

Tesis de Posgrado

Semi - micro determinación volumétrica de Mg como oxinato

Bertoni, María Helena

1945

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:

Bertoni, María Helena. (1945). Semi - micro determinación volumétrica de Mg como oxinato. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0390_Bertoni.pdf

Cita tipo Chicago:

Bertoni, María Helena. "Semi - micro determinación volumétrica de Mg como oxinato". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1945.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0390_Bertoni.pdf

- FACULTAD DE CIENCIAS, EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES -

- UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES -

TRABAJO DE TESIS PRESENTADO POR

MARIA HELENA BERTONI

PARA OPTAR AL TITULO DE D^S. EN QUIMICA

TITULO

"SEMI-MICRO DETERMINACION VOLUMETRICA DE Mg COMO OXINATO"

Tesis: 390

- BUENOS AIRES -

- 1945 -

Al presentar este trabajo a la consideración de los Sres. Profesores, deseo expresar aquí mi más sincero agradecimiento al Profesor Dr. Reinaldo Vanossi, bajo cuya dirección he realizado mi tesis y por quien he sido gentilmente guiada y aconsejada.-

- A MIS PALLOS -

SEMIMICRO-DETERMINACION VOLUMETRICA DE Mg COMO OXINATO

Los numerosos intentos para utilizar el principio de precipitación del Mg-8 hidroxiquinolinato, en las determinaciones gravimétricas, volumétricas y colorimétricas del Mg^{++} , atestiguan que puede reemplazar el método del $PO_4NH_4Mg.6H_2O$, aún cuando éste puede ser usado con éxito,-

Este último era el método más común para la determinación de Mg^{++} , especialmente en suero sanguíneo, basándose en la formación del precipitado $Mg_3PO_4NH_4.6H_2O$ y determinación colorimétrica del $PO_4^{=}$.-

El nuevo reactivo orgánico ha encontrado un extenso uso en los laboratorios, donde se tiene en cuenta la rapidez y seguridad del método.-

La literatura es relativamente extensa comenzando por un trabajo de Fox (1910) (1) sobre combinaciones metálicas de la 8-hidroxiquinolina (llamada "oxina de Hahn" y obtenida prácticamente por Skraup en 1882).-

Fox inició el estudio de las propiedades de este compuesto y los complejos metálicos que forma.-

Observó que cuando la hidroxiquinolina es disuelta en ácido fuerte o hidróxido alcalino resultan soluciones de profundo color amarillo; que las sales sólidas son en general también amarillas, mientras que la oxina al estado puro es incolora.-

Una propiedad de estas sales es su solubilidad en cloroformo y benceno, siendo notable las de plomo y cobre.-

La causa del color amarillo en las sales fué reconocido en un exámen del espectro de absorción de sales de sodio y clorhidrato de la 8-hidroxiquinolina y en derivados.-

Estudió el grado de hidrólisis de la sustancia activa, ya que la presencia del nitrógeno básico vecino al grupo oxidrilo podía tener influencia en la hidrólisis de sus sales.-

Fué encontrado que el ClH-8-hidroxiquinolina se hidrolizaba en la extensión de 4,2 % a 18° en solución 0,01N y que la sal de sodio en similar dilución daba un valor de 11,6 %.- Estos valores muestran que el reactivo es un poco más débil que la anilina como base y menos ácido que el fenol.-

La oxina por sí misma es poco soluble en agua (70 mg en 100 ml) pero es más soluble en ácido acético y solución amoniacal. En ácidos fuertes se disuelve para dar sales de quinolina y en bases para formar quinolatos (fenolatos).-

Los complejos metálicos los obtenía, por disolución del fenol en cantidad teórica de NaOH y agregaba a ésta una solución neutra de acetato de la base.- Los precipitados recogidos, eran lavados con agua y secados al aire a temperatura ordinaria.- Todas las sales secas, hirviéndolas en cloroformo o benceno, daban soluciones amarillas que después de filtradas del exceso de la sal, mostraban las reacciones de los metales.-

Secando las sales por una hora a 100°, encontró que bajo esas condiciones, el agua de cristalización era eliminada sin apreciable pérdida de oxina en los resultados.-

Resultados del análisis en la sal de Mg:

g0,2964 dió 0,0378g OMg - 7,7 % Mg

$(C_9H_6NO)_2Mg$ requiere 7,8 % Mg.

Y la determinación del nitrógeno en la misma sal demostró que la requerida cantidad de oxina estaba presente.-

Hasta el año 1926, no tuvo en realidad el reactivo ninguna aplicación analítica.-

En ese año, Hahn señalaba la posibilidad de un dosaje de Mg^{++} por oxina, como base de un método gravimétrico.-

Berg (1927) (2) (3) publica sus importantes investigaciones considerando la oxina como reactivo precipitante de numerosos cationes y como buen método para precipitar y determinar Mg^{++} en soluciones puras y en presencia de tierras alcalinas y ciertos otros metales.-

El precipitado oxina-Mg obtenido, es un precipitado cristalino, de color amarillo verdoso, de muy exacta composición analítica y de un alto peso molecular, que lo hace conveniente para el análisis gravimétrico.-

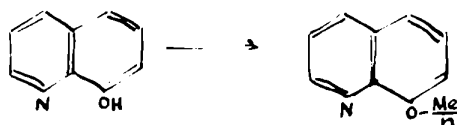
Los análisis efectuados por Berg con el precipitado secado a $100 - 105^{\circ}$, revelan que está constituido por: Mg: 6,98 %; oxina: 82,68 %; H_2O : 10,34 % correspondiendo por lo tanto la fórmula:



El precipitado secado a $130 - 140^{\circ}$, pierde el agua de cristalización y está constituido por Mg: 7,78 %; oxina: 92,12 %, correspondiendo a la fórmula:



La constitución de las sales es muy simple: el H del grupo OH es reemplazado por un equivalente del metal



siendo n la valencia del metal.-

El autor describe dos métodos para la precipitación del Mg-oxinato:

1º) Por adición del reactivo a una solución amoniacal de Mg^{++} conteniendo sales amoniacales ($ClNH_4$ ó CH_3COONH_4).-

2º) Por adición de NH_3 a una solución ácida de Mg^{++} conteniendo ya el reactivo.-

Una vez recogido el precipitado, opera sea por pesada direc-

ta del mismo, secado a 100° o 140°, sea por pesada del residuo de Mg obtenido después de calcinar cuidadosamente el oxinato agregando $(COOH)_2$ que destruye el complejo.--

La ignición del compuesto directamente a Mg no da a buenos resultados puesto que parte del Mg volatiliza como Mg -oxina.--

Volumetricamente, determinó la oxina liberada por disolución del precipitado en ácido mineral (HCl ó H_2SO_4), por medio de una solución de BrO_3K - BrK Standard, en presencia de indigo carmin, que el término de la bromación vire al verde y después al amarillo; o bien agregando un exceso medido de la mezcla BrO_3K - BrK y titulando el exceso iodo-métricamente.--

Estos métodos fueron ensayados con el complejo de Mg , obteniendo resultados muy exactos en todos los casos.--

En el mismo año Kolthoff empleó el mismo método, pero usando Metil Red para indicar el exceso de bromo.--

Hahn y Viewerg (1927) (4) propusieron también como técnica gravimétrica la precipitación de Mg -oxinato, agregando NH_4OH en exceso a una solución ligeramente ácida o neutra de Mg^{++} conteniendo oxina.--

Después de secado a 140° hasta constancia de peso, obtuvieron en doce experiencias:

con 0,4026g de $SO_4Mg \cdot 7H_2O$

peso teórico del oxinato- Mg precipitado: 0,5104g.

Encontrado: resultado más alto: 0,5106g; más bajo: 0,5081g

Los más bajos los obtuvieron cuando usaron gran exceso de NH_4OH --

R. Strebinger y Reif (1929) (5) filtraron la sal de Mg a través de un tubo-filtro de Pregl, secando a 105° por 20 minutos y pesando como $Mg(C_9H_8NO)_2 \cdot 2H_2O$.

En 1930, W. Hough y J. Ficklen (5) publican un estudio comperativo de dosaje gravimetrico, volumetrico y colorimetrico de Mg^{++}

El método más ventajoso a usar depende de la cantidad de Mg^{++} contenido en la muestra:

a) Para cantidades alrededor de 10 - 1 mg, el método gravimetrico es el más exacto.- Cerca de la última cantidad los errores obtenidos eran alrededor del 10 %.-

b) Para cantidades sobre un órden de 5 - 0,1 mg (alrededor de 2,5 mg), el método volúmetrico es el más seguro y el más rápido en comparación con algunos métodos comunes.- Pero por debajo de estos valores se hace inexacto.-

c) Para cantidades cerca de 0,5 mg y más altas concentraciones (5 mg, si son tomadas proporciones alicuotas), el colorimetrico es muy seguro y rápido.-

Una critica del método propuesto por Yoshimatsu (The Tohoku Journ. of Exp. Medic. 1929), quien desarrolló un método colorimetrico para determinar Mg^{++} en sangre, fué hecha por Richholtz y Berg (Z. Biochem. 1930), quienes modificaron el método anterior, pues trozas de cobre y zinc catalizaban la oxidación de la oxina.- El agua utilizada sería bidestilada en recipiente de cuarzo, haciendo los análisis en vasos de cuarzo.-

La técnica de bromuración de Berg fué adaptada por Komskov (7) (1931) a la microdeterminación de Mg^{++} en presencia de calcio, en suero.-

En vista de los pocos resultados satisfactorios obtenidos al emplear el "método de la oxina", Mahn (1931) (8), estudió las causas de esas fallas, proponiendo su método modificado.-

En él utiliza:

a) Medio acotónico (10-20 %) para la precipitación del Mg^{++} .-En esta concentración, el oxinato tiene una solubilidad despreciable.-

b) Alentamiento lento de la solución en baño de agua, hasta cerca de ebullición.-

c) Tasaje bromométrico, en una parte alícuota del filtrado, del exceso de oxina no combinada de un volumen conocido de reactivo precipitante.-

Por ese mismo año, Redmond y Bright (9), aplicando el método de Berg a la determinación de Mg^{++} en cementos portland y materiales similares, estudiaron las condiciones que afectan la precipitación de este ión por 8-hidroxiquinolina, usando varias cantidades de una solución standard de Cl_2Mg .- Todas las soluciones ensayadas también contenían sales de amonio y pequeñas cantidades de $(CO_3)(NH_4)_2$ a similar las condiciones bajo las cuales la precipitación de Mg^{++} es llevada a cabo en el análisis de cementos portland.-

Los resultados de esos ensayos preliminares mostraron que hirviendo la solución, no fueron enteramente satisfactorios, pues el reactivo tiende a volatilizarse; pero la eliminación del calor produce bajos resultados.-

Si la solución era agitada, menos reactivo era requerido para precipitar completamente en corto tiempo.- Un gran exceso de reactivo agregado eleva los resultados.-

La comparación de los resultados de una serie de experiencias, han asegurado que conviene hacer amoniacal la solución ácida de Mg^{++} conteniendo el exceso del reactivo.-

Nehring (1931) aplicó el método de la oxina para dosar con éxito el Mg en suelos, plantas y productos de agricultura en general.-

En Mayo de 1932, Greenberg y Mackey (10) presentaron una nota al Journ. Biol. Chem., en la cual describen un método para determinar Mg^{++} en suero, sangre y plasma oxalados, con 8-hidroxiquinolina y bromura-

ción de la misma en el precipitado.-

En cuanto al trabajo de estos autores estuvo terminado, apareció una nota de Bomskov (11) para precipitar Mg^{++} en suero, con oxina y determinación mediante bromuración.-

Los puntos de diferencia entre ambos métodos son:

Para los primeros:

Sólo una precipitación del Mg -oxinato es necesaria, ya que el calcio ha sido eliminado en su mayor parte trabajando con sangre oxalada.-

El precipitado es aislado por filtración a través de un micro-filtro de Kirk-Schmidt y para la bromuración es usado un gran exceso de bromo.-

Titulan el exceso de iodo con $S_2O_3Na_2$ echando los primeros mililitros con una pipete calibrada y casi al final de la titulación con microbureta calibrada en 0,02 ml.-

Las cantidades de Mg dosadas oscilan entre 10,2 - 2,4 mg por 100 ml., recuperando con $\pm 0,05$ a $\pm 0,01$ mg.-

En los ensayos recuperaban cantidades conocidas de Mg ., agregadas a distintas muestras de sangre.-

Bomskov, precipita, lava, centrifuga y titula en el mismo tubo de centrifuga y adiciones BrO_3K para bromurar la oxina hasta dar un ligero exceso de bromo, que considera como cantidad suficiente para una rápida bromuración.-

En 1935, Ledmond (12), modifica su método anterior aplicado a cementos, para ganar rapidez en el dosaje de Mg^{++} , sin separar el Ca_2O_4Ca precipitado.-

Las experiencias preliminares las hizo con sales puras de Mg^{++}, Ca^{++} y otros cationes, y muestran que el Ca^{++} una vez precipitado como oxalato, no retiene oxinato de Mg . y que la presencia del oxálico no tiene efecto.

lo observable en la titulación de la oxina con BrO_3K standard y $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$.-

Para el trabajo más importante de este año fué el presentado por Fleck y Ward (13), quienes estudiaron el efecto del pH en la precipitación del Mg, Zn, Co, Ni, Cu, Mo de sus soluciones acéticas.-

En el caso del Mg, usó una solución de $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ puro conteniendo 13,9393g de la sal por litro.-

En cada experiencia, trabajaba con 10 ml. de la solución de Mg^{++} , 25 ml de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 20 % y 10 ml de oxina al 2 % en ácido acético N, incluidos en un volumen total de 145-150 ml, variando solo las cantidades de NaOH N o acético N.-

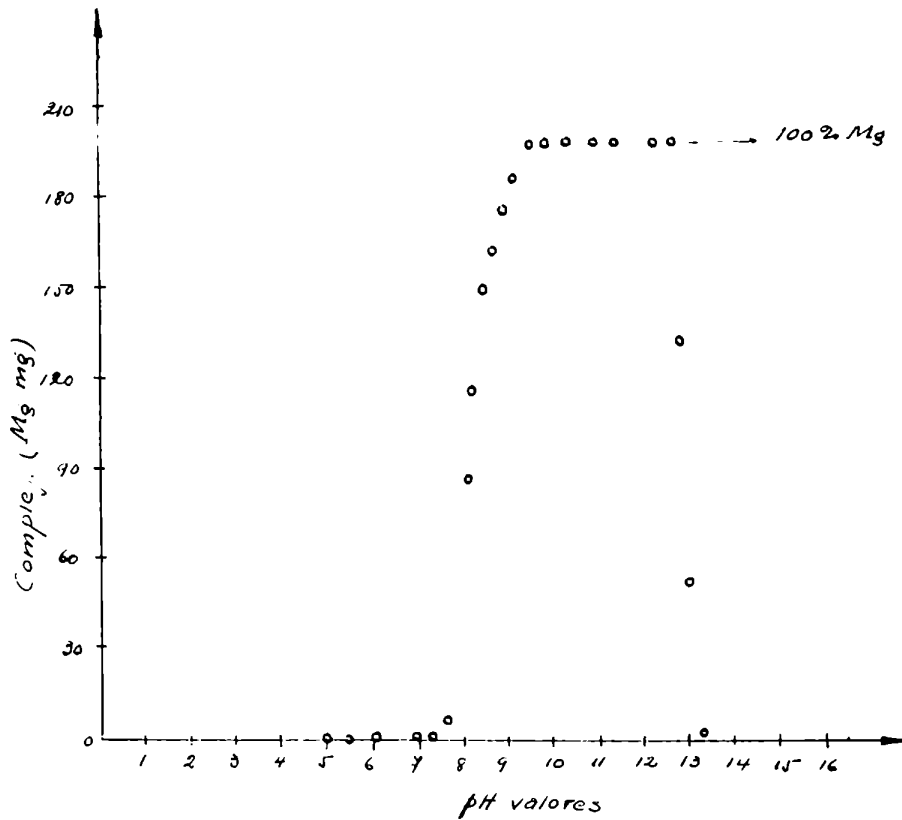
La solución fué hervida por 3-5 minutos y filtrada a través de crisol de vidrio 103.-

El filtrado fué reservado para determinar el pH a la temperatura de la habitación.- El precipitado lavado con agua a ebullición, secado hasta constancia de peso a 100° y pesado; es luego disuelto en CH_3COOH 2N, agregado un pequeño exceso de BrO_3K 0,1N y BrK y titulado con $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,1N.-

Los datos de pH y cantidad de complejo obtenido, fueron llevados a un gráfico en el que se observa que la precipitación no comienza hasta pH 7 y la precipitación completa, bajo condiciones específicas de acidez y alcalinidad, tiene lugar entre pH 9,44 y 12,66.-

La porción horizontal de la curva está extendida sobre el orden de 35-32 ml de NaOH N.-

El mismo estudio lo realizó con otros cationes (Ni^{++} , Cu^{++} , etc.) como así la separación en mezclas de ellos, basada en esas diferencias de pH, obteniendo buenos resultados.



En 1934 se presentaron numerosos trabajos entre ellos el de Herdon y Wisakone (Chem. Weekblad 1934), en una adaptación del método de Berg a extractos clorhídricos de suelos, usando Metil Red como indicador.- Estimaron cantidades de Mg de 24,01 a 5,55 mg y dieron como error - 0,18 a + 0,24 mg.-

En Francia, Glomsud (14) introdujo modificaciones al método de Berg que permitieron llevar a cabo fácilmente el microdosaje.-

Para ello estudió sucesivamente:

- 1º) El dosaje volumétrico de la oxina por el bromo.-
- 2º) Las condiciones que permiten realizar una buena precipitación de Mg^{++} por el reactivo.-
- 3º) Dosaje del Mg^{++} contenido en una solución de SO_4Mg .-
- 4º) La influencia perturbadora del Ca^{++} y PO_4^{--} y los medios empleados para obtener un resultado conveniente.-

Sus conclusiones son:

a) Que es conveniente para reducir al mínimo la volatilidad del bromo, adiconar una fuerte cantidad de BrK que da sin duda un complejo de la forma $\text{Br}_2 \cdot \text{BrK}$, reteniendo el bromo en solución.-

b) Operar en frasco cónico pequeño para disminuir la volatilidad del bromo.-

c) Efectuar rápido el dosaje.-

d) El tiempo de bromuración suficiente es de 20-30 seg.

El procedimiento permite dosar con precisión hasta 0,2 mg de oxina.-

Observó también que la oxina guardada en frasco oscuro, se conserva varios meses, pues titulada por bromo, su título apenas varía.-

Igualmente constató que la acción precipitante frente al Mg^{++} no disminuye.-

En cuanto a la precipitación del Mg^{++} por el reactivo, la realizó sobre soluciones de SO_4Mg preparadas a partir de $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, precipitando el Mg^{++} tratado por oxina en medio amoniacal, filtrando el precipitado en caliente sobre un micro-filtro Iena 1204.-

De sus experiencias dedujo:

a) Que el alcohol aportado por el reactivo puede contribuir a la sensibilidad de la reacción.-

b) Un gran exceso de oxina no presenta ventajas, al contrario, el reactivo puede cristalizar y llevar errores por exceso aunque el título alcohólico de la solución sea demasiado débil.-

c) El medio debe quedar alcalino.-

Es necesario suficiente NH_3 para permitir la formación del hidreto de Mg que parece ser un compuesto intermedio en la formación del complejo.-

d) Se opera a una temperatura cerca de ebullición, en B.M.- De

esta manera la reacción es completa en 5 minutos y se evita según Kalthoff un error de 5 % por exceso debido a la adsorción de oxina por el complejo.-

e) Sensibilidad de la reacción; se obtiene la formación de un precipitado fino aun con 0,01 mg de Mg en 10 ml H_2O .-

Glomaud dosó de 4,9 - 0,05 mg de Mg, con precisión suficiente, observándose en general errores por exceso, que son debidos, por una parte a las pérdidas de bromo por volatilización y por otra a la adsorción de una pequeña cantidad de oxina por el complejo.-

Velluz (15) (16) propuso una técnica simple de microdosaje del Mg^{++} válida para el suero sanguíneo, sin eliminar el Ca^{++} , precipitando el Mg^{++} con 8-hidroxiquinolina en presencia de $C_2O_4(NH_4)_2$.-

Trabajó con soluciones de Mg^{++} adicionadas o no de Ca^{++} y sobre sueros normales o adicionados de una cantidad conocida de Mg^{++} , siendo el error más corriente inferior al 3 %.-

Los métodos que aparecieron en la búsqueda del dosaje de Mg^{++} en líquidos del organismo y tejidos, eran inaplicables en presencia de Fe^{+++} por la precipitación simultánea de los hidroxiquinolinatos de Fe y Mg.-

Arnoux (17) operó en forma tal de determinar Mg con precisión suficiente en presencia de Fe^{+++} y Ca^{++} sin eliminar previamente, uno u otro catión.-

Para los dosajes en presencia de Ca^{++} siguió la técnica propuesta por Glomaud y aplicada ya por Velluz.-

Utilizó como disolvente orgánico del oxinato de Fe el Cl_3CH , en el cual el oxinato-Mg es insoluble aún después de 24 horas de contacto.

Los ensayos preliminares los hizo con solución de SO_4Mg cristalizado adicionado de cantidades variadas de sal de Fe^{+++} y Ca^{++} , recuperando

el Mg con error de + 1,2 a -5,5 %.-

Lavollay (18), en ese mismo año, presentó un estudio colorimétrico en los dosajes de soluciones conteniendo Mg⁺⁺ y Fe⁺⁺ en pequeñas cantidades.-

Uno de los trabajos más completos de esta época fué realizado por Yavillier y Lavollay (19) (22) en la búsqueda de un método para dosar Mg⁺⁺ en cantidades relativamente pequeñas presentes en tejidos animales, vegetales y sobre todo en las mezclas resultantes de su mineralización. (Dosaje de Mg⁺⁺ por el método de la 8-hidroxiquinolina en Química Biológica y Química Agrícola).-

Estos líquidos contienen aparte de Mg⁺⁺ trazas de otros elementos: Ca⁺⁺, Cu⁺⁺, Al⁺⁺⁺, Zn⁺⁺, Mn⁺⁺; además contienen en proporciones variables PO₄H₃.-

El ligero exceso de C₂O₄(NH₄)₂ usado en la precipitación del Ca⁺⁺ no resultaba inconveniente para la ulterior precipitación del Mg-oxinato y mismo en experiencia sobre líquidos conteniendo Mg⁺⁺ solo como elemento precipitable por oxina, han constatado que por adición previa de oxalato los resultados son buenos, mientras que en su ausencia hay siempre un pequeño error por exceso, como si el oxalato evitara la adsorción del reactivo por el precipitado.-

Las soluciones complejas preparadas contenían de 4,6 a 0,6 mg de Mg.-

Precipitaron el Mg-oxinato, usando rojo fenol como indicador, el hacer alcalina la solución con NaOH, agregando un ligero exceso de éste.-

Eliminaron las trazas de los otros elementos, lavando tres veces el precipitado con solución alcohólica alcalina.-

El método permite hacer dosajes con errores comprendidos entre

2 y + 2 %.-

En la tesis presentada por Vucetich (20) a la Facultad de Química y Farmacia de La Plata, estudia también las condiciones en que debe efectuarse la bromometría.-

Los factores que pueden tener importancia, ensayados por el autor:

a) Acidez del medic. La establecida por Kolthoff: fijar los límites de la acidez entre 8 % (mínima) y 20 % (máxima aceptable).-

b) Tiempo de contacto de la solución bromocromurada con la oxina.- No menor de 1/2 minuto, obteniéndose resultados aceptables siempre que no pase de 10 minutos después de agregado el BrO_3K .-

c) Exceso de BrO_3K a añadir; todo exceso superior a 5 ml da error por exceso.-

d) Velocidad de adición del mismo; Se fijó en 20-25 ml por minuto.-

e) Influencia del BrK como estabilizante en la bromuración; Para evitar en parte la volatilidad del bromo aconseja (Glomaud, en su tesis) emplear exceso de BrK que retiene al bromo en solución bajo la forma $\text{Br}_2 \cdot \text{BrK}$.-

En las determinaciones realizadas se ha cometido el mismo error trabajando con pequeñas y grandes cantidades de BrK .-

La técnica empleada está basada en la de Hahn, con modificaciones para hacerla más accesible al uso diario del laboratorio.-

Consiste en precipitar el Mg^{++} en medio acético amoniacal, con ligero exceso de oxina. Recoger el precipitado sobre algodón y previo lavado con agua amoniacal, hasta eliminar la acetona, disolverlo en GLI al 25 %.- Titular con bromometría.-

La temperatura óptima de precipitación es 70° y admite un exceso

mayor de oxina que en el método de Berg.-

La técnica permite valorar Mg entre los límites de 100-0,6 mg.-

Durante el año 1937, Hoffman (21) desarrolló en el curso de su trabajo, un nuevo método colorimétrico para la determinación oxina, el cual aplicado luego a la determinación de Mg, simplificaba y aumentaba la seguridad de la determinación.-

En el análisis de las tierras alcalinas y Mg, en especial en pequeñas cantidades, han sido propuestos numerosos métodos, pero surgieron desventajas en especificidad.-

La oxina, precipitante de numerosos cationes, resultó un excelente reactivo.-

Lehrman, Manes y Kramer (23) (1937) han desarrollado un método ensayando con soluciones mezclas, variando las cantidades de los distintos metales y determinando el Mg de la manera usual.-

En el siguiente año, apareció una nueva técnica para microdosaje de Mg en sangre usando un colorímetro fotoeléctrico.- (Rné Wolff; Comp. Rend. Soc. Biol. 1938) (24).-

El procedimiento volumétrico que emplea Kolthoff (25) es sencillo:

Precipita Mg de una solución neutra o ligeramente ácida de sal de Mg; calentar la solución hasta 70-80°C, agregar un exceso de solución de oxina en acético, precipitar el complejo al agregar lentamente NH₄OH 6N, hasta ligero exceso, con agitación.- Dejar reposar por una hora o más.- Filtrar y lavar con agua caliente.- Disolver el precipitado en ClH 2-2,5 N y recoger el filtrado en frasco, lavando el filtro hasta que el líquido no pase coloreado.- Ajustar el volumen con el mismo ácido a un volumen conveniente, agregar exceso de ErK, 2-3 gotas de sal rojo metilo.- 0,1 % y titular lentamente con solución stan-

dard de BrO_3K .- Dejar 2 minutos, agregar exceso de IK y titular el I_2 libre con solución standard de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ y almidón.-

En 1939 se realizó una titulación potenciométrica de 8-hidroxi-quinolina en sus precipitados en presencia de ClH , con solución de BrO_3K (26) (Frederick, May y Smith).-

Desde 1940 tuvo gran aplicación el método de la oxina para determinar Mg en aleaciones y aparecieron numerosos trabajos con este fin (Stokowy: Aluminium-1940; Robertshaw; The Analyst-1942; Bauer y Eisen: Aluminium 1941).-

En suelos, un método rápido y seguro de análisis bromométrico es el desarrollado por Metson (27) especialmente conveniente para pequeñas cantidades de Mg^{++} quien estudió sobre soluciones puras de sal de Mg , los factores convenientes para una buena precipitación, variando las condiciones del medio.-

Otro método rápido para suelos es el presentado por Pecch (28) dosando Mg^{++} por colorimetría, conveniente cuando no se requiere alto grado de seguridad.-

Sideris (29) aplica una técnica colorimétrica a cenizas de tejidos de plantas, obteniendo seguros resultados para dosar 1-0,5 mg de Mg .-

La gran aplicación de la 8-hidroxiquinolina en el análisis de cementos y silicados ha inducido a modificar los métodos existentes (1940) (30).-

En estos últimos años se inició el estudio de los oxinatos de metales por Rayos X (método de difracción).-

De los trabajos presentados puede citarse el de Chirnside, Pritchard y Rookshy - Analyst 60, 399 (1941) (31)

PARTE EXPERIMENTAL

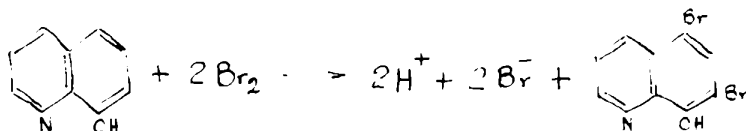
ENSAYOS PREVIOS REALIZADOS CON EL REACTIVO: 3-PIEROXIQUNOLINA

El método comprende:

1) Bromuración de la solución acética de oxina, por acción del BrO_3K y BrK en medio ácido, agregando exceso del oxidante.-

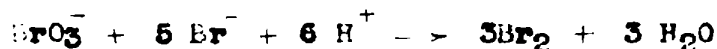
2) Titulación del exceso de bromo formado por iodometría, con $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ y almidón.-

La oxina se bromura rápida y cuantitativamente a un compuesto de sustitución dibromado (5-7-dibromooxina).- Los H de las posiciones 5 y 7 son de extrema labilidad, siendo fácilmente reemplazados en medio ácidos por el Br:



Un mol de oxina requiere 4 equivalentes de bromo.-

El bromo para la bromuración es producido por la siguiente reacción en medio ácido:



y su exceso puede ser observado por su color amarillo o por su olor característico, pero es revelado con más sensibilidad por un indicador como Metil Orange o Rojo Metilo, que tienen color rojo en medio ácido, siendo destruidos por el Br_2 libre, produciéndose así un cambio irreversible de color al amarillo pálido.-

La titulación directa por BrO_3K no da buenos resultados, ya que el punto final es difícil de observar con exactitud, pero en cambio permite agregar un exceso moderado de reactivo.-

Numerosos indicadores, ensayados por otros autores (indigo carmín, Berg) presentaron el mismo inconveniente.-

REACTIVOS:

ClH 2,5 N: preparado por dilución de 208,3 ml de ClH concentrado (d.1,19) a 1000 ml con agua.-

BrO₃K 0,05 N standard: Pesar 1,3915 g de BrO₃K puro y diluir a 1 litro con agua.-

BrK y IK Metil orange (0,1 % en H₂O)

S₂O₃Na₂·5H₂O 0,01 N: Pesar 2,5 g de S₂O₃Na₂·5H₂O, agregar 0,01 g de CO₃Na₂ y diluir a 1 litro con agua destilada.- Dejar en reposo un día antes de estandarizar.-

Standardización del S₂O₃Na₂ contra ferricianuro:

Procedimiento: Pesar 0,13 g Fe(CN)₆K₃ puro, disolver en 4 ml de agua contenidos en un erlenmeyer de 150 ml, agregar 0,2 g IK y 0,2 ml de ClH 4N y tapar el frasco.- Esperar 1 minuto, agregar SO₄Zn 30 % (1 ml) y titular, después de agitar bien, con S₂O₃Na₂ 0,01N, contenido en bureta calibrada de 50 ml.-

La mezcla pasa de un color marrón a un amarillo muy pálido cerca del punto final, agregar 2-3 ml de solución de almidón 0,2 %, continuar titulado hasta desaparición del color azul.-

Solución de almidón 0,2 %: usar 5 ml de esta solución cada 100 ml de solución a titular.-

Solución acética de 8-hidroxiquinolina 0,5 %: disolver, ayudando con calor, 0,5 g de oxina en CH₃COOH 2N y llevar a 100 ml.-

Guardar en lugar oscuro.- Esta solución puede durar varios meses en la oscuridad.-

CH₃COOH 2N: preparado a partir del ácido concentrado (12 g y diluir a 100 ml con agua).-

En estos ensayos preliminares, con el fin de observar como influyen

ciertos factores en el dosaje de la oxina, se ha variado en cada caso uno de ellos manteniendo constante los restantes.-

La temperatura a la cual se realiza la determinación es la de la habitación.-

La acidez clorhídrica del medio ha sido fijada en 2,5N (estudiada y fijada ya por Kolthoff).-

La velocidad de agregado de la solución oxidante es lenta, echándose gota a gota.- (8 ml en 2 mn. 40 seg.).-

Ensayos efectuados variando el tiempo de bromuración:

Volumen de oxina usado: 2 ml (0,0100 g - corresponde a 0,83 mg de Mg).-

BrO₃K 0,05N: cantidad de cálculo 5,46 ml; con exceso; 8 ml.-

BrK y IK: cantidad calculada 0,04 g; con exceso 0,08 g.-

Volumen total: 20 ml (llevador con ClH 2,5N).-

t^{mn.}: variable.-

Procedimiento: 2 ml de solución de oxina, medidos exactamente en bureta calibrada de 5 ml y contenidos en vaso erlenmeyer de 150 ml, se llevan a volumen de 15-20 ml con ClH 2,5N.- Se agrega 0,08 g BrK agitando hasta completa disolución, 2 gotas del indicador (M.O.al 0,1 % en H₂O) y lentamente 8 ml BrO₃K 0,05N exactamente medidos en bureta calibrada de 25 ml.- Tapar inmediatamente el frasco.- A fin de bromurar la oxina, se deja en contacto la mezcla t^{mn.}, a la temperatura de la habitación, agitando de vez en cuando.- Agregar 0,08 g IK y titular con SO₃Na₂ 0,01N standard el I₂ liberado por el exceso de Br₂ hasta cerca del punto final, agregar solución de almidón y continuar titulando hasta aparición del color amarillo pálido.-

El I₂ libre que se forma por el exceso de Br₂, dá con la dibromoxina un precipitado de color pardo, que no es más que un compuesto

de adición en forma de floculaciones, el cual es descompuesto rápidamente a medida que se titula con $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ (éste reacciona con el producto de adición como con el I_2 libre).-

<u>Nº DETERM.</u>	<u>$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ Gast.</u> ml (f: 1,0043)	<u>OXINA</u> g. (corregido del ens. en bl.)	<u>ERROR %</u>	
1	13,25	0,00957	- 4,3	} t: 15 seg.
2	13,23	0,00957	- 4,3	
3	13,28	0,00957	- 4,3	
1	12,80	0,00975	- 2,5	} t: 30 seg.
2	13,16	0,00962	- 3,8	
3	12,96	0,00975	- 2,5	

t: 1 min.

<u>Nº DET.</u>	<u>$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ Gast.</u> ml (f: 1,0081)	<u>Br₂ libre</u> g	<u>Br comb.</u> g	<u>OXINA</u> g. (corr. del ens. bl.)	<u>ERROR %</u>
1	12,09	0,0098	0,0220	0,00998	- 0,2
2 Vol. total	12,09	0,0098	0,0220	0,00998	- 0,2
3 15 ml	11,90	0,0097	0,0221	0,01003	+ 0,3
4	12,30	0,0100	0,0218	0,00989	- 1,1
5 Vol. total	11,94	0,0097	0,0221	0,01003	+ 0,3
6 20 ml	11,98	0,0097	0,0221	0,01003	+ 0,3

Br total calculado: 0,0319 g.-

Br gastado (por el indicador) en el ensayo en blanco: 0,0002 g.-

T: 2min.

<u>Nº DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Cart.</u> ml (f: 1,0079)	<u>OXINA</u> g. (corregido del ens.en bl.)	<u>ERROR %</u>	
1	12,25	0,00989	- 1,1	
2	12,15	0,00994	- 0,6	
3	12,17	0,00994	- 0,6	
4	12,15	0,00994	- 0,6	Volum.total
5	12,18	0,00994	- 0,6	20 ml
6	12,17	0,00994	- 0,6	
7	11,98	0,01007	+ 0,7	
8	11,84	0,01007	+ 0,7	
9	12,11	0,00998	- 0,2	

t: 3min.

<u>Nº DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Cart.</u> ml (f: 1,0079)	<u>OXINA</u> g. (corregido del ens.en bl.)	<u>ERROR %</u>	
1	11,94	0,01003	+ 0,3	
2	12,11	0,00998	- 0,2	
3	11,90	0,01003	+ 0,3	
4	11,84	0,01007	+ 0,7	
5	12,06	0,00998	- 0,2	Volum.Total
6 (f:1,0091)	11,79	0,01007	+ 0,7	20 ml
7	12,04	0,00998	- 0,2	
8	12,31	0,00989	- 1,1	
9	12,17	0,00994	- 0,6	
10	12,17	0,00994	- 0,6	
11	11,95	0,01003	+ 0,3	

t: 4min.

<u>Nº DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (f: 1,0091)	<u>OXINA</u> g. (corregido del ens. en bl.)	<u>ERROR %</u>	
1	12,14	0,00994	- 0,6	
2	12,15	0,00994	- 0,6	
3	11,89	0,01003	+ 0,3	
4	11,90	0,01003	+ 0,3	
5	11,87	0,01003	+ 0,3	Volum. total
6	12,17	0,00994	- 0,6	20 ml
7	11,91	0,01003	+ 0,3	
8	12,12	0,00994	- 0,6	

t: 5min.

<u>Nº DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (f: 1,0091)	<u>OXINA</u> g. (corregido del ens. en bl.)	<u>ERROR %</u>	
1	11,70	0,01011	+ 1,1	
2	11,78	0,01007	+ 0,7	
3	11,80	0,01007	+ 0,7	
4	12,01	0,01002	+ 0,2	Volum. total
5	11,83	0,01007	+ 0,7	20 ml
6	12,14	0,00994	- 0,6	
7	11,89	0,01003	+ 0,3	
8	11,92	0,01003	+ 0,3	

t: 6^{min.}

<u>Nº DETERM.</u>	<u>SpO₃Na₂ gast.</u> ml (f: 1,0246)	<u>OXINA</u> g. (corregido del ens. en bl.)	<u>ERROR %</u>	
1	11,64	0,01007	+ 0,7	
2	11,40	0,01016	+ 1,6	
3	11,70	0,01003	+ 0,3	
4	11,90	0,00998	- 0,2	
5	11,41	0,01016	+ 1,6	Volum. total
6	11,48	0,01012	+ 1,2	20 ml
7	11,45	0,01012	+ 1,2	
8	11,62	0,01007	+ 0,7	

Ensayo en blanco:

El ensayo en blanco es llevado a cabo en las mismas condiciones que el dosaje de oxina, de la manera siguiente:

En un erlenmeyer de 150 ml, se introduce 20 ml de ClH 2,5N, se agrega 0,08 g BrK y 2 gotas de K.O. y gota a gota, 8 ml de BrO₃K 0,05N exactamente medido.- Tapar inmediatamente.- Esperar 1^{min.}, agregar 0,08 g IK y titular en la misma forma con SpO₃Na₂ 0,01N, agregando cerca del punto final solución de almidón y continuar hasta decoloración total.-

SpO₃Na₂ gastado: 1) 39.40 ml

(f: 1.0081) 2) 39.38 ml

Corresponde a 0,0317 g Br.-

Diferencia con la cantidad de Br total calculado: 0,0002 g.-

Conclusiones:

Se observa en los resultados obtenidos, que el tiempo de bromura-

ción no deberá ser menor de un minuto ni mayor de cinco minutos, después de agregado el BrO_3K .- Ya a los cinco minutos, aunque los valores son aceptables, se observa que en su mayoría son por exceso y a los seis minutos más altos aún.-

Ensayos efectuados variando el exceso de BrO_3K :

Volumen de oxina: 2 ml

Volumen total: 20 ml, llevados con Cl^- 2,5N

t: 3min.

BrK y IK: doble de la cantidad correspondiente a la de BrO_3K usada.-

BrO_3K 0,05N: variable.-

Procedimiento: el mismo anterior, fijando el tiempo de bromación en 3 minutos y variando solo la cantidad de solución de BrO_3K 0,05N standard a agregar.

Volumen total BrO_3K 0,05N: 6 ml

Exceso: 0,54 ml

<u>NO INTERV.</u>	<u>$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Cast.</u>	<u>OXINA</u>	<u>ERROR %</u>
	ml (f: 1,0235)	g. (corregido del ens. en bl.)	
1	2,53	0,00986	- 1,4
2	2,62	0,00985	- 1,5
3	2,60	0,00985	- 1,5
4	2,59	0,00985	- 1,5
5	2,62	0,00985	- 1,5
6	2,56	0,00985	- 1,5
7	2,48	0,00989	- 1,1
8	2,52	0,00986	- 1,4

9	2,55	0,00985	- 1,5
10	2,51	0,00986	- 1,4
11	2,45	0,00989	- 1,1

Volumen total BrO_3K 0,05N: 7 ml

Exceso: 1,94 ml

<u>Nº DETERM.</u>	<u>$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ Gast.</u> ml (f: 1.0235)	<u>OXINA</u> g. (corregido del ens. en bl.)	<u>ERROR %</u>
1	7,36	0,00987	- 1,3
2	7,30	0,00989	- 1,1
3	7,31	0,00989	- 1,1
4 (f:1.0076)	7,51	0,00985	- 1,5
5	7,48	0,00985	- 1,5
6	7,48	0,00985	- 1,5
7	7,48	0,00985	- 1,5

Volumen total BrO_3K 0,05N: 7,5 ml

Exceso: 2,04 ml

<u>Nº DETERM.</u>	<u>$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ Gast.</u> ml (f: 1,0076)	<u>OXINA</u> g. (corregido del ens. en bl.)	<u>ERROR %</u>
1	9,95	0,00986	- 1,4
2	9,85	0,00990	- 1,0
3	9,95	0,00986	- 1,4
4	9,80	0,00991	- 0,9
5	9,84	0,00990	- 1,0
6	9,87	0,00990	- 1,0
7	9,83	0,00990	- 1,0
8	9,79	0,00991	- 0,9

Volumen total BrO₃K 0,05N: 8 ml

Exceso: 2,54 ml

(Ver determinaciones pág. 20)

Volumen total BrO₃K 0,05N: 8,5 ml

Exceso: 3,04 ml

<u>Nº DETERM.</u>	<u>SpO₃Na₂ Gart.</u> ml (f: 1,0068)	<u>OXINA</u> g. (corregido del ens.en bl.)	<u>ERROR %</u>
1	14,19	0,01012	+ 1,2
2	14,21	0,01011	+ 1,1
3	14,53	0,00998	- 0,2
4	13,90	0,01021	+ 2,1
5	14,55	0,00998	- 0,2
6	14,16	0,01012	+ 1,2
7	14,50	0,00998	- 0,2
8	13,90	0,01021	+ 2,1
9	13,90	0,01021	+ 2,1

Volumen total BrO₃K 0,05N: 9 ml

Exceso: 3,54 ml

<u>Nº DETERM.</u>	<u>SpO₃Na₂ Gart.</u> ml (f: 1,0068)	<u>OXINA</u> g. (corregido del ens.en bl.)	<u>ERROR %</u>
1	15,70	0,01046	+ 4,6
2	16,29	0,01024	+ 2,4
3	15,75	0,01046	+ 4,6
4	16,05	0,01034	+ 3,4
5	16,46	0,01018	+ 1,8
6	16,13	0,01028	+ 2,8
7	16,01	0,01034	+ 3,4

8 (f:1,0073)	16,90	0,01002	+ 0,2
9	16,60	0,01013	+ 1,3

Ensayos en blanco correspondientes a los ensayos hechos con distintos excesos de BrO_3K 0,06N:

Llevados a cabo en las mismas condiciones que el dosaje de oxina, gastaron:

<u>FeO_3Na 0,01N</u>	<u>BrO_3K 0,06N</u>	<u>Br total</u>	<u>Br determinado</u>	<u>Br</u>
ml (f:1,0107)	ml	g. (calculado)	g	g (diferencia)
29,47	6	0,023970	0,023803	0,000167
34,35	7	0,027965	0,027744	0,000221
36,82	7,5	0,029962	0,029739	0,000223
39,28	8	0,031960	0,031726	0,000234
41,72	8,5	0,033957	0,033698	0,000259
44,19	9	0,035955	0,035692	0,000263

Conclusiones:

La cantidad de BrO_3K a agregar debe ser moderada.-

La observación de los resultados obtenidos permite deducir que el exceso aceptable está comprendido entre 2 y 3 ml.- Por debajo de 2 ml se obtienen valores por defecto y todo exceso superior a 3 ml, conduce siempre a un mayor error por exceso, que se atribuye a la volatilidad del bromo.-

El compuesto de adición que forman el I_2 con la dibromoxina, precipita sólo cuando el exceso de BrO_3K pasa de 2,04 ml.-

Ensayos realizados con el reactivo diluido:

REACTIVOS:

Solución de oxina 0,05 %: preparada por dilución de 10 ml de solución de oxina 0,5 %, llevando a 100 ml con acético 2 N (2 ml corresponde a 0,001 g).-

BrO₃K 0,005 N standard: pesar 0,1391 g y diluir a 1000 ml con agua.-

BrK; IK; ClH 2,5 N.-

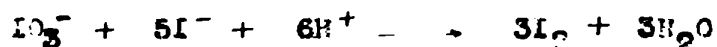
S₂O₈Na₂ 0,001 N: pesar 0,25 g y llevar a 1000 ml con agua.-

IO₃K 0,005 N standard: pesar 0,1783 g y llevar a 1000 ml con agua.-

ClH N; Cl₄C (indicador).-

Standardización del S₂O₈Na₂ 0,001 N contra IO₃K 0,005 N:

Se basa en la siguiente reacción:



Procedimiento:

Medir exactamente 8 ml de solución standard IO₃K 0,005 N en bureta calibrada de 25 ml, agregar 17 ml H₂O, 0,1 g IK y 0,5 ml ClH N.-

Titular con solución S₂O₈Na₂ con constante agitación, agregar unos pocos ml de Cl₄C cuando el color del líquido haya llegado a amarillo pálido y continuar titulando hasta que desaparezca el color violáceo de la capa de Cl₄C.-

Volumen de oxina 0,05 %: 2 ml

BrO₃K 0,005 N: cantidad calculada 5,46 ml, con exceso 8 ml.-

BrK y IK: 0,008 g (doble de la cantidad requerida)

Volumen total: variable.-

t: 5 min.

Volumen total: 15 ml

<u>Nº DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (f: 1,0271)	<u>OXINA</u> g. (corregido del ens. en bl.)	<u>ERRORES</u>
1	11,60	0,001007	+ 0,7
2	11,82	0,000998	- 0,2
3	11,70	0,001003	+ 0,3
4	11,71	0,001003	+ 0,3

Volumen total: 8 ml

1	11,72	0,001003	+ 0,3
2	11,71	0,001003	+ 0,3
3	11,80	0,000998	- 0,2
4	11,58	0,001007	+ 0,7

Procedimiento: 2 ml de solución acética de oxina 0,25 %, medidos exactamente en bureta calibrada de 5 ml y contenidos en vaso erlenmeyer de 150 ml, se llevan a volumen conveniente, con CLH 2,5 N, agregar, agitando hasta su disolución, 0,008 g BrK (cantidad de cálculo 0,004 g) y 2 gotas de M.O. al 0,1 % y gota a gota 8 ml de solución standard BrO₃K 0,005 N.- Tapar inmediatamente.- El exceso de bromo formado se pone en evidencia por el olor y color fuertemente amarillo de la mezcla.-

Dejar 2-3 minutos y enseguida agregar 0,008 g IK, agitar hasta disolverlo y titular con solución standard S₂O₃Na₂ 0,001 N hasta cerca del punto final, agregar unos pocos ml de Cl₄C, agitar fuertemente y continuar titulado hasta que la capa de Cl₄C se decolore.-

t: min.

Volumen total: 4 ml

<u>Nº DEEPM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (f:1,0271)	<u>OXINA</u> g. (corregido del ens. en bl.)	<u>ERROR %</u>
1	11,76	0,001003	+ 0,3
2	11,81	0,000998	- 0,2
3	12,15	0,000989	- 1,1
4 (f:1,0261)	11,76	0,001003	+ 0,3
5	11,55	0,001011	+ 1,1
6	11,65	0,001007	+ 0,7
7	11,71	0,001003	+ 0,3

Ensayo en blanco:

Se lleva a cabo en las mismas condiciones que el dosaje de oxina, en vaso erlenmeyer de 150 ml, con 15 ml ClH 2,5 N, 0,008 g BrK, 2 gotas N.O. y 8 ml BrO₃K 0,005 N.- Esperar 2-3 minutos y agregar 0,008 g IK.- Titular con S₂O₃Na₂ 0,001 N y con Cl₄C como indicador.-

llevó: 1) 38,68 ml S₂O₃Na₂
2) 38,63 ml "

corresponde a 0,00002 g Br, gastados en destruir el indicador.-

8 ml BrO₃K 0,005 N equivalen a 0,00312 g Br.-

Conclusiones:

El procedimiento permite dosar 0,01 - 0,001 g de oxina, con muy buena recuperación (error ± 0,3 %).- Cantidades del orden de 0,1 mg de oxina se recuperan ya con error del 8-10 %.-

DOSAJE DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE Mg COMO OXINATO:

REACTIVOS:

Solución de oxina 0,5 % en CH_3COOH 2N.

NaOH 0,1 N y 0,01 N ClH 2,5 N

Rojo fenol 0,1 % (alcohol 20 %) - pH 6,8-8,0

K_2CrO_7 standard 0,05 N BrK y IK

$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,01 N solución de almidón 0,2 %

Solución acuosa Metil Orange 0,1 %

Solución de $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$ 2 %

Solución alcohólica 96° amoniacal 10 %

La precipitación del complejo se ha realizado en solución standard de SO_4Mg preparada a partir de $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ C.A.F.Kahlbaum.-

El contenido exacto de Mg en la droga fué determinado por duplicado, por el método de Epperson (precipitado como $\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Mg}$, ignición y pesada como $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$).-

La solución contiene 2,1040 g de la sal por litro.-En cada determinación se usaron 4 ml de solución que corresponde a 0,85 mg Mg.-

Principio

El método se funda en la formación del complejo Mg-8 hidroxiquinolina, su hidrólisis y subsiguiente determinación de hidroxiquinolina libre en medio ácido, por bromuración con exceso moderado de bromo y valoración de ese exceso dehalógeno por iodometría.-

Procedimiento:

Formación del precipitado:

4 ml de la solución conteniendo Mg^{++} de reacción neutra, son intro

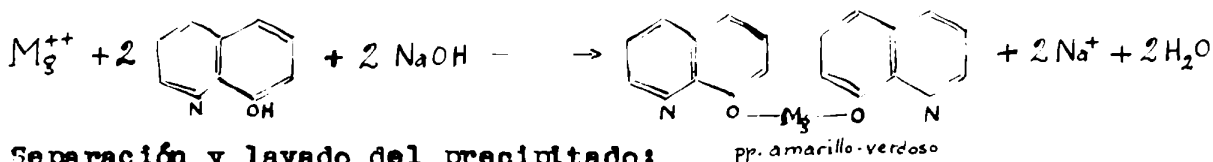
ducidos en respectivos tubos de centrífugo Pyrex y colocados en B.M. de agua, calentado previamente hasta 60°.- Elevar gradualmente la temperatura hasta 80°.- Agregar a uno de los tubos un ml de solución de $C_2O_4(NH_4)_2$ 2% (1) y cantidad suficiente del reactivo (3 ml solución acética de oxina al 0,5 %).- El exceso de oxina es de 1 ml sobre la cantidad calculada para precipitar 0,83 mg Mg.- Un gran exceso de oxina se adsorbe al precipitado y lleva a errores por exceso.-

Agitar bien, agregar 3 gotas de rojo fenol y luego gota a gota, solución de NaOH de dilución conveniente (0.1N) para ir alcalinizando muy lentamente.- Se agita en forma vigorosa hasta cerca del punto final y continúa con NaOH aún más diluido (0,01N) hasta viraje del indicador y prudentemente se agrega 2 a 3 gotas en exceso, hasta que el precipitado se reúna bien y el líquido sobrenadante quede límpido.-

Es importante no agregar un fuerte exceso de álcali, para evitar redisolución del precipitado.- El final de la precipitación es claro, pues el precipitado sedimenta rápidamente, el líquido queda transparente y al agregar el exceso de NaOH se observa que no precipita más.-

Digerir 10-15 minutos, dejar lo menos 1 hora en reposo, enfriándose lentamente.- Si es posible dejar reposar durante la noche.-

El esquema de la reacción producida es:



Separación y lavado del precipitado:

Retirar la varilla y centrifugar.- Sifonar el líquido sobrenadante con cuidado, lavar con unos 6 ml de alcohol 960 amoniacal 10 %, el sifón y las paredes del tubo de centrifuga; remover bien el precipitado con la varilla, colocando unos instantes en B.M. hirviente.- Enfriar

(1) El $C_2O_4(NH_4)_2$ en exceso que quedaría después de precipitar 5 mg Ca^{++}

y centrifugar.- Se hace otro lavado y un tercero si es necesario, como se indicó anteriormente.-

Disolución del precipitado:

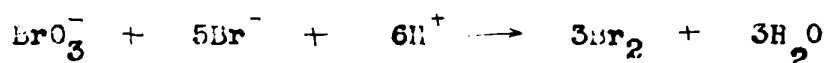
Por último el precipitado Mg-oxina es disuelto en unos 5-7 ml ClH 2,5 N, dejando unos minutos hasta total disolución.-

Verter la solución amarillo pálido en vaso erlenmeyer de 150 ml, ayudando con varilla y lavando la varilla, el sifón y las paredes del tubo de centrifuga varias veces con 3-4 ml ClH 2,5 N y llevar a volumen de 20 ml con el mismo ácido.-

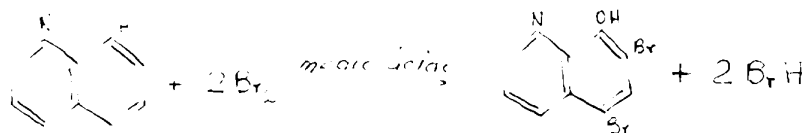
Dosaje de la oxina disuelta, por volumetría:

Agregar 0,08 g BrK, agitando hasta disolver, luego dos gotas de M.O. y lentamente 3 ml BrO₃K 0,05 N.-

Con el Br₂ formado por la reacción:



Se bromura la oxina liberada como indica la ecuación siguiente:



Tapar el frasco inmediatamente, para evitar pérdida de bromo, dejar 3 minutos en contacto, agitando y enseguida agregar 0,08 g IK y titular con S₂O₃Na₂ 0,01 N standard, el I₂ liberado por el exceso de Br₂.- Casi al final de la titulación agregar unos pocos ml de solución de almidón y continuar titulando hasta desaparición del color azul par duzco y aparición del tinte amarillo pálido de la solución.-

Ensayo en blanco:

Cuatro determinaciones en blanco fueron realizadas en las mismas condiciones que la solución conteniendo Mg^{++} , quedando la mezcla contenida en el tubo de centrifuga perfectamente limpia (prueba del grado de pureza de los reactivos usados).-

El único gasto de bromo apreciable en el ensayo es el que corresponde al indicador Metil Orange, agregado para indicar el exceso de BrO_3K .-

ESTIMACION DE 0,83 mg Mg:

t: 3min.

Volumen BrO_3K 0,05 N: 2 ml

BrK y IK: 0,08 g

	<u>Na_2O_3 0,01N</u>	<u>OXINA</u>	<u>Mg Recuperado</u>
	<u>ml (f: 1,0068)</u>	<u>mg. (corregido del ens.en bl.)</u>	<u>mg</u>
Con oxalato	12,40	9,87410	0,827
Sin "	11,70	10,1252	0,849
Con "(f1.0068)	12,23	9,92729	0,832
Sin "	11,97	10,0266	0,840
Con "	12,41	9,86600	0,827
Sin "	11,95	10,03394	0,841

(0,000234 g Br es lo gastado en el ensayo en blanco).-

Valor promedio de las 6 determinaciones: 0,836 mg.-

<u>ERRORES %</u> <u>Individual</u>	<u>DESVIACIONES INDIV.</u> <u>del valor medio:mg</u>	<u>% DESVIACION</u> <u>del valor medio</u>
- 0,4	- 0,009	- 1,0
- 2,2	+ 0,013	+ 1,5
- 0,2	- 0,004	- 0,4
+ 1,2	+ 0,004	+ 0,4
- 0,4	- 0,009	- 1,0
+ 1,3	+ 0,006	+ 0,6

Conclusiones:

Se observa en las determinaciones anteriores que en presencia de oxalato, los resultados obtenidos son muy buenos, recuperando el Mg con pequeños errores por defecto, como si el oxalato evitara la adsorción de oxina, que impurifica el precipitado.-

En los tubos sin oxalato, se recuperó el Mg con mayor error y por exceso.-

Se cumple en todos los ensayos lo comprobado ya por Javillier y Lavolley en su trabajo anteriormente citado.-

DETERMINACION DE 0,083 mg Mg:

La solución de Mg^{++} contiene 0,4208 g de $SO_4Mg \cdot 7H_2O$ por litro.-
Se usó 2 ml en cada determinación.-

En los ensayos realizados con solución acética de oxina 0,05 %, se observó que la precipitación en algunos casos era incompleta y en otros no se producía.- Los dosajes se han realizado sin inconveniente con solución alcohólica del reactivo.-

El procedimiento seguido es el mismo dado anteriormente, con excepción de la cantidad de muestra a tomar (2 ml); la solución alcalina para precipitar más diluida (0,01N) usando Cl_4C como indicador al final de la titulación con $S_2O_3Na_2$ 0,001N (standarizado contra IO_3K 0,005 N), igual que en el ensayo en blanco.-

ESTIMACION DE 0,083 mg de Mg (83 %):

t: gmin.

Volumen BrO_3K 0,005 N: 8 ml

BrK y IK : 0,008 g

<u>$S_2O_3Na_2$ 0,001N</u>	<u>OXINA</u>	<u>Mg. Recuperado</u>
ml (f: 1,0271)	% (corregido del ens. en bl.)	%
12,42	977,6809	81,9
12,80	962,3795	80,7
12,45	975,9736	81,8
12,57	971,5037	81,4
13,05	953,3116	79,9
12,57	971,5037	81,4

(0,0000211 g Br gastados en el ensayo en blanco.-

Valor promedio de 6 determinaciones: 81,2 %

<u>ERROR % Individual</u>	<u>DESVIACIONES INDIV. del valor medio:</u>	<u>% DESVIACION del valor medio</u>
- 1,3	+ 0,7	+ 0,8
- 2,8	- 0,5	- 0,6
- 1,3	+ 0,6	+ 0,7
- 1,9	+ 0,2	+ 0,2
- 3,7	- 1,3	- 1,6
- 1,9	+ 0,2	+ 0,2

DETERMINACION DE 41,5 Y DE Mg:

La solución de Mg^{++} contiene 0,2104 g de $SO_4 Mg \cdot 7H_2O$ por litro.-

Tomar 2 ml cada determinación.-

Procedimiento:

El mismo antes citado, con las variantes de precipitar el complejo con 2 ml (con exceso) de solución de oxina 0,05 % y solución de NaOH de mayor dilución (0,001N).-

ESTIMACION DE 41,5 Y DE Mg:

t: 3 min.

Volumen BrO_3K 0,005 N: 4 ml

BrK y IK : 0,004 g

<u>SO_4Na_2 0,001N</u>	<u>OXINA</u>	<u>Mg Recuperado</u>
<u>ml (f: 1,0303)</u>	<u>% (corregido del ens.en bl.)</u>	<u>Y</u>
6,05	494,3477	41,4
6,09	492,8531	41,3
6,17	488,8656	40,9
6,07	493,6004	41,3
5,95	498,0841	41,7
6,40	481,2701	40,3

(Ensayo en blanco: gastó 0,0000105 g Br)

Br total calculado: 0,0015980.g

Valor promedio de las 6 determinaciones: 41,1^Y

<u>ERRORES % Individual</u>	<u>DESVIACIONES INDIV. del valor medio:</u>	<u>% DESVIACION del valor medio</u>
- 0,2	+ 0,3	+ 0,7
- 0,4	+ 0,2	- 0,4
- 1,4	- 0,2	- 0,4
- 0,4	+ 0,2	+ 0,4
+ 0,4	+ 0,6	+ 1,4
- 2,8	- 0,8	- 1,9

DETERMINACION DE 20,7^Y DE Mg:

Procedimiento:

Siguiendo la técnica dada en el caso anterior precipitar el Mg con 1 ml de solución de oxina 0,05 %.-

Los tubos de centrifuga usados para estas determinaciones son de menor diámetro: parte superior 1,5 cm., diámetro menor en la porción terminal 0,5 cm.-

DETERMINACION DE 20,7^Y DE Mg:

t: 3min.

<u>S₂O₃Na₂ 0,001N</u>	<u>Volumen BrO₃K 0,005 N: 2 ml</u>	<u>BrK y IK: 0,002 g</u>
<u>ml (f: 1,0240)</u>	<u>% OXINA (corregido del ens.en bl.)</u>	<u>Mg Recuperado</u>
3,34	236,1444	19,8
3,39	234,2876	19,6
3,40	234,2876	19,6
3,40 (f:1,0225)	238,9115	20,0

Br total calculado: 0,7990 mg.-

Ensayo en blanco: gastó 0,0053 Br mg.-

Valor promedio de las 4 determinaciones: 19,7^Y-

<u>ERROR %</u> <u>Individual</u>	<u>DESVIACIONES INDIV.</u> <u>del valor medio:</u>	<u>% DESVIACION</u> <u>del valor medio</u>
- 4,3	+ 0,1	+ 0,5
- 5,2	- 0,1	- 0,5
- 5,2	- 0,1	- 0,5
- 3,3	+ 0,3	+ 1,5

Conclusiones:

Con los títulos de las soluciones usadas, se does, con buena recuperación, desde 830Y á 20Y de Mg.- Una dilución conveniente de las soluciones tituladas, permite estimar más pequeñas cantidades de Mg⁺⁺, pero ya con error mayor del 10 % del valor teórico.-

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió sucesivamente:

1) Las condiciones que permiten realizar un buen dosaje del reactivo (oxina) por bromometría.-

Los factores que pueden tener influencia en la bromuración se han fijado como sigue:

a) La temperatura a la cual se realiza la determinación es la de la habitación.-

b) La acidez clorhídrica del medio es 2,5 N (estudiada y fijada ya por Kolthoff).-

c) La velocidad de agregados del BrO_3K es lenta, echándose gota a gota.- El tiempo empleado en agregar 8 ml del oxidante a la solución de oxina es de 2^{min.} 40^{seg.}.-

d) Exceso de BrO_3K a agregar: la cantidad de BrO_3K a agregar debe ser moderada.- La observación de los resultados obtenidos permite deducir que el exceso aceptable está comprendido entre 2 y 3 ml.- Por debajo de 2 ml, se observan valores por defecto y todo exceso superior a 3 ml, conduce siempre a un mayor error por exceso, que se atribuye a la volatilidad del Br_2 .-

El compuesto de adición que forma el I_2 con la dibromoxina, precipita (en forma de floculaciones), sólo cuando el exceso de BrO_3K pasa de 2,04 ml. aproximadamente.

e) Tiempo de contacto de la solución bromurante con la oxina:

Se observa en los resultados obtenidos, que el tiempo de bromuración no deberá ser menor de 1 minuto, ni mayor de 5 minutos, después de agregado el BrO_3K .- Ya a los 5 minutos aunque los valores son aceptables, se observa en su mayoría que son por exceso y a los 6 minutos más altos aún.-

f) El procedimiento permite dosar 0,01-0,001 g de oxina, con muy buena recuperación (error \pm 0,3 %).- Cantidades del orden de 0,1 mg oxina se recuperan ya con error del 8-10 % del valor teórico.-

g) El volumen inicial más conveniente, usado para dosar 0,01 g oxina es de 15-20 ml, llevados con ClH 2,5 N y para 0,001 g oxina un volumen de 4-8 ml con el mismo ácido.-

2) Condiciones que permiten realizar una buena precipitación y recuperación de Mg y dosaje del mismo en una solución estándar de $\text{SO}_4\text{Mg}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$.-

La precipitación de Mg^{++} por el reactivo, se realizó en soluciones de SO_4Mg , preparadas a partir de $\text{SO}_4\text{Mg}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ C.A.F. Kahlbaum, cuyo contenido exacto de Mg fué determinado por duplicado por el método de Epperson (precipitado como $\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Mg}$, ignición y pesado como $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$).-

La técnica aplicada está basada en la de Javillier y Lavolley (19) con ciertas modificaciones.- Esta técnica es sencilla, rápida y accesible al uso diario del laboratorio.-

a) El exceso de oxina es de 1 ml sobre la cantidad calculada.- Un gran exceso del reactivo es adsorbido por el precipitado y lleva a errores por exceso.-

b) Se opera a temperatura cerca de ebullición en B.M., colocando los tubos en baño de agua calentado previamente a unos 60° y elevando la temperatura gradualmente hasta 80° .- De esta manera la reacción es completa en pocos minutos.-

c) La solución de NaOH usada es más diluída que la empleada por los autores antes nombrados.- Se va alcalinizando así muy lentamente el medio y se obtiene una buena precipitación del oxinato.-

En la mayoría de los métodos realizados por otros autores, la alcalinización se hace con NH_4OH conc.

d) El precipitado una vez formado, es conveniente dejarlo lo menos una hora, enfriándose así lentamente, antes de centrifugar.-

e) El oxinato es disuelto en ClH 2,5 N y llevado a volumen conveniente (15-20 ml) con el mismo ácido y en la técnica de la bromuración se tiene en cuenta las mismas indicaciones dadas ya para la determinación de oxina sola.-

Es conveniente la presencia de un indicador para el fin de la bromuración, pues la titulación directa por BrO_3K no da buenos resultados, ya que el punto final es difícil de observar con exactitud y permite agregar así un exceso moderado del reactivo.- En este caso se usó Metil Orange que al destruirse produce un gasto de Br_2 (apreciado en el ensayo en blanco), introduciendo así un gasto sistemático.-

f) En la titulación iodométrica, se usó como indicador el almidón cuando el título del $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ era 0,01 N, para mayor dilución del mismo, resultó más conveniente el Cl_4C para apreciar el punto final.-

g) Se observa en las determinaciones realizadas con 830 $\mu\text{de Mg}$, que en presencia de oxalato, los resultados obtenidos son muy buenos, recuperando el Mg con pequeños errores por defecto, como si el oxalato evitara la adsorción de oxina, que impurifica el precipitado.- En los tubos sin oxalato, se recuperó el Mg con mayor error y por exceso.-

Se cumple en todos los casos lo comprobado ya por Javillier y Lavollay en su trabajo.-

h) En los análisis realizados con cantidades a partir de 0,083 mg Mg y cantidades menores, se observó que trabajando con solución acética de oxina 0,05 %, la precipitación en algunos casos era incompleta y en otros no se producía.- Estos dosajes se han realizado sin inconveniente con solución alcohólica del reactivo.-

i) La influencia del diámetro en los tubos de centrifuga es grande.- Las determinaciones de muy pequeñas cantidades de Mg realiza-

das en los mismos tubos que para cantidades del orden de 830 γ de Mg (largo : 14 cm ; diam. mayor : 4,5 cm ; diam menor (p. terminal) : 8 mm.) resultaron inconvenientes para cantidades del orden de 83-20 γ de Mg, pues se obtuvieron grandes errores por defecto.- Los tubos de centrífuga usados para estas determinaciones son de mucho menor diámetro.-

j) Con los títulos de las soluciones usadas, se dosa, con buena recuperación desde 830 γ a 20 γ de Mg.- Una dilución conveniente de las soluciones tituladas, permite estimar más pequeñas cantidades de Mg, pero ya con error mayor del 10 % del valor teórico.-

—
María Helena ...

BIBLIOGRAFIA

- | | | | | |
|------|-----------------------------|------------------------------------|----------------------------------|--------|
| (1) | Fox J.J. | Journ.Chem.Soc. | <u>97</u> , 1119 | (1910) |
| (2) | Berg R. | Z.Anal.Chem.(1927) | Chem.Abstr.
2449 ² | (1927) |
| (3) | Berg R. | J.Prakt.Chem.(1927) | Chem.Abstr.
1237 ² | (1927) |
| (4) | Hahn F.L.and
Karl Viwerg | Z.Anal. Chem.(1927) | Chem.Abstr.
2444 ⁶ | (1927) |
| (5) | Strebinger E.
and W.Reif | Mikrochem.Pregl
Festschr (1929) | Chem.Abstr.
2397 ⁵ | (1930) |
| (6) | Hough W.A.and
J.Ficklen | J.Am.Chem.Soc. | <u>52</u> , 4752-5 | (1930) |
| (7) | Bomskov C. | Z. Physiol.Chem.
(1931) | Chem.Abstr.
941 ⁴ | (1932) |
| (8) | Hahn F.L. | Z.Anal.Chem.
(1931) | Chem.Abstr.
5868 ² | (1931) |
| (9) | Pedmond J.C.
and Bright | Bur.Stand.J.Research | <u>6</u> , 113-20 | (1931) |
| (10) | Greenberg y
Mackey | J. Biol. Chem. | <u>96</u> , 419 | (1932) |
| (11) | Bomskov C. | J. Biol. Chem. | <u>99</u> , 17 | (1932) |
| (12) | Pedmond J.C. | Bur. Stand J.
Research | <u>10</u> , 823-6 | (1933) |
| (13) | Fleck H.R. y
Ward A.M. | The Analyst | <u>58</u> , 388 | (1933) |
| (14) | Glomaud G. | J.Pharm.et Chimie | <u>19</u> , 14 | (1934) |
| (15) | Velluz L. | Comp. Rend.Soc.Biol. | <u>105</u> , 253 | (1934) |
| (16) | Velluz L. | J. de Pharm.et Chimie | <u>19</u> , 346 | (1934) |

- (17) Arnoux M. *Comp. Rend. Soc. Biol.* 216, 436 (1934)
- (18) Lavolloy *Bull. Soc. Chim. Biol.* 17, 434 (1934)
- (19) Javiller y
Lavolloy *Bull. Soc. Biol.* 16, 1531-41 (1934)
- (20) Vacetich D. *Rev. Fac. Cien. Quim.* 0, 81-9 (1934)
(Univ. La Plata)
- (21) Hoffman W. *J. Biol. Chem.* 118, 37-45 (1937)
- (22) Trab. IX Congr. Intern. Quim. Pura
y aplicada. *4, Quim. Analítica*
Madrid (1934)
- (23) Lehrman L. Manes
and Kramer *J. Am. Chem. Soc.* 59, 941-2 (1937)
- (24) Wolff P. *Comp. Rend. Soc. Biol.* *Chem. Abstr.*
7951⁷ (1938)
- (25) Kolthoff and
Sandell *Text. Quant. Inorg. Anal* *351 y 609* (1938)
- (26) Frederick, Smith
and. May *J. Am. Ceram. Soc. (1939)* *Chem. Abstr.*
2440³ (1939)
- (27) Metson A. J. *New Zealand J.* 22, 125-35 (1941)
Sci. Tech.
- (28) Beech M. *Ind. Eng. Chem.* 13, 436-41 (1941)
Anal. Ed.
- (29) Sideris C. P. *Ind. Eng. Chem.* 12, 232 (1940)
Anal. Ed.
- (30) Miller and
Mc Kennan *J. Chem. Soc.* 656-9 (1940)
- (31) Chirnside, Peit-
chard, Pooksky *The Analyst* *Chem. Abstr.*
(1941) 55¹ (1942)
- (32) Hillebrand and
Sandell *Applied Inorg. Analysis*