de acción del primero.

Aquí:

- Agua N° 1 1ª Claseal bruta
- id N° 2 2ª Claseal bruta
- id N° 3 Efluente de cámara séptica
- id N° 4 Efluente de lechos oxidantes

	KMnO ₄ 3'		KMnO ₄ 30'		KMnO ₄ 60'	
	1'	10'	1'	10'	1'	10'
Agua 1	7.5	5.6	9.7	9.1	11.5	11.4
Agua 2	3.2	2.6	4.7	4.3	5.6	5.5
Agua 3	1.4	1.1	1.9	1.7	2.6	2.6
Agua 4	5.5	4.9	7.5	7.0	10.6	10.3

Estas cantidades representan el Iodo libre. ^{restado de 10 de KMnO₄}

Los resultados están directamente expresados en miligramos de oxígeno por litro, multiplicando por el factor correspondiente.²

El mejor método operatoria en estos casos consiste en ir adicionando el permanganato cada 2' de suerte a poder ir titulado inmediatamente conocido el plazo

(1) Calorímetro -1' suppl.

(2) Tratándose de soluciones exactas 1 c.c. I₂ = 1 c.c. de KMnO₄ = 0,0001 de Oxígeno. Como los datos en este caso son sobre 100 c.c. de agua 1 c.c. = 0,002 de oxígeno absorbido

La cuestión de si la muestra debe estar filtrada o no es capaz de conducir a resultados discordantes.

Para Lenormand un agua no debe filtrarse y si dejarse decantar 48 horas para determinarle la materia orgánica(1). Este plazo es suficiente para hacer variar sensiblemente las condiciones en que esas sustancias pueden encontrarse y una conservación en la cámara fría sólo puede atenuar los efectos.

En general ha de tenerse en cuenta las diversas circunstancias que rodean el objeto del análisis para resolver si el ensayo debe efectuarse sobre el agua entera o sual condición. Para las potables comúnmente se trabaja sobre la filtrada, especialmente si se notan partículas heterogéneas de naturaleza arcillosa o orgánica que pueden ser accidentales; tratándose de aguas arcillosas corresponde considerar ante todo las materias disueltas, puesto que las en suspensión dependen (dependencia de primer grado) de causas tan indeterminadas como pueden ser el estado de agitación del río o fuente y otras semejantes. En las cloacales estudiando la marcha o funcionamiento de las purificaciones se trabaja sobre el agua bien decantada; por otra parte la materia en suspensión puede ser en este caso en cualquier caso motivo de un estudio especial.

Antes de terminar con este capítulo conviene citar el artículo de H. Nell (3) donde el autor concluye que la reducción del permanganato en medio ácido conduce a $MnSO_4$ con separación de MnO_2 ; en solución neutra el bióxido formado podría ir a monóxido. En las determinaciones de oxidabilidad el $KMnO_4$ debe estar en exceso para evitar que el MnO_2 formado tome parte en la reacción y reduciéndose dé resultados bajos. Referente a la adición de $MnSO_4$ que algunos aconsejan añadir para evitar la acción de los cloruros, tiene que desecharse pues favorece el aumento del MnO_2 .

(1) Bull. Soc. Phar. tome 7-19 03-pag. 403

Lenormand asegura que la filtración de las aguas conduce a obtener resultados bajos, por oxidación, y retención. Se refiere a los mismos filtros de papel. No hay duda que una porción de materia es perdida pero se tendrá en cuenta la presencia de sustancias coloidales especialmente en las cloacales que disminuyen en cantidad a medida que el filtro se va obturando por motivo de ellas mismas.

(3) Annales de Chimie Annal.-1911-pag. 468

Ultimamente P. Kay ha propuesto un nuevo método para la evaluación de la materia orgánica de las aguas(1)

De acuerdo a este autor el ferricianuro de potasio, en medio alcalino(KOH) obra según la ecuación:



El exceso de reactivo adicionado lo determina acidulando con HCl añadiendo ioduro de potasio y sulfato de zinc en regular cantidad o acetato de zinc, alcaliniza con carbonato de sodio y titula el iodo con hiposulfito.

A pesar que no lo indica la cita leída, podría considerarse este procedimiento como aplicable en ciertos casos en que el permanganato experimenta influencias de de distinto órd en. De cualquier manera por el momento no puede desplazar al existente.

(1) Bull Soc. Ch. Fr. tomo 12-pag. 76. 1915.

Observación-Entre los viejos procedimientos para determinar aproximadamente la materia orgánica figura el citado por Muntz M.A. en la Enciclopedia Fremy-Analyse des substances agricoles.

El líquido se evapora a seco adicionándole poco antes de secarse algo de ácido sulfurico. Se lleva a 100° y adquirirá una coloración tan mas intensa cuanto mayor sea la cantidad de materias carbonisables.

Referente a la transformación del permanganato en dióxido de manganeso, citaré el caso de las aguas muy arcillosas, como la del Rio de La Plata, o aún las líquidos que provienen del lavaje de las arenas de los filtros, que llevados a ebullición con KMnO_4 , después de 10', decantados quedan ligeramente coloreados y sin embargo al efectuarse la titulación por retorno acusan todavía un exceso regular de reactivo

Materia orgánica en medio ácido y alcalino-Interpretación.

Ya se han tratado los procedimientos de determinación de la materia orgánica de las aguas por medio del permanganato de potasio en medio de distinta naturaleza, y se ha hecho una crítica de los modos operatorios empleados habiendo llegado a la conclusión de que la determinación por medio de un sólo ensayo, con soluciones perfectamente tituladas es el que racionalmente se impone para prescindir de las diversas causas accidentales que pueden modificar los resultados caprichosamente.

Todas las cantidades obtenidas en los cuadros que se expondrán corresponden a datos así obtenidos.

Pouchet G. y Bonjean después de numerosos análisis llegan a la conclusión que, si bien es cierto que no podría darsele valor absoluto el hecho de que una materia orgánica sea superior en medio alcalino

al en medio ácido es suficiente como para sospecharse con probabilidad de que es de origen animal. (1) Para llegar a esta conclusión estos autores efectuaron análisis sobre distintas sustancias de origen animal y vegetal. Encontraron, así, que el ácido tártrico, sacarosa, glicosa, dextrina, albúmina y caldo de carne, dan más en medio ácido que alcalino; mientras que la urea, orina, jugo de carne, agua de lavaje de tierras, dan más en solución alcalina.

F. Malmejac (2) comparando estas conclusiones con las de Tiemann y Prensse que dicen que el permanganato actúa más intensamente en medio ácido sobre las sustancias albuminoides complejas, contradictorias con las primeras, hace una serie de ensayos y demuestra la inexactitud de la aseveración de los primeros, pero siguiendo en sus trabajos sobre el punto llega a otras conclusiones: En frío-4 horas las materias orgánicas animales dan en medio alcalino más que en medio ácido. Las vegetales al contrario. 2. Las animales dan en medio alcalino y en caliente más que en

(1) Recueil des Travaux du Comité Consultatif d'Hygiène Publique de France. tomo 19-1889 y años siguientes (1889-pag. 639)

(2) L'eau dans l'alimentation

ácido y en frío; las vegetales, viceversa. Sin embargo este autor no dá a sus conclusiones ningún valor absoluto y él mismo encuentra sus excepciones.

Por indicaciones de los Drs. Rade y Benjola emprendí una serie de ensayos con sustancias de los dos orígenes a los efectos de dilucidar estos conceptos que se leen en obras de no lejana fecha. Si bien es cierto que no quiero negar absoluta exactitud a los ensayos realizados por estos autores dado que las condiciones en que han operado pueden haber sido distintas, concluí que ninguna de aquellas conclusiones puede tener valor en la práctica de la interpretación de los resultados analíticos.

Examinando los mismos cuadros de análisis de Fouchet y Benjean nos encontramos con que sustancias de franco origen animal no siguen la regla, que diremos del caso de las diluciones de orina que a Malmójas le dan en medio ácido mas que en medio alcalino? y que los ensayos que se expondrán comprueban. Aquellos mismos autores tienen el caso de la albúmina y el caló que contradicen la regla. De manera que aplicar a un agua estos conceptos no tienen ningún valor. En los cuadros de análisis del Comité se anotan numerosas aguas que son francamente malas y dan más en medio ácido y otras que se encuentran en mejores condiciones lo contrario. Por otra parte debe decirse que muchos centenares de aguas elementales de cuya contaminación no se habla efectuados por mí y por otros operadores, nos han dado, sin una excepción, oxidabilidades mayores en medio ácido que en alcalino. Los análisis de Calmette y los de Palet solo excepcionalmente acusen algún caso contrario.

Atribuyo que en algunos casos se obtengan esas diferencias a dos factores: 1º El método operatorio, de ensayos débiles. A este respecto dice E. Benjean (2) que Franké ha demostrado que operando por el procedimiento Levy en el que se toman cantidades proporcionales de agua, y reactivos se obtienen siempre cantidades mayores en medio ácido que

(1) L'opuration des eaux d'égoût

(2) Idem.

(3) Comité-1905, pag. 704 al pie

en alcalino, mientras que por el método que han expuesto se realizan ataques que permiten provocar algunas diferencias en la naturaleza de las materias orgánicas. Como no conozco ese trabajo de Frank no se a que se referirá en las causas, pero ya se ha tratado el asunto en el capítulo de los procedimientos. La segunda causa, sería accidental, y se refiere a la posibilidad de absorción de permanganato por la solución de bicarbonato utilizada. Esto sucede con algunos productos y por elle deben controlarse antes del uso.

La influencia de usar el sulfato ferroso o el ácido oxálico puede descartarse, según lo prueban algunos ensayos efectuados. Igualmente el empleo del sulfato ferroso o del ioduro de potasio con titulación consecutiva del iodo no conduciría a diferencias. En cambio la duración del enfriamiento de las muestras provenientes de la ebullición acusa variaciones como lo ha demostrado Levy (ver Ann. de Montsouris) pero es suficiente operar en iguales condiciones.

Los cuadros de análisis expresan los resultados en miligr. por litro.

Cuadro I

10' de ebullición	Agua N°1	N°2	N°3	N°4	N°5	N°6
Medio ácido						
H ₂ SO ₄	1,3	9,7	7,6	3,6	4,0	3,5
KOH	2,9	7,7	7,4	3,7	4,6	5,2
NaHCO ₃	2,0	7,2	4,4	2,8	3,5	3,1

4 horas en frío						
H ₂ SO ₄	0,7	1,3	1,1	1,4	1,45	1,6
KOH	1,6	5,0	3,8	2,2	2,8	2,6
NaHCO ₃	0,8	1,0	1,2	1,00.	1,0	1,4

1 hora en frío						
H ₂ SO ₄	0,7	0,8	0,8	1,4	1,4	1,1
KOH	1,4	3,0	2,4	1,6	1,8	1,6
NaHCO ₃	0,7	0,7	0,7	0,9	0,6	0,5

5' en frío						
H ₂ SO ₄	0,2	0,1	0,2	0,7	0,45	0,3
KOH	0,4	1,0	1,0	0,9	1,3	1,0
NaHCO ₃	0,8	0,1	0,2	0,6	0,15	0,2

Cuadro 11- Referencias.

- Agua N°1-Maceração de 2 días de carne de vaca.
 N°2- id duraznos, frescos
 N°3-Dilución de leche de vaca
 N°4-Maceração de estiércol de herbívoro
 N°5-Dilución de orina.
 N°6 - id otra orina

Cuadro 11-

	Agua N°1	N°2	N°3	N°4	N°5	N°6
10' Ebul.						
H ₂ SO ₄	3.9	2.6	7.9	4.3	5.4	5.4
KOH	6.5	7.5	7.5	5.3	6.9	5.8
NaHCO ₃	3.0	2.0	6.5	2.8	4.1	3.8
4 horas frío						
H ₂ SO ₄	1.5	1.4	3.3	1.3	2.4	1.9
KOH	3.0	2.6	4.4	3.0	3.8	3.1
NaHCO ₃	1.4	0.7	2.8	1.2	1.8	1.5
5' frío						
H ₂ SO ₄	0.6	0.5	1.3	0.5	0.9	0.5
KOH	1.1	0.7	2.0	1.1	1.5	1.2
NaHCO ₃	0.4	0.15	0.5	0.3	0.5	0.4

Referencias:

- Agua N°1 Dilución de cloracal
 N°2 otra
 N°3 Dilución de orina
 N°4 Maceración de yerbas
 N°5 Mezcla en partes iguales de las soluciones 3 y 4
 N°6 id 1/4 de la N°3 y 3/4 de la N°4

Cuadro 111

	Agua N°1	N°2	N°3	N°4	N°5
10' ebul.					
H ₂ SO ₄	3.9	5.6	5.0	5.2	4.3
KOH	4.5	6.0	5.2	5.7	4.9
NaHCO ₃	3.5	4.4	3.5	3.8	3.7
4 horas en frio					
H ₂ SO ₄	0.8	2.2	1.5	1.8	1.1
KOH	2.8	3.5	3.2	4.2	2.9
NaHCO ₃	0.7 1.7--	1.7	1.5	1.5	1.1
30' en frio					
H ₂ SO ₄	0,35	1.2	2.95	1.0	0.8
KOH	1.4	2.3	1.8	2.1	1.7
NaHCO ₃	0.2	0.95	0.4	0.8	0.6
5' en frio					
H ₂ SO ₄	0,25	0.9	0/6	0.9	0.4
KOH	0.7	1.2	1.0	1,0	0.95
NaHCO ₃	0,05	0,5	0,25	0.4	0.25

Referencias :

Agua N°1-Maceración de vegetal

N° 2- id deyección es

N°3-Mezcla de partes iguales de las soluciones 1 y 2

N°4-Mezcla de 1/4 de N°1 y 3/4 de N°2

N°5- id 3/4 1 y 1/4 2

Cuadro IV

	Solución de			
	ácido cítrico	ácido tártrico	ácido gálico	ácido tánico
10' eb.				
Acido	3.	4.3	6.6	6.
Potasa	2.5	1.9	5.	5.4
Bicar.	1.2	1.2	6.6	5.8
4 horas				
A,	2.8	3.9	6.2	-4.2
P,	0.8	0.5	3.9	3.6
B/	0.5	0.5	5.	4.2
1 hora				
A,	0,8 ?	3.9	5.9	4.4
P,	0,5	0,5	3.1	3,2
B,	0,2	0,2	4.5	3,5
5'				
A,	0,2	0,2	5.3	3.5
P,	0,3	0,3	2,3	2.8
B,	0,2	0	3,6	3,0

	Cuadro V			Albúmina de huevo	
	Sol. de urea	glucosa	ác.láctico	lactosa	
10'eb.					
A.	0,3	5.2	18.4(19.7)	-19.4-	4.4
P.	1.2	5.5	6.		5.1
B.	0.4	4,4	5,		3.
4 horas					
A.	0,3	0,1	11.		0,1
P,	0,3	3,4	3,1		2,3
B,	0,3	0,5	0,3		0,2
1 hora					
A,	0,3	0,1	6.		0,1
P,	0,6	2,9	2,4		2,3
B,	0,2	0,5	0,3		0,2
5'					
A.	0	0	0,1		0
P,	0,2	1.	0,4		0,4
B,	0	0	0,1		0

Cuadro VI

	1	2	3	4	5	6	7	8
10' eb.								
Acido	5.	5.	5.4	7.2	5.6	5.4	3.8	5.1
Potasa	5.5	4.9	5.2	3.7	5.5	6.3	3.8	5.
Bicar.	2.9	3.7	3.	1.8	3.1	5.2	2.6	2.9
4 horas								
Acido	2.4	3.	2.8	6.3	0.5	2.5	1.2	1.8
Potasa	2.7	3.3	3.1	1.8	3.	3.7	2.6	2.9
Bicar.	1.3 a	1.2	1.3	-	0.3	2.1	1.	1.1
1 hora								
Acido	2.	2.6	2.3	1.3	0.3	1.9	0.9	1.1
Potasa	2.2	2.1	2.1	1.2	2.3	3.	2.2	2.4
Bicar.	1.	1.2	1.3	0.4	0.3	1.4	0.6	0.8
5'								
Acido	1.3	2.3	1.7	0.4	0.2	1.6	0.7	0.55
Potasa	1.2	1.	1.4	0.4	1.	1.8	0.9	1.
Bicar.	0.8	0.9	0.9	0.4	0.15	1.	0.4	0.6

Referencias:

Agua N°1-Maceración de hojas de Helecho

N°2- id de flores diversas

N°3- id de hojas id

N°4 - id jugo de limón

N°5- id bananas

N°6- id de carne en estado de putrefacción.

N°7- id desecación id id id

N°8- id bananas id id id

Deducciones

Del examen de estos cuadros no podría deducirse ninguna conclusión de interés. De algunos ensayos parecería desprenderse que las materias de origen animal absorbiesen mayor cantidad de oxidante en 5', en relación a la que gastan a ebullición, que las de origen vegetal; pero que podríamos decir entonces de las soluciones de tanino, ácido gálico, y otras que siendo de carácter puramente vegetal, absorben en los 5' las 3/4 partes del permanga. respecto al de ebullición?

La patata es más energética que los otros dos medios empleados, sin embargo para el ácido cítrico y para el tártrico pasa lo contrario. El bicarbonato es en general más enérgico que el ácido¹, y a pesar de ello los ácidos gálico y tánico son atacados con igual fuerza, y la urea demostraría un débil poder reductor mayor.

De suerte que, aún cuando puede objetarse que en las aguas no nos encontraremos con los cuerpos citados, por extensión puede declararse que (los demás análisis por otra parte lo comprobarían) la determinación de la materia orgánica de las aguas en medio ácido y alcalino con fines de comparación no tiene ningún valor práctico.

Nota - Aguas residuales de tenería con una elevada cantidad de sustancias tanantes, dieron en medio ácido una cantidad sensiblemente mayor que en medio alcalino; comparando este con las características de esos ácidos se observará la anomalía

Algunas nuevas ideas respecto a la función que desempeñan las materias oxidables de las aguas están dirigidas en el sentido de que si bien ellas no intervienen en la mayoría de los casos como agentes de producción directa de anomalías en el organismo, indican un verdadero medio de cultivo apto al desarrollo de los microorganismos. En este caso aparte de que el medio sea de uno u otro origen y que por lo tanto será mediate e inmediatamente favorable a la vida inferior, resulta que de acuerdo a las justas palabras de Arnald(2) el carácter de la materia disuelta puede ser eminentemente

(1) Según Guichard-Malmejac, *Eten dans l'alimentation*, 158 - el bicarbonato ³ actuaría como el ácido por la descomposición en caliente. Pero en ciertos casos, se puede ver una acción específica.

(2) *Hygiene* - pag. 72

animal y no tener microbios por consecuencia de haber pasado a través de estratos cargados de materias animales y experimentar una filtración por otros más inferiores.

Vilge Karl(1) dice que la cantidad de materias orgánicas que puede contener un agua y el estado de putrefacción en que puede hallarse no tiene todo el interés que podría a priori deducirse puesto que las enfermedades no son precisamente producidas por los bacterias saprófitas sino por los patógenos que pueden contaminarla. Sin duda que tal afirmación categorica no deja de ser aventurada como puede resultar cualquiera que use de términos absolutos. Si bien es cierto que un agua intensamente impura como puede ser aquella que provenga de los desechos del hombre es desde el punto de vista bacteriológico patógena menos peligrosa que otra con una cantidad mucho inferior de materia orgánica pero con los agentes específicos de las enfermedades; no es menos cierto que aquella agua, a pesar de la acción mortal de las microbios de la putrefacción que matan a los demás, puede, variando las condiciones, llegar a ser de un peligro intenso.

El concepto que se tiene habitualmente de la materia oxidable no es más del todo erróneo y acusa de cualquier manera un estado anormal, con o sin "un estado, de aquella categoría, que puede llegar a ser". La naturaleza de la materia en cuestión escapa naturalmente a nuestros métodos analíticos(2) y no es de esperar que en tiempo cercano se pueda resolver este problema que en su esencia misma es de suma dificultad, al querer caracterizar pocas miligramos de una sustancia diluidos en 1 litro de agua.

Desde luego, encontramos el caso de materias orgánicas que pueden ser mal alimento para los microbios, e inofensivas en sí mismas, pero no hay dudas que en determinado momento ellas pueden ser atacadas, transformadas

(1) Tratado de Higiene y Bacteriología Sanitaria-1916-pag.187

(2) H. Causse-Compte Rendus, tome 130-1900/Investigación de la cistina en las aguas contaminadas mediante el cloruro de p. diazobenzosulfonato sódico. Este ensayo ha sido muy criticado y demostrado su inexactitud en muchos casos

asimilables y convertidas en ~~ácidos~~. Estos serían los casos de carácter mediato, en comparación a los inmediatos en que el ataque es directo. Las determinaciones de oxígeno disuelto antes y después de incubación dan, generalmente un buen informe a este respecto a la interpretación de tales fenómenos indicando la intensidad de la actividad microbiana.

En la naturaleza se combinan las influencias de las algas con la de los agentes sin pigmentos. Más, la máxima actividad de las primeras o de los segundos no corresponde a momentos concomitantes, siendo los medios de vida distintos, pero pueden ir paralelamente a marcha moderada.

Los microbios efectúan la verdadera desintegración de las sustancias produciendo cuerpos de más fácil oxidabilidad y dejando el campo a la actividad de los organismos con pigmentos. El oxígeno es un elemento necesario para la vida de los primeros y según Wolffhügel y Koenig (1) el hecho es notable en las cascadas donde la actividad aumenta; se tienen consecuentemente pseudo simbiosis provocadas por la provisión de oxígeno que seden las segundas.

La oxidabilidad de las aguas en 3' o en 5' puede tener su interés prescindiendo de que esa absorción sea debida a SH_2 o N_2O_3 , y es un hecho palpable que en las cloacales, descontando el oxígeno absorbido por estos cuerpos, ese dato es siempre elevado respecto a la oxidación en caliente. Entones, en aguas algo cargadas, puede tener su significado, aunque los cuadros de análisis ya estudiados le quiten un valor real. Y efectivamente, hemos visto a los taninos atacar al MnO_4K inmediatamente, pero se considera que es un hecho de regular generalidad que las sustancias provenientes de la descomposición de las más complejas de la actividad vital siempre que se encuentren en una posición separada de su equilibrio químico aún cuando su composición sea relativamente simple, se hallan en condiciones fáciles de transformación: que ella se realice en un sentido o en otro

(1) Arnauld-Hygiene

(2) No es menos cierto que una aereación intensa, se ha demostrado, escapa de matar muchos agentes patógenos, de suerte que, si bien es cierto la necesidad de oxígeno es un hecho sería necesario hacer la distinción de la intensidad de la aereación y de la naturaleza de los microbios.

(3) Las algas también tienen poder de ataque a la materia orgánica, y se ha investigado para muy diversas sustancias, pero el papel preponderante en este sentido, es el desempeñado por los agentes por excelencia de la desintegración de la molécula compleja.

J. p. p. p.
es de ~~este~~ orden, así la urea es muy poco atacable por el KMnO_4 pero su inestabilidad es conocida, por su fácil transformación en sal amoniacal, el escatol e indol (1) en cambio son oxidables en same grado, y con ellos una larga serie de sustancias. Entonces la teoría de Tiemann y Preuss de la mayor atacabilidad ^{Respecto al KMnO_4} cuanto mas simple la composición química del ~~humano~~ cuerpo no sería exacta y pecaría de exclusivista.

Como las compuestos provenientes del organismo se encuentran en su gran mayoría en estado transitorio, su disponibilidad a las transformaciones es manifiesta, sean ellas sensibles o no ^a los reactivos comunmente aplicados. No se negará que la oxidación, como medio de reconocerla, es gran utilidad, y que aveces puede ser interesante la rapidez de ese fenómeno con la determinación en 3' o 5' de la oxidabilidad.

Estos conceptos de mayor o menor rapidez en las transformaciones no son precisamente tan simples como parecen deducirse de una exposición sencilla. Peligot (2) en 1864 indicaba que se exageraba al atribuir a la oxidación de las materias provenientes de heces humanas una inmediata oxidación, atribuyéndoles cierta estabilidad. Todo es cuestión de circunstancias, pero las reacciones expresadas exigen desde luego condiciones de dilución, movimiento, oxigenación, etc., determinadas, llenadas las cuales aquellas se cumplen.

Para seguir estas marchas se dá importancia capital al estudio de los ciclos de algunos elementos en sus múltiples manifestaciones. El nitrógeno es de la mayor importancia significación y por la forma que va adquiriendo sucesivamente se deducen las características del medio en el cual está disuelto. Las cuatro manifestaciones de este son: Nitr. albuminico amoniacal, de nitritos y nitratos. Según que el camino seguido sea en el sentido indicado o en el inverse, el proceso es oxidante o reductor respectivamente. Así, el procedimiento de las incubaciones de las aguas y la obser

(1) Cavel-Rev. de Ch. pure et app. 1912 pag 73.

Hun realizado trabajos a este respecto, además, Hetper-Ann. Ch. Anal. 1911-235

(2) Com. Rend. t. 58-1864-729

vación de las variaciones resultantes de elementos para el conocimiento de la significación de la actividad microbiana. Por otra parte el estudio en el momento de extracción de la muestra de esas 4 formas del N inmediatamente indica el progreso de esas transformaciones. En los cuadros de análisis del Riachuelo que se exponen en otro capítulo se notan aguas cuyas cantidades de NH_3 , N_2O_3 , y N_2O_5 son sumamente variables y que tomadas aisladamente habrían conducido a resultados erróneos; la nitrificación experimenta, efectivamente, variantes de todo género en su actividad.

En algunas incubaciones de aguas a pesar de que el medio sea rico en oxígeno y que existan cantidades apreciables de amoníaco no se nota el apareamiento de los compuestos oxidados ni aún después de meses. En las aguas de mar la ausencia de nitrificación es un hecho demostrado por Parvis Macalister y Minnett (7º Congreso) en los primeros días y en general muy lenta, por la interferencia que las sales del agua efectúan con el nitro-bacter y otros. La destrucción de la materia nitrogenada orgánica es igualmente poco sensible, y la aparición de nitratos no se constata, llegando sólo a los nitritos. Pero la aparición aparentemente caprichosa de la denitrificación hace que los resultados sean aún más variables describiéndose amoníaco ^F curvas que representan la nulidad de la nitrificación en los primeros días, su apareamiento en un plazo variable y la destrucción parcial y hasta total, en ciertos casos, de los nitritos formados. Partiendo de aguas con nitratos la denitrificación progresa y las sales de las aguas no son capaces de atacar la actividad de los microorganismos de este género. Por estas razones se establece un equilibrio móvil variable con las complejas condiciones a que está sucesivamente sometida la muestra analizada.

La valoración de la intensidad de este fenómeno es un dato analítico que algunos autores norteamericanos llaman Oxígeno bioquímico exigido y está medido por la cantidad de nitratos que han sido transformados en un 10 días a 37º al estado de nitritos y a las otras formas del nitrógeno que llegan hasta el mismo elemento. Se adiciona a una muestra a analizar una cantidad de nitrato de potasio y poco azul de metileno que indicara, si se decolora, la necesidad de nueva adición de nitrato.

Esta técnica es la adoptada por H. Vatch, H. P. Evans y L. K. Jackson (1) y después de la incubación determinan los nitratos y nitritos multiplicando el N de los primeros por 2.86 ($H_2/O_2 = 2.86$) y el de los segundos por 1.71 (H_2/O_2) para obtener así esos datos en términos de oxígeno utilizable.

Sería una buena medida del poder reductor de un agua si no dependiese de un factor vital el que a su vez está relacionado no solo a la cantidad de sustancia o reductoras orgánicas sino también a la calidad de las mismas. Por estas razones no corresponde siempre a un agua más cargada en aquellas una reductibilidad bioquímica mayor. De cualquier manera no es óbice ello para que este dato tenga su interés en los estudios de fenómenos específicos como pueden ser los de la desnitrificación. Pueden seguirse, además, las distintas fases recogiendo los gases desprendidos puesto que es un hecho conocido que la reducción de los nitratos pasan por los nitritos y distintos óxidos del nitrógeno llega a este último, a veces sin escalas aparentes. La producción de amoníaco es general.

Los ensayos efectuados, por ser aislados, a pesar que han indicado la presencia de las características citadas, no podrían ser objeto de conclusiones ya que la variabilidad es enorme, en lo que respecta a la producción de los compuestos intermedios, y que el interés especial está en la determinación de los nitratos, nitritos y amoníaco, pero especialmente en los dos primeros.

Que la desnitrificación pueda llevarse a cabo en un medio estéril (2) es posible teóricamente y prácticamente de acuerdo a los ensayos del autor referido. El carácter de las mismas sustancias orgánicas hacen, más posible el fenómeno, pero por lo mismo que no es otra precisamente de aque-

(1) Sewage disposal in Kansas - Bull. of the University of Kansas (Traducción)

(2) Staff 3.-1931

llas en sentido genérico, no puede considerarse como un hecho general y es dependiente de la naturaleza de aquellas. Algunos ensayos de aguas estériles desprovistas de una cantidad de nitratos han dado resultado negativo en cuanto a denitrificación, más después de 30 días; y presentando una pequeña proporción de materia orgánica enalante alrededor de gr. 0,004-0,009, en 0 a ebullición.

Considerando que el fenómeno no podría tener generalmente general una intensidad tal que influyera en los procesos conocidos de órden vital, su interés queda limitado a la cuestión del posible origen del ácido nítrico por vía de reducción no bacteriana. Es, por otra parte admisible que la presencia de estas mismas cosas en el líquido analizado dentro de las condiciones experimentales en el capítulo de interpretación y que aún de sus características de denitrificantes, por su cantidad con el carácter de sospechosos.

El estudio del ciclo del azufre como medio de conocimiento de las reacciones que se pasan en el seno de las aguas impuras y del carácter de las mismas, ha sido propuesto por Couvel(1) y es de carácter análogo al del nitrógeno. Se puede seguir la marcha en un sentido o en otro según la naturaleza del medio, es decir de sulfuros a S de H₂S a S de distinto grado de oxidación hasta el de sulfatos. Como los medios analíticos aplicables en estos casos son menos prácticos e sensibles que los que poseemos para el nitrógeno, se hace difícil investigar cuantitativamente las distintas formas que se observarían en el sentido indicado o en el contrario cuando el medio se haga reductor. Por otra parte, a pesar de la naturaleza esencialmente distinta de los dos elementos el funcionamiento de sus ciclos es, sino paralelo del mismo sentido. En cuanto a paralelismo se entiende la facultad de desintegración y oxidación o reducción sinérgica de ambos.

El hecho es debido a que, aparte de la posibilidad de la re-

(1)Comp. An. 1913 t. 154-1099

conociendo los sulfatos a compuestos menos oxigenados y hasta H_2S , por via esteril exclusivamente debida a la materias organicas, los agentes vitales tienen medios de vida análogos a los correspondientes específicos del nitrógeno.

La Baggieten con su poder de reducción de los sulfatos a ácido sulfhídrico es citada por A. Huard y L. Olivier en 1882(1) y este carácter del organismo parece que es por primera vez conocido con suficientes detalles aunque Flanchet en 1877 ya la había estudiado con las variaciones de su actividad en presencia de cloroformo y ácido fólico, pero sin especificarla precisamente. Este mismo autor reconocía la posibilidad de que la única causa de producción de hidrógeno sulfurado en la naturaleza no sería esta; más, que sin llegar a una conclusión absoluta, sus ensayos le indicaban la imposibilidad de esa transformación con la sola presencia de materia orgánica no sulfurada.(2) Ma s tarde se ha llegado a saber (Winogradski) que la reducción la efectúan diversos microbes algunos específicos y otros vulgares como en el caso de la denitrificación⁴, y que la presencia de aquellas era debido a que el sulfhídrico producido les sirve de alimento. Análogamente en condiciones aerobicas, las oxidaciones sucesivas se llevan a cabo y el ciclo inverse puede producirse.

Así como en las transformaciones del N pueden estudiarse especialmente los ácidos nítricos, nítrico y el amoniaco, en este, la limitación se referiría a los sulfatos y sulfuros, pudiendo ampliarse con la de algún producto de oxidación intermedio (Bisulfitos).

El ciclo vital del nitrógeno es en grandes rasgos sencillo en su expresión y puede indicarse así:

Un círculo dividido en dos partes por una línea perpendicular. El vértice superior ocupado por la materia albuminosa muerta, la que mediante los microbes de la putrefacción de vida relativamente anaeróbica⁵, se trans-

(1) Comp. Rend. t. 95 -248 .

(2) Id -1265

(3) Id 84-1265

(4) El *Spirillum desulfuricans*-Bejerinck

(5) Los anaerobios-M. Jungkeny A. Distase-La putrefacción no es exactamente como decía Pasteur "La fermentación es la vida sin aire" pero es el hecho más sobresaliente.

~~forma en~~ ~~amoniaco~~ ~~y~~ ~~por~~ ~~extensión~~ ~~podemos~~ ~~decir~~, ~~en~~ ~~hidrógeno~~ ~~sulfurado~~

que ocupan la parte superior derecha del círculo. La inferior derecha corresponde a los productos de oxidación de estos llevada a cabo por los microorganismos de vida aeróbica. Detallando mas puede colocarse como intermediaria entre las albúminas y los productos de desintegración a los productos de primera simplificación de estas; las albuminas y potencias. En este caso los productos de oxidación ocupan el vértice inferior izquierdo del círculo. Pasando al ~~summito~~, parte inferior, comienza la actividad de la materia viva, con la célula vegetal primero que asimilará los últimos productos de oxidación, y la célula animal, luego, con la destrucción y asimilación del producto sintético formado por aquélla. Se vuelve entonces al punto de partida. (1) Venos que se dividen el trabajo los organismos superiores e inferiores y entre estos los de vida aeróbica y anaeróbica; entre aquellos los vegetales y animales.

Estas inmensas transformaciones se llevan a cabo mediante cantidades mínimas de sustancias que obrando a la manera de catalizadores o pseudo catalizadores, constituyen las diastasas o fermentos secretados por los microbes y que según las modernas teorías, iniciadas con Kilm con la ureasa, estudiada por Kiquel y la sinasa alcoholica de Buchner, con la base fundamental de la vida. Las manifestaciones superiores de esta se explican hoy día por esos mismos fenómenos.

Sedgwick(1869)(1)ha representado este mismo ciclo de la vida de una manera muy ingeniosa y parecida a la anterior:

Un círculo en iguales condiciones que el anterior, pero sus dos mitades son espirales que, en su abertura, van creciendo desde la parte inferior hasta la superior donde se encuentran, de manera que la apariencia exterior del conjunto es la de una corona delgada en su parte inferior y gruesa en la superior. El vértice inferior lo constituyen las sustancias simples CO_2 H_2O etc. las cuales bajo la influencia de los organismos vegetales que ocupan el semicírculo izquierdo, se desoxigenan y se complican en su constitución, correspondiente a la amplitud de la espiral. El vértice superior está formado por la sustancia viva de máxima complicación y bajo el aspecto alcohólico para descender luego por la otra espiral-derecha-a manifestaciones mas simples bajo la influencia de reacciones de oxidación, que lleva al primitivo N de albúmina al estado de N amoniacal, de nitritos y nitratos reiniciándose el ciclo.

A pesar de que el primeramente expuesto es mas compleja que este y dá una idea mas general, no podrá negarse la expresión gráfica sencilla y correcta del último.

Mediante los procedimientos análiticos de incubación se persigue analizar, precisamente, una parte del extenso desenvolvimiento de la materia bajo el influjo de la forma de energía que llamamos vida y tentar de descubrir el sentido y, si es posible, la intensidad con que se manifestarán los fenómenos. El método es de la mayor racionalidad y si no puede dársele valor absoluto es porque las circunstancias de laboratorios no son exactamente iguales a las de la naturaleza. El oxígeno perdido por incubación, la desaparición de nitritos o nitratos, o su disminución, etc. todo es expresar en términos comparables los fenómenos estudiados.

(1)Elements of water bacteriology-Prescott y Amory Winslow. New York 1915

Factores de influencia en cuanto a presencia o cantidad de ⁹⁰óxido disuelto;

Temperatura- Los coeficientes de disolución a las distintas temperaturas han sido determinados por Hansen y Winkler y ellos indican las sensibles variaciones que experimentan cuando varía la temperatura. Para el agua destilada es posible, con muy pequeños errores, conocer el coeficiente a una temperatura conociendo el de otra mediante la fórmula general $C_t = C_0 - a_1 t + a_2 t^2$, siendo C_t el coeficiente buscado, C_0 a 0° y a_1 a a_2 constantes a determinar. Para aguas distintamente salificadas las variaciones más completas e imperiria una deducción de este orden.

Este factor es de la mayor importancia especialmente trabajando con aguas de relativa purezas y en las cuales los ensayos deben ser precisos para acusar las más mínimas variaciones.

Estado de agitación- Refiriéndose a los movimientos anteriores a la extracción de las muestras y está ligado a la temperatura anterior y actual, a las materias oxidables que puede contener el agua y a otros factores secundarios.

Raramente se encuentran las aguas en la naturaleza en estado de saturación y este hecho es conocido desde Humboldt y Gay Lussac y más luego citado por K. Schmidt y Otto Pettersen(1). Generalmente se encuentran en estado de déficit y a veces de sobre saturación; El primero como consecuencia del pasaje del agua de una temperatura a otra inferior o por la intervención de materias oxidables (organizadas sin pigmentos sintéticos o muertas). El reposo absoluto o relativo son esenciales para la existencia de este desequilibrio o del que que sigue. La sobre saturación se produce por cambio de temperatura inverso o por la presencia de organismos con pigmentos sintéticos o aún por la intervención de reacciones químicas particulares por acción de la energía solar (producción de ozono, agua oxigenada, oxígeno nascente). Este último caso aplicado a las aguas subterráneas, es decir exceso de oxígeno, es debido a reacciones de orden químico y no biológicas ni físicas; tal es el caso citado por H. J. Lefort⁽²⁾

(1)-Berichte - 1889

(2)-J. Lefort - Traite de Chimie Hydrologique 1873.

de las aguas de fuente en Heubourg. Experimentalmente se observa este caso en aguas colocadas en frascos a medio llenar y perfectamente tapadas, como lo dice Seyler (2) y aumentando la temperatura hasta 10°; la variación en oxígeno es poco sensible.

Estos estados de desequilibrio se rompen mediante el movimiento y si es enérgico y continuado se estabiliza el sistema. Así:

Serie 1	Agua destilada sin agitar a/350 c.c.	36,6 c.c. hiposulfite n/100	
	id id agitada id	37,4	id aprox
	Agua corriente sin agitar id	37,2	id
	id id agitada id	36,5	id
Serie 2	Agua destilada 35° sin agitar	33,6	id
	id id enfriada a 15° sin agitar, dejada 15' en contacto del aire	34,6	id
	id id agitada	36,5	id
	Agua destilada a 35° agitada	31,6	id

Estas experiencias entre sacadas de una multitud demuestran la influencia de los cambios de temperaturas y movimiento en cuanto a la saturación que en la práctica solo casualmente puede encontrarse.

Presión barométrica.- De acuerdo a la ley de Henry es conocida la proporcionalidad entre esta y el oxígeno que puede ser disuelto. En casos especiales podrá ser necesario tener en cuenta este factor. En cuanto a la variación que puede sufrir la proporción de oxígeno en el aire tampoco es de despreciar cuando se trate de llevar un agua a saturación y nos hallamos en un ambiente cuya oxigenación no sea normal (combustiones artificiales o vitales, acción clorofiliana, etc..).

Energía solar - Interviene según los factores: El primero biológico, en su acción sobre organismos con los ya citados pigmentos. Merren (3), observó el fenómeno antes del 1841 analizando aguas a distintas horas del día, en presencia de

(1)-La influencia de organismos en las aguas subterráneas puede también existir, como pasa con el caso de la Boggiatea pero son casos raros igual estas diadas

(2)-Seyler - Bergehe R. 1893

(3)-Compte Rendus 1841 (Annales de Chimie de l'Académie de Bruxelles)

Annales de Chimie et de Physique - 1844, 3° serie Tome XII.

algas. Facilmente se constatan recogiendo los gases desprendidos, mediante dispositivos especiales o analizando los que están disueltos en aguas que contienen *Chlorococcaceas*, *Hormogonaceas* etc.. G.C. Whipple⁽¹⁾ y H.B. Baldwin⁽¹⁾ y antes de estos innumerables autores han notado la superproducción de oxígeno en aquellas condiciones; estos tratan el caso de las algas del género *Scenedesmus*, *Cyclotella*, *Moehria*, *Cryptomonas*, etc. Harbutin⁽²⁾ ha estudiado el fenómeno y sus variaciones en los filtros de arena, según las horas del día. En el caso contrario de desarrollo de otros seres pasa lo contrario como ya lo estudió Marchand⁽³⁾. La absorción del oxígeno disuelto por organismos animales es sumamente energética como se anotará más tarde.

El segundo factor, de orden químico se basa en la acción de los rayos ultravioleta que al pasar a través de las capas atmosféricas superiores son parcialmente absorbidos⁽⁴⁾, pero conservan aún fuerza suficiente para provocar la reacción: $2 H_2O \rightarrow H_2O_2 + H_2$ como lo ha demostrado Kernbaum en 1909⁽⁴⁾ obteniendo directamente el hidrógeno producido. A esta reacción y otras de orden semejante son debidos los fenómenos energéticos de oxidación que se notan a la luz solar en ausencia de otros factores.

Excepcionalmente R. Jacini y G. Perbessa⁽⁵⁾ han encontrado en aguas subterráneas agua oxigenada y osena en Bagneres (Monte Amata) las que llegan a tener hasta 0,157 cc. por mil de oseno y cuyo origen atribuyen a la acción de microfítes ferruginosas sobre el carbonato ferroso, o^a la auto-oxidación del mismo. El caso de Lefort⁽⁷⁾ de las aguas de Neubourg que desprenden oxígeno, sería análogo.

Estado de mineralización - La influencia de orden físico en lo que respecta a variación del coeficiente, es conocida. Puede haber acción química según el método que se emplee para hacer esta clase de valoraciones y según las

(1)-Bull. de l' Institut Pasteur 1907 Tomo 5 - pag. 146 - New York

(2)-Annales de l' Observatoire Municipal-Paris 1908

(3)-Comp. R. 1853 Tomo 37 - 719

(4)-Guarreschi 1911 - 1902

(5)-Journal de Phy. 10 - 1881 (Edgar Meyer, Cornu)

(6)-Bull. Soc. Ch. Fr. 1912 (Atta. R. Acad. Line. Tomo 21 - 1912)

(7)-Obras citadas 1873.

las sales que haya en disolución.

Las sales influyen diferentemente sobre el coeficiente de manera que las tablas hechas por G.C. y H.C. ⁽¹⁾ Vipple para calcular el oxígeno disuelto ~~según~~ de acuerdo a la cantidad de cloruros, sería sólo aproximado. Las materias en suspensión no tienen acción con coloidales o no; exceptuándose aquellas que pueden provocar fenómenos de orden físico-químico o químico. Por lo que respecta a las arcillas, sales de cal, etc. no hay variación. Las aguas de Río de la Plata disuelven igual cantidad de oxígeno a la misma temperatura antes y después de su filtración por bagía.

Las materias orgánicas disueltas intervienen como las minerales pero, la influencia química es sumamente sensible generalmente, y la física, poca influencia.

Origen del agua- Subterráneas-La falta de contacto de estos líquidos con el ambiente y el hecho de haber atravesado capas más o menos grandes de tierra son elementos suficientes para que la disminución de oxígeno sea elevada si no total. Gerardin (2) ha estudiado este asunto y llegó primeramente a conclusiones erróneas debido a deficiencias en la extracción de las muestras; más tarde procediendo al abrigo absoluto del aire mediante sifones que penetraban en el interior de la tubería de captación consiguió obtener muestras privadas de oxígeno (Pozos de Saint Denis y Senesse). Lefort hablaba un año antes de la cuestión (3). B. Lepsius (4) siguiendo a Finckner habla de la relación existente entre el oxígeno disuelto de las aguas subterráneas y la cantidad de hierro que son capaces de disolver. Existe un equilibrio que puede traducirse diciendo que este se disuelve tanto más cuanto el medio sea menos oxigenado. Recíprocamente son conocidas los sistemas de deferrización por una oxigenación intensa (Pfeiffer, Costen, Faabs, etc..) (5).

(1)-Standards meth. sewage (American Chemical Society 1911-Tomo 33)

(2)-Comp. R - 1874

(3)-Obra citada

(4)-Berichte 1888

(5)-Riata - Igiene per gli Ingegneri.-

Es muy posible que sean muy raras las aguas que tengan oxígeno disuelto, salvo que las capas atravesadas sean débiles o que los terrenos sean fisurados. Castelnaud (1) admitía el fenómeno de la disminución de oxígeno en aguas que atravesaban piedras porosas y Boussingault (2) y de Th. Schoesing-fils (3) en los estudios sobre nitrificación han demostrado la rápida desaparición del oxígeno de los suelos en las mismas capas superficiales. Otto Pettersen y E. Sonden ⁽⁴⁾ tratando de la disminución del oxígeno disuelto en los filtros de arena y de la influencia de la temperatura han llegado también a conclusiones interesantes.

Estos fenómenos son de gran generalidad.

Aguas profundas de mares, ríos, lagos etc..-La extracción de las muestras requiere aparatos especiales de manipulaciones generalmente engorrosas. Deben evitarse las mezclas con líquidos de las capas superiores y al abrigo del contacto del aire; son escasos los datos bibliográficos; En 1837 Darondeau (5) encontró en las aguas superficiales en el Golfo de Bengala 16 % de oxígeno, del total de los gases, y a 200 brazas de profundidad, 42 %. Pettersen y Sonden (6) hablan de las aguas profundas del Lago Malar (Suecia) y atribuyen el déficit de oxígeno a depósitos vegetales.

Puede fácilmente deducirse que los factores más diversos pueden hacer variar caprichosamente los datos obtenidos.

Aguas de lluvia-Poseen siempre una proporción inferior a que tendrían en estado de saturación, diferenciándose de las fuertes las débiles en que en estas la cantidad de oxígeno es menor que en aquellas.

(1)-Comp.R. 1849

(2)-Ann.ch.Phy., 3^a serie Tomo 37 - 1853

(3)-id id 6^a serie Tomo 23 - 1891

(4)-Berichte 1889

(5)-Lefert - obra citada

(6)-Berichte 1889

(7)-Gerardin- Comp.R. 1872.-

R

Según Richard (1) mientras las aguas del río contienen término medio 10,1 cc. por mil de oxígeno las de lluvia llegan a 7,4 cc. La presión barométrica, temperatura y estado eléctrico en la altura de condensación y las diversas alternativas que sufren estas plantas de caer conducen a resultados muy variados. Es posible que el estudio de los gases disueltos en las aguas meteoricas sea de aplicabilidad científica y práctica en agricultura relacionándose a los complejissimos fenómenos bacterianos que tienen lugar en los suelos.

Aguas de cañerías-Preseñalando de algunos casos particulares en que tienen lugar reacciones químicas especiales (2) o fenómenos de incubación (Para aguas de materias oxidables), las diferencias anotadas entre el oxígeno en ellas contenidas y el que poseerían a saturación son debidas a diferencias de temperaturas y al título inicial que poseían; la presión tiene únicamente influencia en los casos de almacenamiento de burbujas de aire.

(1)-L' eau dans l' industrie 1894

(2)-J.F. Boutet (Annales de Chimie et Physique 1886 Tome 7)

■■■■■ En encontrado absorción de anhídrido carbonico y oxígeno por las cañerías de plomo.-

Formas que propondria para obtener datos comparativos con el dato "Oxígeno disuelto" y su relación con el estado de un agua.

Teniendo en cuenta la variabilidad de este dato en lo que respecta a las múltiples influencias a que está expuesto se comprenderán las pocas consecuencias que generalmente han deducido los autores.

Mr. Albert Lévy decía en el año 1894: "La teneur en oxygène d'une eau peut dépendre, il faut le dire, d'un certain nombre de circonstances extérieures variables: température, pression, éclaircissement du ciel, etc. Pour que nos comparaisons eussent toute leur utilité il faudrait que les eaux fussent toutes placées dans les mêmes conditions." (1)

La clarificación de este ilustre químico no puede contradecirse. Años antes H. Peligot (2) reconocía al oxígeno disuelto un valor muy escaso dándole colocándole al anhídrido carbonico en primer lugar; Habinet (3) compartía la misma opinión, y König y Mübchler⁽⁴⁾ haciendo un estudio crítico sobre los métodos de análisis de aguas, resultados obtenidos y aplicaciones llegan a la conclusión de que este dato no está ligado a la contaminación de un agua por una relación más o menos constante; Efectivamente, para aguas impuras obtenían datos no muy alejados de los que correspondían a aguas puras.

Levy a estado bien en lo cierto al proponer su famoso coeficiente de alterabilidad, pero aún así las discrepancias que se encuentran son precisamente consecuencia de las distintas condiciones iniciales en que se encuentran las muestras. Para salvar estos inconvenientes la técnica que se impone es, precisamente colocarse en igualdad de condiciones persistentes de las únicas diferencias deducidas del estado intrínseco de las aguas

(1) Annuaire de l'Observatoire Municipal de Montecuria-1894-pag. 210

(2) Annales Ch. Et. Ph. Tome 44-año 1855

(3) 14 14 14 Tome 58 año 1863 - 3ª serie

(4) Berichte 1877.-

Considere que con referencia a la utilidad de estos datos pueden presentarse dos casos; El primero, en que interese el título actual en oxígeno disuelto de un agua y el segundo en que apremie el conocimiento del estado de impurificación de esa misma. Este último es el de mayor generalidad en las vistas higiénicas y para ese caso las proporciones siguientes se exponen; Primero, es necesario poder prescindir de las influencias de temperaturas y estado de agitación y segundo efectuar las comparaciones en iguales condiciones.

Las muestras a analizar se llevarán a una temperatura constante, que podemos admitir sea la de 17° - 18° adoptada por la Real Comisión Inglesa. Esta operación debe realizarse con rapidez exacta y evitando en el caso de tener que elevar la temperatura primitiva del agua, los sobrecalentamientos. Inmediatamente las muestras serán agitadas con energía de jara de que se eliminan en absoluto las burbujas de aire; después de lo cual evitando cualquier agitación se llenarán dos frascos uno de los cuales servirá para la determinación inmediata del oxígeno disuelto y el otro cerrado cuidadosamente se sumergirá en un baño de agua colocado en la cámara a temperatura constante. Quedan evitadas así las influencias más generales que se han enumeradas.

Trabajando con aguas cuyas impurezas son tales que influyen sobre el procedimiento analítico, o aún cuando la determinación en el lugar de extracción es imposible se puede proceder como en el caso anterior pero en lugar de efectuar el análisis en el día se efectúan las dos investigaciones después de la incubación (cinco días por ejemplo); una sobre el frasco evitando toda influencia del ambiente y la otra sobre el líquido proveniente de la agitación fuerte del segundo recipiente, dejándose eliminar las burbujas de aire antes de efectuar el análisis. Así las condiciones de operación especialmente en lo que se refiere a la influencia de las impurezas son idénticas y por lo tanto los errores quedan neutralizados.

En los estudios de series de aguas procediendo sin estas precauciones se encuentran a cada paso anomalías en que a cantidades distintas de oxígeno inicial o perdido por incubación corresponden otros datos iguales

de manera que se dificulta la interpretación. En cambio procediendo con estos requisitos se observa una mayor concordancia.

En las circunstancias especiales en que se quiera conocer el valor de la cantidad de oxígeno disuelto en el momento preciso de la extracción, debe procurarse impedir hasta la menor influencia del aire exterior. Las aguas subterráneas por ejemplo y las laparas, en estado de reposo, generalmente no contienen oxígeno por el simple hecho de tomar las muestras defectosamente se dará un dato falso.-

Los dos casos límites son, el de trabajar con aguas cuya absorción de oxígeno sea muy débil y el de las aguas sumamente pútridas o cargadas.

En el primero se impone una suma de cuidados y en ciertas oportunidades se encuentra después de incubación un dato ligeramente mayor que antes, aún cuando debido a defectos de operación, ^y dar la cantidad exigida, que puede ser mala, que absorben algunas aguas.

Respecto al segundo, reinponen diluciones sucesivas como será tratado más adelante, y se ^{de}bería tener en cuenta que considerar las proposiciones ya enumeradas para que el valor de los datos no sufran alteración.

En cuanto a la velocidad del desaparecimiento del oxígeno no es un factor de importancia y debe tomarse como punto de referencia un plazo fijo que generalmente es el de 5 días. Los datos se interpretan como que en ese tiempo ha tenido oportunidad de desarrollarse la actividad microbiana y que representa una medida aproximada de ella. Algunas veces se llega hasta los 10 días, pero excepcionalmente, más el factor tiempo interviene en el sentido de quitar oportunidad a los resultados.

Se transcriben algunos ensayos que he realizado partiendo de esta norma. Se puede notar que mientras la variación del gas disuelto se toma muy sensible en ciertos casos la variación de la materia orgánica no lo es.

La nitrificación no se llevó a cabo.

Substrato incubaciones-

	Oxígeno dis. en el día	Ox. dis. a los 2 días	Ox. dis. a 5 días	Ox. dis. 8 días	Ox. 15 días
Solución de agua impura 5%	7.5	7.4	7.22	7.10	7.-
Solución al 10%	7.54	5.9	5.55	5.4	4.9
Id 20%	7.5	6.7	4.8	4.5	3.9

Solución de otra agua al 5%	7.55	7.10	6.95	6.7	6.3
Id 10%	7.52	5.6	5.5	5.0	4.8
Id 20%	7.22	6.2	4.32	4.02	3.9

Las disoluciones se efectuaron con agua destilada cuyo título en oxígeno era de 7.71.

Los demás datos correspondientes a esas muestras son:

	Materia orgánica: En el día	2 días desp.	5 días desp.	8 días desp.	15 días
Agua 5%	0.8	0.5	0.5	0.4	0.4
10%	1.2	1.0	0.8	0.8	0.6
20%	1.5	1.2	1.0	1.0	1/1

De la segunda agua					
Agua 5%	0.5	0.4	0.3	0.3	0.3
10%	0.9	0.7	0.6	0.6	0.5
20%	1.3	1.0	0.9	0.9	0.9

Los nitritos no aparecieron ni al día 15, los nitratos igualmente. La cantidad de amoníaco no varió considerablemente en sus mismas fases, eran de 0,0002, 0,0002, y 0,0002 para las primeras diluciones, respectivamente y de 0,00015, 0,00025 y 0,0002 para las segundas.

Cuadro de analisis

Agua de distintas partes del Riachuelo-

	N°1	N°2	N°3	N°4
Alcalinidad (en H ₂ SO ₄)	0,0294	0,02185	0,0292	0,0499
Cloro	0,01775	0,02130	0,01953	0,0426
Materia orgánica(en O)	0,0049	0,00590	0,0064	0,0083
Amoniaco	0,0001	0,00015	0,00015	0,0002
Nitritos(H ₂ O ₃)	0,00005	0,00010	0,00010	0,00015
Nitratos(H ₂ O ₅)	V	V	V	0,00125
Oxígeno disuelto	0,0084	0,00810	0,00780	0,00780
Oxígeno disuelto después de 5 días de incubación.	0,00795	0,00820	0,00695	0,00570

Analisis micrográfico-N°1-Algunas algas: Diatomáceas(*Nitzschia sigmoidea*-W.S desmidiáceas(*Clesterium*, *Staurastrum*), conferváceas(*Conferva affinis* -Kfts) raras ciliados y regular cantidad de detritus .

N°2-Algunas algas: Diatomáceas(*Gybellia gastroidea*-Kfts, *Navicula*, *Cyclotella*), chroococáceas(*Chroococcus*), escasa fibras vegetales y regular cantidad de detritus. Algunos ciliados.

N°3 -Regular cantidad de algas: Proteococáceas(*Raphidium falcatum*-Corda, etc.), hydrodictyáceas(*Secrodosmas*), algunos ciliados y diatomáceas. Regular cantidad de detritus.

N°4-Algunas algas: Diatomáceas(*Synedra Ulna* -Ehr., *Orthosira orichalcea*-W y otras), hormogonáceas(*Oscillatoria*), hydrodictyáceas (*Secrodosmas*); pocos proteocarios amebiformes(*Peloniya palustris*-P, *Amoeba proteus*), algunos ciliados y regular cantidad de detritus diversos.

Sin darles un significado absoluto, la presencia de los proteocarios amebiformes es en general indicio de agua con probable contaminación.

Nota- Estos analisis micrograficos han sido efectuados de acuerdo a la morfología de los microorganismos y se ha llegado a la especie cuando a este respecto no había dudas. En los demás casos se limitó al genero. Para la clasificación se consultó: J. Comere-Les algues d'eau douce y Les desmidiées de France. Además: H. B. Ward y G. Ch. Whipple-Fresh water Biology

Cuadro de análisis de aguas

	N°1	N°2	N°3	N°4	N°5
Oxígeno absorbido a ebullición .	0,0270	0,0290	0,0121	0,0092	0,0080
Alcalinidad en H_2SO_4	0,3577	0,2548	0,1029	0,0490	0,03675
Cloruros en Cl	0,2272	0,2130	0,0780	0,0319	0,01775
Nitritos H_2O_3	0,0006	0	0	0,0010	V
Nitratos H_2O_5	0,00125	vest.	vest.	vest.	vest.
Amoníaco NH_3	0,0020	0,0100	0,0030	0,0001	vest.
Oxígeno disuelto en el día	0,0025	0,0015	0,0020	0,0055	0,00717
Oxígeno disuelto después de 5 días de incubación a 17-18°	0	0	0	0	0,00414

Análisis micrografico

N°1: -Numerosas algas: Rhabdium falcatum - Corda, Characium tenue ³ Herm. , hormogonaceas (Oscillatoria tenuis-Ag., Mastoc coeruleum-Lyngb), chroococcaceas aisladas y asociadas (Coelosphaerium Kutzingianum-Näg., Chroococcus coherens-Näg) hydrodictyaceas (Scenedesmus Acutus-Bréb), desmidiaceas (Closterium incurvum-Bréb) y diatomeas; algunos monoflagelados y vermes (Planaria); regular cantidad de ciliados (holotricos y heterotricos) y microorganismos y gran cantidad de detritus minerales y orgánicos.

N°2: -Regular cantidad de algas: Desmidiaceas (Closterium linea-Perty, Staurastrum diatomeas, Chroococcaceas libres y asociadas (Coelosphaerium Kutzingianum-Näg., Chroococcus coherens-Näg.), protococcaceas (Rhabdium falcatum-Corda, Chlorella vulgaris-Beyerinck) hormogonaceas (Oscillatoria tenuis-Ag), hydrodictyaceas (Scenedesmus quadricaula-Bréb, Scenedesmus acutus-Bréb); escasos Zoofitos anebiformes y vermes (Planaria torva-Schmidt); algunos microorganismos y ciliados y gran cantidad de detritus minerales y orgánicos.

N°3: -Regular cantidad de algas: Chroococcaceas (Chroococcus coherens-Näg), protococcaceas (Chlorella vulgaris-Beyerinck, Characium tenue-Asterum), Hormogonaceas (Oscillatoria tenuis-Ag) desmidiaceas (Closterium acerosum-Ehremb) hydrodictyaceas (Scenedesmus quadricaula-Ehremb.) y diatomeas; algunos ciliados y microorganismos y numerosos detritus minerales y orgánicos.-

N°4-Algunas algas: Desmidiaceas filamentosas (*Hyalotheca*) y diatomáceas; escasos microorganismos y ciliados y regular cantidad de detritus minerales y orgánicos.

N°5-Escasas algas: Diatomáceas (*Nitzschia sigmoidea*-W.Sm) y desmidiáceas (*Closterium*); raras ciliados y fibras vegetales y regular cantidad de detritus minerales y orgánicos.

Estas aguas son de distintos lugares del Riachuelo y son ejemplos de las condiciones de variabilidad con que se presentan.

Respecto al oxígeno disuelto aplicado a la última agua vemos que mientras la cantidad de amoníaco es no dosable y la de nitritos igualmente la pérdida de aquél es sensible y no da lugar a dudas sobre la contaminación.

En cuanto al análisis micrográfico, es significativo en lo que respecta a presencia de algunas especies. Por más que no pueden considerarse a cada una con un significado especial puede deducirse que los géneros *Hormogonaceae*, *Hydrodictyaceae*, *Raphidium* y otras son amantes de los lugares cargados de materias orgánicas. Respecto a los ciliados, si bien es cierto que en verano sería difícil no encontrarlos en las aguas del río de la mejor clase, siempre que se hallen en regular cantidad son indicio de contaminación.

Los géneros *Diatomaceae*, *Desmidiaceae*, y otros son de una vulgaridad tal que su presencia no tendría un significado especial.

Cuadro de análisis de aguas-

	N°1	N°2	N°3	N°4
Oxígeno absorbido a ebullición				
	0,0084	0,0081	0,0080	0,0075
Alcalinidad en H ₂ SO ₄	0,0441	0,0441	0,0441	0,0441
Cloruros en Cl	0,03195	0,0284	0,0284	0,02663
Nitritos en N ₂ O ₃	0,0002	De cont.	0,00005	0,00005
Nitratos en N ₂ O ₅	V	V	V	V
Amoniacos	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Oxígeno disuelto, el día	0,0064	0,0065	0,0058	0,0070
Id 5 días de incubación 17°-18)°	0,0006	0,0025	0,0016	0,00435

Analisis micrográficos

N°1-Regular cantidad de algas: Diatomaceas (*Encyonema targianum*-Grun, *Navicula oblonga*-Rab, *Navicula rhyncocephala*-Kütz, *Cocconeis Placentala*-Ehrenb); desmidiaceas (*Cosmarium Botrytis*-Menegh, *Arthrodesmus Incus*-Hass, *Closterium lin Perty*, etc), hydrodictyaceas (*Scenedesmus quadricaula*-Breb., *Scenedesmus antennatus* Breb.), hormogonaceas (*Oscillatoria*) y otras, escasos ciliados y regular cantidad de detritus.

N°2-Algunas algas: Diatomaceas (*Cyclotella Kutzingiana*-Chauvin, *Melosira* var Ag, *Fragillaria mutabilis*-Grun) desmidiaceas (*Staurastrum*, *Hyalotheca*), raros microorganismos, fibras vegetales (de algodón) y ciliados; regular cantidad de detritus minerales y orgánicos.

N°3-Algunas algas: Diatomaceas (*Denticula*, *Melosira*) hydrodictyaceas (*Scenedesmus quadricaula*-Breb y otras) hormogonaceas (*Nostoc*); regular cantidad de ciliados, pocas fibras vegetales y numerosos detritus.

N°4-Escasas algas: Desmidiaceas, diatomaceas pocas chroococaceas; muy raros ciliados y regular cantidad de detritus.

Aguas de otro punto del Riachuelo.

El agua N°3 que podría considerarse por los datos vulgares como no contaminada, es acusada como tal por la pérdida de oxígeno y por la presencia de ciliados

De estos ensayos se deduce el valor que tiene el oxígeno disuelto en la interpretación de los análisis, En gran número de aguas algunas de las cuales se exponen en otros cuadros (Aguas del Riachuelo) se observa que este dato tiene un significado complementario de primer orden. Todo consiste en colocarse en condiciones de comparabilidad tales que puedan encontrarse resultados en lo posible de acuerdo a la verdadera naturaleza de las cosas

Guiándose por la materia orgánica no habríamos llegado a ninguna consecuencia de valor y el amoníaco, por otra parte, en una dosis que especialmente en las primeras diluciones no habría podido considerarse elevado. La variación de la primera con la incubación no es realmente sensible y hasta se notan anomalías. Efectivamente, la oxidación de la materia orgánica operando una transformación de poca intensidad, en este caso, no puede íntegramente repercutir sobre el MnO₄K.

El nitrógeno albuminoideo de Chapman, Winkler y Smith es también un elemento bueno para el análisis sin embargo en ciertas diluciones de aguas impuras llegaría a los límites indicados como de agua buena, mientras que el oxígeno perdido por incubación sería más elevado.

Dilución de agua -5%	Oxígeno perdido en 5 días -17° - 0,0007
	Nitrógeno albuminoideo 0,00004

Es evidente que el valor que puede darse, como norma, de la pérdida de oxígeno por incubación es variable con las distintas clases de aguas que se presenten y con los fines que se persigan.

Un agua del tipo de la de consumo se pierde sino pocas décimas de miligramo 0.2-0.3. De manera que una pérdida mayor si bien no puede inducir conclusiones decisivas puede indicar algunas anomalías.

Tratándose de los problemas de desagüe de líquidos de deshecho a corrientes naturales el asunto se presenta con mayor sencillez, puesto que ya los límites son mayores, y dependen del caudal de la corriente, de la calidad de esos elementos y de otros factores. El fin que se persigue es no causar "injury" como dicen los ingleses y la aplicación del oxígeno absorbido por el agua a las deducciones es de importancia capital. W. B. Adney en el 7° Congreso de Londres manifiesta categóricamente que existen aguas capaces de to-

mar poco oxígeno al medio y sin embargo acusar una cantidad elevada de materias orgánicas; sería este el caso contrario de los examinados recientemente pero aún así el autor en cuestión cita precisamente este hecho para hacer notar que siendo lo que interesa la absorción de este gas al ambiente la presencia de materias oxidables al permanganato y difícilmente atacables por el oxígeno disuelto no tiene sino un significado favorable a la mezcla de esos líquidos.

La putrescibilidad es otro factor que interesa en algunos casos. Se la determina como la hacen Post y Neumann simplemente efectuando una observación organoléptica sobre una muestra conservada en un frasco o sino por medio del azul de metileno. Se aprovecha la propiedad que posee este de decolorarse en un medio reductor. Algunos autores han hecho tablas especiales de las cuales se deduce la llamada por ellos "estabilidad relativa" dependiendo del tiempo que emplea una muestra en decolorarse. El dato así obtenido es de utilidad pero en muchos casos lo he encontrado falso en el sentido de que no solo no indica el momento de desaparacimiento del oxígeno mas o menos aproximadamente sino que puede pasar un número de días sin que lo acuse. La presencia de alerfermo en las muestras sin evitar-aunque retardando-la absorción del oxígeno, no permite la decoloración sino a veces de pués de meses; la del bicloruro de mercurio ha impedido de acuerdo a algunos ensayos la decoloración hasta después de 2 meses siendo que con un ensayo paralelo se demostraba la pérdida del gas ~~en~~ a las 6 horas. En este caso se produce la combinación del H₂S con mercurio y esto unido a una disminución de los fenómenos internos, de reducción.

El azul de metileno es en realidad decolorado rápidamente por el H₂S y menos por otras sustancias que tendrán tal vez poder de reducción especial sobre este. El carácter arbitrario de los resultados le quita una aplicación general.

	Se decolora (Adicionada con azul de metileno)	Pierde el Oxig. Ensayo con el método Winkler.
Muestra N°1-Para	3 horas	30'
N°2- id	10 id	2 horas
N°3 -con cloroformo	10 días	18 horas
N°4- id	8 5 días	3 días
N° 5-con HgCl ₂	Desp. de 60 días aún no se coloró	10 horas
N°6- id	Desp. de 30 días no dec.	24 id

De esta forma serían muchos los ensayos realizados y que podrían citarse. La aplicación del azul en aguas cloroformadas, como sucede con aquellas que se le añade por la conservación es completamente inexacta.

Lo que es conveniente hacer cuando se trate de querer determinar el tiempo que demora un agua en perder su oxígeno es preparar una serie de frascos de 50 a 100 c.c. y proceder a la formación del precipitado manganeso cada cierto tiempo, observando su color. Es el método seguido en las comparaciones anteriores y a pesar que tampoco se podríamos darle un valor absoluto es el mas aproximado. La decoloración del precipitado no es bien visible en las aguas muy cargadas pero en las medianamente fuertes no hay dificultad. En cuanto a la elección de los intervalos de tiempo para efectuar los ensayos depende de las aguas y mucho sirve la experiencia personal. Con todo, el empleo del azul para el ensayo de putrescibilidad será de utilidad en ciertos casos en que interesen datos comparativos especialmente para aguas de un mismo origen.

El procedimiento mas racional para determinar el poder reductor de las aguas impuras es sin duda aquél que efectúa diluciones determinando la pérdida de oxígeno disuelto después de un plazo que generalmente es de 5 días a un a temperatura que puede ser la de 17° o 37°. Para estos casos es conveniente llevar los ensayos de dilución y los de pérdida total del oxígeno del agua bruta al mismo tiempo.

Agua bruta ,decolorase al azul de metileno- 5 horas
 id pierde su oxígeno disuelto 11/2 "

Dilución al 20%		Agua I	Dilución al 50%		
Pérdida de Oxígeno dis.			Pérdida de Oxígeno dis.		
17°	37°		17°	37°	
1,95	2.08		3,3	4.6	2 días
3,3	3,8		4.6	5.3	(desaparece 5 días
4,84	6.08		5.3	-	10 días
Agua bruta pierde su oxígeno Id se decolora al azul Agua II			1 día	Efluente de cámara séptica	
			1 1/2 días		

Dil. al 20%			Dil. al 50%		
Pér. ox. dis			Pér. ox. dis.		
17°	37°		17°	37°	
1.1	1,8		2.1	3.34	2 d.
1,95	3,34		2,9	4,04	5 d.
3,8	4,35		3,89	5.10	10 d.
Agua bruta pierde su oxig. Se decolora			3, 5 días	Efluente de lechos oxidantes	
			5 días		
Agua III					

Dil. al 20%			Dil. al 50%		
Pér. ox. dis.			Pér. ox. dis.		
17°	37°		17°	37°	
0,64	1.2		1.1	1,74	2 d.
2.10	2.8		2.31	3.53	5 d.
2.73	3.10		3,38	3,98	10 d.

Líquidos alcalales correspondientes a ensayos anteriores-

Color		.pard.	clar.	.pard.	clar.	.amarillo	ent
Olor		pútrido		pútrido		pose	perceq
Aspecto		turbio		turbio		limpio	
Sedimento		abundante		regular		my	escaso
Reacción		alcalina		alcalina		alcalina	
Mat. en suspensión	{	Orgánicas	124	82		8	
	{	Minerales	96	88		10	
Residuo	{	a 105 C	732	788		472	
	{	al rojo	552	668		428	
Mat. orgánica en O.	{	sol. ácida	57	51		22.5	
	{	sol. alcalina	48	42.5		18.5	
Origeno absorbido	{	en 3 m. (a)	24	18.5		8.5	
	{	en 3 m. (d)	20	16.5		7.5	
		en 4 h.	36.5	27		14.	
amoníaco libre y salino			51	68		50.6	
		amoniacal	42	56		25.2	
Nitrógeno		orgánico total	26.1	20.5		11.3	
		orgánico disuelto	18.5	12.5		8.8	
		orgánico en suspens.	7.8	7.8		2.5	
Nitratos en H_2O_5			0	0		10	
Nitritos en H_2O_3			0	0		6	
Cloruros en Cl			113.6	127.8		127.8	
Hidrógeno sulfurado			11.6	1.4		0	
Alcalinidad en H_2SO_4			411.6	450.8		294.8	

la determinación del oxígeno absorbido al permanganato de potasio antes y después de la incubación si bien es cierto que en el caso de las aguas impuras es mayor después que antes, no es precisamente un medio de sensibilidad, y aunado la concordancia no existe.

Respecto a la temperatura conveniente para efectuar estos ensayos no puede haber indicación absoluta. Creo que estudiando el problema del agua de estos líquidos a las corrientes de agua convendrá tener en cuenta la estación del año en que se encuentre, pues según se deduce de muchos análisis no existe proporcionalidad aunque naturalmente siempre es mayor a 37°. Considerando, así, la temperatura del ambiente se acerca más a las condiciones en que los líquidos se encontrarán en la práctica.

Ha sido ya citado el aparato propuesto al 7° Congreso para determinar el oxígeno absorbido por un agua bruta. En ese lugar se han expuesto las razones por las cuales no ha adquirido aún aplicación general.

A estar a los datos que posee A. Lévy ha sido el primero que ha comprendido la importancia que podía tener la determinación de la pérdida de oxígeno por incubación. Su coeficiente de alterabilidad era el cociente entre la pérdida de aquél y la cantidad primitiva. Incubaba 48 horas a 33°. Hoy día la variación consiste en aumentar el plazo a 5 días y una temperatura de 17°. Sin perjuicio que variando las circunstancias el periodo sea aumentado y la temperatura también.

Para la interpretación de estos datos como para la de todos referentes a aguas no se admiten cifras límites. Es evidente que una presencia de elevada materia orgánica, nitritos o amoníaco o pérdida de oxígeno son suficientes para indicarnos una procedencia mala, pero el significado de la frase se refiere a los casos en que se está próximo a la línea divisoria. El estudio comparativo de las muestras relacionadas a las analizadas en otros periodos resuelve en muchas oportunidades las dudas presentadas.

La presencia de amoníaco y sus productos de oxidación

La presencia de amoníaco en las aguas es generalmente considerado sospechoso porque su origen proviene generalmente de la desintegración de la sustancia albuminosa, sin embargo en ciertos casos de aguas subterráneas la presencia de este cuerpo no podría atribuirse a una causa inmediata de este índole. Parmentier(1) ha encontrado en aguas de origen bituminoso hasta 45,4 miligramos de este cuerpo por litro, en otros casos se han encontrado cantidades relativamente elevadas por escape de esos líquidos a través de terrenos en los que en otras épocas se han desarrollado fermentaciones pero que hoy día se encuentran en condiciones completamente estériles. En otros casos, aunque hipotéticos, se admite que por reacciones especiales los nitratos pueden ser reducidos hasta el estado de nitrato amoníaco.

En los casos de aguas superficiales como las acciones son oxidantes la presencia de cantidades de amoníaco superiores a la ya admitidas debe siempre considerarse como significativo y colocar en situación de duda a la muestra. Para las profundas queda la duda de posibles reacciones de orden mineral y en estos casos existe siempre esta posibilidad. Aunque no sea un hecho vulgar y que la sustancia amoniacal tenga un origen efectivamente de naturaleza orgánica corresponde la comparación con los otros datos del análisis.

Los nitritos como producto de oxidación del amoníaco tienen también un significado especial y la sensibilidad de los reactivos con que cuenta la química analítica son un precioso aliado en esta oportunidad.

Sería erróneo, por otra parte querer atribuirles valores absolutos y se encuentran a veces de cuya probabilidad no puede dudarse y sin embargo poseen nitritos a pesar de que los datos bacteriológicos y químicos³ sean normal^{es}

(1) Compte Rend. 181-644

(2) Bull. t. 8-1910 -581 (seif. mag. ch. 1910-107) Weil refiere a Klut sobre la posibilidad de reducción de NH_4NO_3 por acción de I_2O_5 y CO_2

(3) Dres. Bado y Bernabé-Annales Soc. Química Argentina-1916-251

Si más de los argumentos de los Drs. Bado y Bernaola respecto a las múltiples clases de microbios banales capaces de reducir los nitratos y los de la posible desnitrificación en ausencia de todo ser viviente (Dr. Bado) consideramos que bajo la influencia de los rayos ultravioletas el amoníaco se transforma parcialmente en H_2O_2 (1) deberemos interpretar la presencia de estos con suma cautela. No hay dudas que tendrán que considerarse dos factores: tener en consideración la presencia y cantidad de nitratos y amoníaco y luego no olvidar que los fenómenos debidos a los rayos ultravioleta son prácticamente de escasa importancia pues las longitudes de onda de mayor actividad son absorbidas por las regiones superiores de la atmosfera y en consecuencia admitiendo la posibilidad de que puedan llegar a producirse estos hechos nunca adquirirían importante incremento.

En las aguas subterráneas deben completarse los informes analíticos porque es aún más posible el origen de los nitritos por reducción mineral u orgánica, sin fermentación.

Los nitratos producidos, de oxidación de los nitritos, tendrían menos significado más aparte de que indican una contaminación pasada, cuando no se van acompañados de los otros, pueden tener un origen eminentemente mineral. En las aguas superficiales la presencia de ellos sería de mayor importancia por cuanto el carácter citado para las subterráneas es mucho menos probable.

Estos compuestos, últimos en la serie de las oxidaciones, son los que requieren en mayor grado el conocimiento de las cantidades de los anteriores para deducir en todo caso si la contaminación es reciente con la presencia de amoníaco únicamente, casi reciente si se han producido nitritos, y más o menos lejano si además hay nitratos. La existencia de los nitritos en presencia de nitratos sin NH_3 puede indicar especialmente para las aguas de superficie una contaminación pasada, una oxidación posterior, y una reducción reciente.

(1) Bull. Soc. Ch. Fr. t. 12-1912-pag 134-7, Chlopin (Zei. anorg. chem. t. 71-1911-198)
Nota- id id 9-1911- 1099-D, Berthelot y H. Gaudochon y en Comp. Rend. t. 152, 1911-pag. 525- Los rayos ultravioletas son capaces de transformar el NH_3 en H_2O_2 /Las sales amoniacales y la urea, así como otras sustancias experimentan esta nitrificación, siendo que los nitratos se transforman en nitritos el fenómeno es reversible.

El género de ésta es menos sospechoso en las aguas profundas. En las superficiales, la reducción a pesar que puede ser pr óducida por causas triviales sería significativa.

Las aguas de lluvia tienen cantidades variables de nitratos, y de los otros productos, ^{son} ^{de} generalmente ~~de~~ ^{de} origen, las influencias eléctricas y las fermentaciones atmosféricas. A este respecto puede decirse que así como las aguas de lluvia tomadas después de un tiempo son buenas, las que corresponden a las primeras porciones pueden ser sumamente peligrosas por el arrastre que efectúan de las partículas del aire y con ellas de los innumerables agentes microbianos capaces de fermentaciones y enfermedades.

Recomiendo: La presencia de amoníaco es más sospechosa en las aguas superficiales que en las profundas y meteoricas; pero exigiría en estas últimas un estudio más detallado. Los nitritos y nitratos se encuentran en iguales condiciones. De manera que a pesar que estos compuestos son un elemento de primera categoría para investigar las contaminaciones tienen el máximo de su valor para las aguas superficiales y demandarían mayores investigaciones para las profundas. Así mismo tratándose de aguas superficiales no es el caso de interpretar con tendencias absolutas los vestigios de estas sustancias y es en estas oportunidades en que las ándes desempeñan un papel primordial en que es evidente la aplicación del estudio comparativo de las aguas con las mismas en distintas épocas. Porque conviene considerar que pequeñas cantidades de impurezas vegetales, si bien no pueden llegar a ser un medio propicio al desarrollo de los microbios, no tendrían la misma significación "inmediata" que las de carácter animal y, por otra parte, aunque una fermentación de sustancias vegetales sería menos peligrosa que la otra, no eliminaría la posibilidad del peligro.

El asunto de las sustancias de un ^o origen vegetal u animal ha sido ya tratado y no es el caso de insistir sobre las dificultades de su investigación, sin contar que tanto una como otra pueden llegar a ser mediate o inmediatamente un medio propicio al desarrollo bacteriano. Es natural que las causas mediatas son menos importantes que las segundas

porque estas indican un peligro directo y efectivo mientras que aquellas sólo uno indirecto y que exige una segunda contaminación. Para mayor abundamiento tenemos las citadas aguas de napas más o menos profundas con cantidades de amoniaco y sus derivados y que provienen no de una relación directa con una fuente de desperdicios en actividad sino de regiones en que la vida microbiana ha existido en otras épocas y que por lo tanto no constituyen un hecho "inmediato".

Antes, para las aguas meteoricas y subterráneas estos elementos de análisis deben ser utilizados con cautela y la coordinación de todos los datos sólo podrá informar al respecto. Un preciso aliado del químico es el estudio del terreno y de todas las circunstancias que rodean al asunto.

Otros datos - El N albuminoideo ha sido propuesto como índice de conocimiento de sustancias de carácter animal. Los análisis de Malmjöe (Obra citada) parecen ser decisivos en lo que a esto respecta, es decir que se consideraría materia orgánica de origen animal a aquella que daría una cantidad notable de nitrogeno albuminoideo y una dosis de amoniaco también elevada. Sin embargo, según Mendner(1) índice de materia animal-vegetal es la presencia de dosis grandes de N albuminoideo y poco N amoniacal libre y salino. Uniendo a esto que no todas las materias vegetales son relativamente a las animales (tomando como término de comparación la oxidabilidad en caliente) las escasas dosis de N albuminoideo halladas por Malmjöe, se puede deducir que, si bien es cierto que la medida del conjunto albuminoideo es de capital importancia, no podría tampoco considerarse como un elemento analítico de distinción entre aquellas categorías de sustancias, y por lo tanto el carácter de la impurificación del agua no sería tampoco decididamente averiguado.

Se ha indicado a los cloruros que aumentado indicarían un franco relacionamiento con sustancias animales, frente a las vegetales que

(1) E. Imbeaux - Les eaux potables - 1897 - Nancy - pag 105

no los dan sino en pequeñas cantidades. El hecho es cierto pero de escasa sensibilidad, pues en numerosas ocasiones no se observa un incremento en estos pero la presencia de los derivados del H y la pérdida de O disueltos causan una franca variación. Los fosfatos aparte de indicar análogos resultados exigen una determinación delicada.

En cuanto a las demás investigaciones, se exigen disueltos y materia orgánica se las han discutido en los capítulos correspondientes.

El análisis bacteriológico que no forma parte de este trabajo, presta los importantes servicios que son conocidas.

Falta el Hidrógeno sulfurado, que también ha sido tratado en su lugar y de cuya presencia no es necesario hablar, puesto que sus transformaciones son del dominio del estudio de las aguas que experimentan procesos determinados—se precinde de las aguas minerales—, y no de aquellas destinadas a bebida.

CONCLUSIONES

El método más exacto y práctico para la determinación del oxígeno disuelto en las aguas es el de Winkler.

El aparato más conveniente para aplicarlo es el simple frasco que cierre herméticamente, o el frasco con tapón: atravesado por embudo de decantación, o aún, el más complejo descrito en su lugar y que tendría su aplicación obligada en casos determinados.

La determinación del oxígeno disuelto en las aguas, para que tenga valor, es necesario que esté a cubierto de las influencias de temperatura, y agitación, de suerte que la pérdida por incubación sea un resultado comparable. Para colocarse en iguales condiciones, propongo la agitación del líquido a una determinada temperatura-igual a la de incubación-y el análisis de la muestra así agitada y después de incubada, con todas las precauciones. En otros casos es conveniente agitar las dos muestras en que se divide el agua a analizar y después de la incubación efectuar una determinación sobre el agua preservada del contacto exterior y la otra sobre el agua agitada. Se compensan así, los errores por impurezas disueltas.

En las aguas impuras, que pierden su oxígeno rápidamente, el mejor procedimiento consiste en efectuar las diluciones con agua pura o con el agua que deba mezclarse, si es para desaguar en una corriente.

El empleo del azul de metileno, como índice de la pérdida del oxígeno es inexacto y si bien es cierto que es más sensible a la presencia del H_2S , el sólo hecho que en ciertos casos haya pérdida del oxígeno y no producción de aquél es suficiente para considerar un agua putrescible.

Se puede, también, incubar una serie de muestras adicionando a intervalos los reactivos (Winkler) y observando la coloración del precipitado.

Para determinar el O.D. en presencia de nitritos el mejor procedimiento es el que los destruye con KMnO_4 en medio ácido.

El empleo del KMnO_4 para los casos de determinación del O.D. en aguas con materias orgánicas es inexacto. Mas conveniente es proceder por ensayos debiles y comparativamente.

El empleo del procedimiento por retorno para la valoración del O.D. puede tener su aplicación en ciertos casos.

La investigación del oxígeno diluido en los reactivos y el que tiene el hiposulfito-en los casos de retorno- se efectúa mediante dos ensayos y se deduce por un sistema de 2 ecuaciones.

El querer discernir entre una materia orgánica de origen animal y otra vegetal, es imposible, a estar a los ensayos efectuados, las conclusiones a que llegan ciertos autores son de aplicación casual y arbitrarias en su generalidad, por la complejidad que presenta el medio de aplicación.

Por otra parte las materias orgánicas de origen vegetal indicarían una causa mediata de sospecha y las otras, una inmediata.

La determinación del oxígeno absorbido en S', en los casos de aguas cargadas relativamente, es interesante pues, puede ser debida a productos minerales ($\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{S}, \text{Fe}^{2+}$) o a las materias orgánicas fácilmente oxidables. Si existieran ambos se consideraría la diferencia, referente a las orgánicas como elemento para la interpretación.

La determinación de la materia orgánica de las aguas por ensayos de blos con distintas cantidades de líquidos es poco conveniente por las acciones secundarias de masa y otras que intervienen. Es más correcto operar con reactivos bien titulados y con un sólo ensayo.

En el oxígeno absorbido en S' e S'', la valoración del iodo libre debe efectuarse inmediatamente.

El análisis micrográfico, si bien no puede indicar con precisión las especies que pueden ser de mal significado, da excelentes indicaciones generales.

La valoración del amoníaco en las aguas con muchas materias orgánicas conviene efectuarla por destilación en frío, con lo que se evita destrucción sensible de sustancia nitrogenada orgánica. La Nesslerización directa es en ciertos casos imposible y en otras engorrosa.

Para la investigación de los nitritos, conviene valerse de los métodos de Fremy y Griess-Hosva, como única comprobación.

La investigación del hidrógeno sulfurado por medio del iodo totalmente inexata en las aguas cloacales donde las múltiples materias disueltas influyen considerablemente. La destilación en frío o en eperdo al abrigo completo del aire, y el separar a ese gas del conjunto impurezas que le rodean, es necesario. Los índices de iodo no tienen más valor que la de un elemento comparativo de escaso valor. Además la oxidación del H_2S por este cuerpo, es un verdadero índice de iodo.

La presencia del amoníaco y los productos de su oxidación en aguas, destinadas a bebida, debe interpretarse con suma circunspección. No siempre el origen es nocivo.

La pérdida por incubación de las aguas -oxígeno disuelto- es un dato de valor y que tiene su significación. Se indicará que en ciertos casos, mientras los demás datos no son dudosos, éste puede hacer índice de interés. Para los estudios de las condiciones que deben reunir las aguas impuras antes de mezclarse con otras, es imprescindible.

El estudio del sulfuro que sigue con las incubaciones, el de nitrógeno y en ciertas oportunidades el del azufre, presenta una importancia tanto en las investigaciones hidrológicas, por cuanto es la expresión de las condiciones químicas y biológicas en que las muestras se encuentran.

- Origeno disuelto. Métodos,	2
- Ensayos sobre el proc. de Winkler. Reactivos, factores de influencia.	6
- Correcciones (aguas con nitritos, materia orgánica, método por retorno, etc.)	10
- Aparatos empleados. (Estudio crítico sobre los existentes y preparación de otros.)	
- Investigación de amoníaco. (Revisión de los procedimientos usados y preparación de la destilación en frío, para las aguas impuras, especialmente)	
- Investigación de nitritos.	37
- id de nitratos.	44
- id de hidrógeno sulfurado. (Preparación de la destilación en frío, y gas inerte. Crítica al empleo del ácido en las aguas impuras.)	61
- Materia orgánica en las aguas. Estudio general sobre las condiciones de operación.	72
- Materia orgánica en medio ácido y alcalino.	83
- Interpretación de los resultados. Oxidabilidad en 2' e 5'. Estudio de los ciclos del nitrógeno y azufre. Incubaciones.	72
- Formas que propone para obtener datos comparativos con el oxígeno disuelto. Exposición de análisis con investigaciones micrográficas. Falsabilidad crítica al nivel de oxígeno. Investigación directa de la pérdida del oxígeno disuelto	100
- La presencia de amoníaco y sus productos de oxidación en las aguas. Interpretación según el origen de un agua y las circunstancias concomitantes. La presencia de otros cuerpos.	122
- Conclusiones generales deducidas del texto.	127