

Tesis de Posgrado

Determinación volumétrica de sulfatos en aguas de calderas con solución de cloruro de bario usando tetrahidroquinona como indicador interno

Caballero, Beatriz Tomasa

1953

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:

Caballero, Beatriz Tomasa. (1953). Determinación volumétrica de sulfatos en aguas de calderas con solución de cloruro de bario usando tetrahidroquinona como indicador interno. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0768_Caballero.pdf

Cita tipo Chicago:

Caballero, Beatriz Tomasa. "Determinación volumétrica de sulfatos en aguas de calderas con solución de cloruro de bario usando tetrahidroquinona como indicador interno". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0768_Caballero.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FCEN-BA

Universidad Nacional de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

DETERMINACION VOLUMETRICA DE SULFATOS EN AGUAS
DE CALDERAS CON SOLUCION DE CLORURO DE BARIO USANDO TETRA-
HIDROXIQUINONA COMO INDICADOR INTERNO/

Resumen del trabajo de tesis presentado por
Beatriz T. Caballero para optar al título de Doctora
en Química.-

Noviembre de 1953

Res. de Tesis 768

CONCLUSIONES

Se ha estudiado el método de valoración de sulfatos en aguas de calderas con solución de cloruro de bario usando como indicador interno, la sal sódica sódica de la tetrahidroxiquinona verificándose lo siguiente:

1) La titulación debe efectuarse en medio alcohólico 50% para asegurar la insolubilidad del sulfato de bario. A tal efecto debe efectuarse un ensayo de orientación previo a fin de conocer cual debe ser la concentración de la solución de cloruro de bario a usarse de tal manera de no variar excesivamente la relación agua : alcohol igual a uno.-

El alcohol etílico y el isopropílico pueden usarse indistintamente, pero por razones económicas se recomienda el primero.-

También por esta última razón es conveniente que el volumen total (muestras reactivos alcohol) sea de unos 50 mls, por lo que el volumen máximo de la muestra a usarse debe ser de 20 ml.

2) Dada la inestabilidad de las soluciones del indicador se recomienda usar 0,2 gr de una dispersión del mismo en cloruro de potasio (1 en 400); y además para obtener valores correctos y reproducibles, es necesario que en el momento de usarse dicha dispersión esté bien seca.-

3) A fin de sensibilizar el punto final de la titulación es conveniente el agregado de 5 ml de solución de nitrato de plata 0,03 N , ya que la opalescencia formada, debida al ClAg favorece la

observación del virage del indicador.-

4) El pH de la muestra a titular puede estar comprendido entre 4.0 y 8.3, siempre que no haya iones fosfatos presente. En este caso debe titularse a pH 4.0 .-

5) Los principales factores que intervienen en la valoración son:

- a) Iluminación de preferencia natural ;
- b) Velocidad constante de agregado de reactivo durante la titulación ;
- c) Agitación constante del erlenmeyer ; y
- d) Entrenamiento del operador en la observación del punto final, a fin de elegir siempre el mismo tono de virage del indicador.-

6) Para que no interfieran en la titulación los componentes usuales de las aguas de calderas, se procede de la manera siguiente:

a) Carbonatos e hidróxidos: Se ajusta a pH 4,0 ó a 8,3 con solución de ClH : el NaOH se transforma en ClNa y H₂O.- Los cloruros no interfieren dado que se incorporan al medio con el indicador. Los carbonatos se transforman en CO₂ o en CO₃H⁻ respectivamente.- Se efectuaron ensayos entre 100 y 500 ppm y se comprobó que no interfieren.-

b) Sílice: No interfiere en las concentraciones ensayadas: 50 - 100 ppm que son las habituales en aguas de calderas.-

c) Fosfatos: Se anula la interferencia titulando a pH 4,0 usando verde de bromo cresol como indicador.-

Las concentraciones ensayadas fueron de 20 - 60 ppm , que son las usuales en las aguas de calderas.-

d) Sulfitos: Su interferencia se anula hirviendo la muestra durante 5 minutos en medio ácido. Fueron ensayadas las concentraciones usuales en aguas de calderas: 20-50 ppm.-

7) Se ha verificado un error aproximado del 0,2 %

En las muestras problema ensayadas se ha constatado una diferencia del 0,2 % respecto de las determinaciones gravimétricas efectuadas.-

De todo lo que antecede llegamos a la conclusión de que es un método rápido y de resultados aceptablemente exactos para controles rutinarios de sulfatos en aguas de calderas.-

Walter Caballero

Universidad Nacional de Buenos Aires

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

DETERMINACION VOLUMETRICA DE SULFATOS EN AGUAS
DE CALDERAS CON SOLUCION DE CLORURO DE BARIO USANDO TETRA HI_
DROXIQUINONA COMO INDICADOR INTERNO/

Tesis presentada por Beatriz T. Caballero
para optar al título de Doctora en Química.-

Noviembre de 1953

TESIS: 768

CUERPO

Constituye para mí un deber dejar constancia de un agradecimiento póstumo al Dr. Eduardo García bajo cuya dirección se realizó la mayor parte del presente trabajo y cuya penosa desaparición impidiera dirigirle en su parte final.

Asimismo agradezco al Dr. Ariel H. Guerrero, su gentileza al hacerse cargo del mismo y a sus oportunas directivas que permitieron finalizarlo.

Agradezco al Dr. Arnoldo Ruspini la gentileza de hacer posible la presentación del mismo.-

A MI ESPOSO

A MIS PADRES Y HERMANOS

Resumen de los principales métodos para la Determinación de sulfatos en aguas.-

1.- Gravimétricos.-

2.- Volumétricos.-

3.- Colorimétricos.-

1.- Gravimétricos.-

Los principales métodos son :

a) Precipitación como sulfato de bario.- (1)

Es el método clásico de precipitación con solución de cloruro de bario al 10 % en medio ácido a pH 4.0.- El precipitado se filtra, lava y calcina a 800 °C y se pesa como sulfato de bario.-

Algunos autores (2) agregan solución saturada de ácido pícrico o agar-agar a fin de facilitar la aglutinación del precipitado, disminuyendo de esta manera el tiempo de digestión del precipitado.-

2.-Volumétricos

A).- Métodos basados en la formación del compuesto sulfato de bario mediante el agregado de solución de iones bario.-

I.- Valoración directa.-

a) Strebinger y Zombory (3) titulan la solución de sulfatos con solución de cloruro de bario usando como indicador interno rodizonato de sodio.-

b) A. Mutschin y R. Pollak (4) emplean el mismo método pero por retorno por considerar que el indicador es más sensible de este modo.-

c) W. Schroeder (5) estudió el método de valoración directa usando tetrahidroquinona sódica como indicador interno.-

d) L. Sheen ,H.Kahler y L.Betz(6) eliminan la interferencia de fosfatos titulando a pH 4.0, en vez de pH 8.3.-

e) C. Noll (7) sensibiliza el punto final agregando solución de nitrato de plata.-

f) S. de []alas y A. Valle (8) efectuaron un estudio crítico de los métodos de valoración directa que emplean rodizonato de sodio y tetrahidroxiquinona sódica como indicador interno.-

g) M. Venkatarama Iger (9) y M. Rane y K. Apte (10) titulan con solución de hidróxido de bario usando la sal sódica de la fluoresceína como indicador de adsorción.-

II.- Valoración del exceso de ión bario.-

a) A. Briwelc (11) precipita con solución de ión bario titulando el exceso de éste con cromato de potasio usando rojo metilo como indicador.-

b) A. Chalmer (12) y E. Schoch (13) luego de precipitar con cloruro de bario titulan el exceso de ión bario con carbonato de sodio usando timolftaleína como indicador.-

c) A. Bahrat (14) y P. Hamer (15) titulan el exceso de bario con palmitato de potasio usando fenolftaleína como indicador. Proponen igualmente el uso de estearato de potasio usando bromotimol como indicador.-

d) M. Lominikiewicz (16) titula el exceso de ión bario con solución 0,1N de $\text{CrO}_4\text{NH}_4\text{K}$ usando como indicador externo papel impregnado en bencidina.-

e) A. Vinogradova (17) emplea igual método pero usa como indicador externo, papel impregnado con dimetilparafenilendiamina.-

f) A. Vinogradova y A. Potoeva (18) y M. Romanov (19) titulan el exceso de ión bario con cromato de potasio usando ácido rosólido como indicador.-

g) M. Rendall y H. Stephenson (20) titulan el exceso de ión bario con fosfato disódico en medio alcohólico usando rojo metilo como indicador.-

h) M. Randall y H. Stephenson (21) proponen la precipitación con exceso de solución de $P_2O_7Na_4$.- Dicho exceso se hidroliza titulándose hasta viraje de fenolftaleína.-

i) F. Repiton (22) precipita los sulfatos con un exceso medido de ión bario, neutralizando éste con solución de dicromato de potasio. Valora el exceso de dicromato de potasio en una porción alícuota con solución de cloruro estannoso usando cloruro mercurico como indicador.-

j) I. Volthoff (23), M. Photiades (24) y J. Courtois y P. Bonjeau (25) precipitan los sulfatos en solución ácida con ión bario; el exceso de éste lo neutralizan con un exceso de solución de ión cromato, el cual se valora yodométricamente.-

k) Northall-Lawie (26) y R. Howden (27) precipitan con carbonato de sodio el exceso de ión bario.-titulan el exceso de carbonato de sodio en el filtrado con ácido clorhídrico 0,1 N usando ~~fenolftaleína~~ como indicador.-

l) J. Erlich (28) usa el método anterior pero titula con ácido sulfúrico 0,1 N usando heliantina como indicador.-

m) F. Benesch (29) precipita en solución neutra con hidróxido de bario, eliminando el exceso de ión bario con carbonato de amonio. Filtra y titula el ión carbonato en el filtrado con ácido sulfúrico 0,1 N usando heliantina como indicador.-

n) A. Jardin (30) y A. Rivett (31) precipitan el exceso de ión bario con oxalato de amonio. Filtran, lavan y disuelven el precipitado en ácido sulfúrico diluido, titulando con permanganato de potasio.-

o) J. Mehlig y E.H. Johnson (32) titulan en cambio el oxalato liberado con sulfato cérico amónico usando solución de o-fenantrolina ferrosa como indicador.-

o) O. Lupin (33) neutraliza el exceso de ión bario con dicromato de potasio titulando el exceso de dicromato con sulfato ferroso usando difenilamina como indicador.-

p) A. Mitchell y G. Smith (34) y H. Roemer (35) precipitan con exceso de ión bario en medio ácido. Luego neutralizan y añaden ligero exceso de dicromato de amonio. Filtran y titulan dicho exceso en el filtrado con $\text{SO}_4(\text{NH}_4)$ usando $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ como indicador externo.-

q) H. Roth (36) por su parte titula el exceso de ión bario con cromato de potasio usando indicador externo, papel impregnado en pp'diaminodifenilamina.-

r) F. Germuth (37) en cambio usa nitrato de plomo como indicador externo en la valoración del exceso de ión bario con cromato de potasio.-

s) E. Vernazza (38) titula exceso de ión bario con solución valorada de sulfato de sodio, usando como indicador externo partes iguales de una solución al 2% de Rojo Congo y de dicromato de amonio 0,02 N.-

t) H. Mastayer (39) agrega un exceso de solución de cloruro de bario y luego lleva a sequedad. El residuo lo disuelve en medio hidrosalcolico al 50% y titula el exceso de ión bario con solución de sulfato de amonio usando como indicador 0,25 mgr. de una mezcla formada por: 6,25 mgr. de Azil Victoria, 50 mgr. de rodizonato de sodio y 5,12 mgr. de talco.-

u) J. Manger, R. Nippler, R. Ingols (40) titulan el exceso de ión bario con solución de versenato(disodio, dihidrógeno, ~~etilendiamina~~ tetraacetato) efectuando la titulación en medio buffer de cloruro de amonio e hidróxido de amonio.-

B) Métodos basados en la precipitación como sulfato de plomo.-

a) A. Nikaido (41) y P. Grigov y S. Korol (42) titulan con solución de nitrato de plomo usando yoduro de potasio como indicador externo.-

b) G. Finch (43) agregan un exceso de acetato de plomo, precipitando sulfato de plomo. Valora el exceso de acetato de plomo en el filtrado con solución de molibdato de amonio usando tanino como indicador.-

c) W. Burg (44) titula en medio alcohólico al 50% y a pH 8,3 con solución de nitrato de plomo usando eritrosin B como indicador.

d) J. Ricci (45) precipita con nitrato de plomo usando eosina como indicador.-

e) R. Zeclerc (46) precipita como sulfato de plomo, neutralizando el exceso de ión plomo con molibdato de amonio.-

C) Métodos basados en la precipitación como sulfato de bencidina.

a) S. Synder (47) precipita a pH 4.0 con solución de bencidina y acetona. Se filtra el precipitado, se disuelve y se titula el ácido sulfúrico formado con hidróxido de sodio usando rojo fenol como indicador.-

b) H. Reschig (48) y M. Konorev (49) precipitan con clorhidrato de bencidina y titulan a viraje de fenolftaleína con solución de hidróxido de sodio.-

c) C. Cuschnir (50) reduce el sulfato combinado a la bencidina a SH₂ y determina ésta yodométricamente.-

3.- Métodos colorimétricos.-

A) Precipitación como sulfato de bencidina.-

a) B.S. Kahn y S. Leiboff (51) precipitan los sulfatos como sulfato de bencidina, el precipitado se diazota y copula con fenol en medio alcalino, produciéndose una coloración amarilla que es proporcional a la cantidad de bencidina. Se compara en colorímetro con

patrones que tienen concentraciones conocidas de sulfatos.-

b) E. Wakefield (52) precipita el sulfato también como sulfato de bencidina; el precipitado se lava con acetona, se centrifuga y seca. Se disuelve en ácido clorhídrico diluido, se trata con agua oxigenada diluida y una solución al 0,5% de cloruro férrico. El color amarillo desarrollado es proporcional a la cantidad de bencidina.-

c) T. Letonoff y J. Reinhold (53) precipitan como sulfato de bencidina y tratan el precipitado con sal sódica de la naftoquinona 4 sulfonato en medio buffer de $\text{BO}_3\text{Na}_3 - \text{NaOH}$.-

d) B. Klein (54) precipita como sulfato de bencidina y diazota la bencidina del precipitado con solución acuosa de N(1 naftil etilendiamina 2ClH).-

B) Precipitación como sulfato de bario.-

a) K. Lang (55) precipita como sulfato de bario con un volumen conocido de solución de cromato de bario N/1.000; el exceso de cromato de bario es eliminado alcalinizando la solución con hidróxido de calcio. El $\text{CrO}_4^{=}$ liberado por el $\text{SO}_4=$ es determinado colorimétricamente por la reacción de la difenilcarbazida.-

b) A. Sreschnikor y V. Prokonovic (56) precipita en forma análoga pero utilizando dicromato en lugar de cromato.-

c) E. Guarnieri (57) precipita la muestra a ebullición con solución clorhídrica de cromato de bario; neutraliza el exceso de cromato de bario alcalinizando con carbonato de calcio, filtra y compara el color del $\text{CrO}_4^{=}$ en el filtrado contra standard.-

IMPORTANCIA DE LA DETERMINACION DE SULFATOS

El objeto primario del tratamiento de las aguas de caldera ha sido prevenir la incrustación de tipo duro: sílice, silicatos y sulfato de calcio. Se tiende además a evitar la corrosión, formación de espuma y acción cáustica quebradiza.-

Los depósitos en una caldera a vapor causan un mayor consumo de combustible debido a los efectos aislantes de las incrustaciones. Esta pérdida ha sido a menudo subestimada, aunque probablemente no exceda de un 2 o 3%, excepto bajo condiciones extremadamente malas. En efecto, en plantas equipadas con sobrecalentadores, economizadores y precalentadores la pérdida puede ser mucho menor.-

La más seria objeción a los depósitos duros es su capacidad de aislación térmica que puede causar sobrecalentamientos y fallas del metal en las zonas afectadas.

Las severas condiciones de trabajo (presión, temperatura) que prevalecen en una caldera en las plantas modernas pueden causar quebraduras en el metal aún en el caso de capas delgadas de depósitos. El reemplazo de tubos de calderas en caso de rotura o desperfecto es muy costoso por el material a reemplazar y por la operación en sí; para evitar estos inconvenientes se emplea en las calderas aguas previamente tratadas, que se complementa con un tratamiento interno inmediatamente antes de ser usada.-

La necesidad de obtener para las calderas un agua de alimentación no corrosiva es obvia. especialmente si la planta está equipada con tubos de acero economizadores, que son muy sensibles a la acción del oxígeno disuelto en el agua.-

La formación de espuma y el arrastre de gotas de agua por el vapor, lo cual implica arrastre salino deben evitarse en toda cal-

dera: la cantidad de sólidos arrastrados es proporcional al grado de humedad del vapor y a la concentración de sólidos en el agua. Estos sólidos se depositan en los supercalentadores y en las turbinas y pueden llegar a afectar seriamente a éstas.-

Formación de incrustaciones.-

Las incrustaciones son formadas por las sales que constituyen la dureza de las aguas: carbonatos y sulfatos de calcio y magnesio y por extensión los silicatos.- Las sales de sodio a veces forman depósitos bajo ciertas condiciones. Estrictamente hablando no son incrustaciones, son depósitos debidos a excesiva concentración de dichas sales:-

Los carbonatos forman sólidos blancos, porosos, mientras que los sulfatos forman incrustaciones duras, casi adherentes, las cuales son muy difíciles de remover. Los silicatos forman incrustaciones duras y peligrosas. Depósitos de consistencia variable son formados por aguas que tienen diferentes cantidades relativas de carbonatos, sulfatos, y silicatos.-

Los depósitos se formarán aún en aguas de baja dureza debido a la progresiva concentración de las mismas en la caldera.-

La concentración salina aumenta indefinidamente, siendo limitado dicho aumento solamente por la "purga" que saca la cantidad de agua de la caldera que es reemplazada por agua de alimentación.-

Los depósitos ocurren porque la concentración de sales es superior a la que en las condiciones de presión y temperaturas normales de trabajo pueden mantenerse en solución. Siempre se trata de estar en equilibrio porque juega un rol muy importante el aspecto económico: mayor porcentaje de purga significa mayor consumo de agua tratada y lógicamente mayor costo.-

Los depósitos de sales pueden reducirse al mínimo por los siguientes medios:

- 1) Uso de agua destilada como agua de alimentación.-
- 2) Uso de aguas blandas, ya sea por el proceso cal-soda o por intercambio.-
- 3) Uso de aguas a las que se han agregado ciertos productos químicos que evitan el depósito duro, permitiendo la formación de incrustaciones blandas y fácilmente removibles.-

CORROSION EN CALDERAS

Es debida principalmente al oxígeno disuelto en al agua de alimentación.-

El grado de corrosión es influido por la cantidad de oxígeno disuelto y por la concentración en ión hidrógeno existente en el agua de caldera; un incremento de ambas acelera dicha acción.-

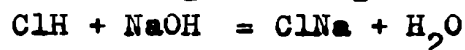
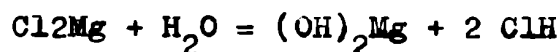
Las incrustaciones previenen o retardan el ataque corrosivo al interponerse entre metal y agua.-

La corrosión en calderas es combatida por:

- 1) Eliminación del oxígeno del agua de alimentación.-
- 2) Incremento del pH mediante adición de álcalis.-
- 3) Adicionando a las calderas sustancias químicas que se combinen con el oxígeno previniendo su acción.-

Existen aguas que aún no conteniendo oxígeno son corrosivas. Dichas aguas contienen cloruro de magnesio.-

$Cl_2Mg + H_2O = (OH)_2Mg + 2 ClH$ y es éste ClH el que ataca al metal. Se evita ello manteniendo una alcalinidad mínima de 250 ppm porque así se asegura la siguiente reacción:



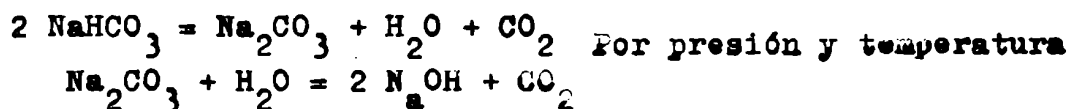
Acción caústica quebradiza.-

Existen dos tipos de quebraduras del metal:

- 1) Las debidas al ataque químico, y
- 2) Las debidas exclusivamente a la presión.-

Cabe considerar las primeras cuyos causantes son la soda cáustica y la sílice.-Durante muchos años se creyó que solamente la soda cáustica era la causante, pero de acuerdo con los trabajos de Schoroeder y Berk (58) se advirtió que también la sílice causa dichas fracturas.-

La sílice es un elemento natural de las aguas, no así la soda cáustica, que se forma de acuerdo con la siguiente reacción:



Las aguas que han sido ablandadas por el proceso zeolítico han transformado sus bicarbonatos de calcio y magnesio por los de sodio.-Aguas ablandadas por el proceso cal-soda contienen carbonatos de sodio dado el carácter propio del proceso.-

Inhibidores.-

Una vez comprobado el proceso quebradizo se observó que las fracturas no ocurren en calderas donde se mantiene un mínimo establecido de sulfato de sodio.- De ahí que se promulgaran una serie de recomendaciones para mantener en el agua de caldera una relación determinada de sulfato de sodio a alcalinidad total.-

De la American Society of Mechanical Engineers extraemos el siguiente párrafo: " Las fracturas que son generalmente inter-cristalinas ocurren solamente en las juntas y aparecen en ciertas calderas donde la concentración de sales es elevada; son atribuidas generalmente al efecto de soda cáustica.-

Dichos efectos han sido observados en calderas cuyas aguas contienen poca cantidad de sulfato de sodio en proporción a la alcalinidad total que es la suma de carbonato e hidróxido de sodio.-

Las relaciones mínimas a mantenerse para evitar la acción cáustica quebradiza son:

<u>Libras de presión</u>	<u>Sulfato de sodio</u>		<u>Alcalinidad total como CO_3Na_2</u>
0 a 150	1	a	1
150 a 250	2	a	1
Más de 250	3	a	1

Composición química de un agua de caldera.-

Un agua de caldera debe reunir ciertas condiciones para evitar:

- a) Depósitos e incrustaciones duras y adherentes.-
- b) Corrosión.-
- c) Formación de espuma y arrastre salino.-
- d) Acción caústica quebradiza.-

Forma de prevenirlos:

a) Depósitos duros y adherentes: Se evitan usando agua blanda y agregando fosfatos, taninos, nitratos o sulfonatos de lignina que con el calcio y el magnesio forman depósitos blandos. Además es necesario tener un máximo de sílice y un mínimo de causticidad para ser ello factible.-

b) Corrosión: Debe deaerearse el agua blanda y añadirse sulfito de sodio para fijar el oxígeno disuelto.-

c) Espuma y arrastre salino: Son consecuencia directa de la concentración de sales del agua de caldera. A mayor concentración mayor posibilidad de espuma y arrastre. Es necesario entonces que los sólidos disueltos no sobrepasen cierto límite.-

d) Acción caústica quebradiza: Deben mantenerse las relaciones especificadas de sulfato de sodio a alcalinidad total.-

El tipo actual de calderas que son las que trabajan más de 250 libras de presión requiere un agua de caldera de la siguiente composición:

Alcalinidad (ppm CO_3Ca).....200-250
Cloruros (ppm ClNa).....300-500
Sulfatos (ppm SO_4Na_2).....600-1.000
Sulfitos (ppm SO_3Na_2)..... 20-40
Fosfatos (ppm PO_4^{\equiv}).....15-50
Sílice (ppm SiO_2).....Menor de 100
pH.....11.0-11.6
Sólidos disueltos ppm.....900-1.800
Causticidad (ppm CO_3Ca).....120-200

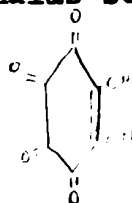
-----0-----

Método de valoración de sulfatos con tetrahidroxiquinona sódica como indicador interno.-

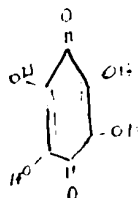
Entre los métodos volumétricos descriptos para valorar sulfatos, los más sensibles son los que usan sales sódicas de tetrahidroxiquinona y ácido rodizónico.-

Fundamento: Las sales sódicas de ambos compuestos son solubles en medio acuoso e hidroalcohólico dando soluciones de color amarillo, mientras que las sales báricas son insolubles y de color rojo, de manera que un exceso de reactivo en la valoración hace virar el color del amarillo al rojo.-

Ambos reactivos se comportan químicamente en forma semejante.- Sus fórmulas son:



Acido rodizónico



Tetrahidroxiquinona

En esta forma ácida se disuelven dando una solución incolora, la que vira al amarillo al pasar a la zona alcalina (formación de sales sódicas).-

Dado que en el presente trabajo se estudia el método de valoración directa de sulfatos con solución de cloruro de bario usando tetrahidroxiquinona sódica como indicador interno, detallaremos a continuación los trabajos realizados anteriormente:

W.C.Schroeder (5) estudió el método de valoración de sulfatos titulando con solución de cloruro de bario a pH 8,3 usando tetrahidroxiquinona como indicador interno. Indica que debido a que las soluciones acuosas de la tetrahidroxiquinona sódica son inesta-

bles, para poder ser usadas, deben ser recientemente preparadas, lo cual es un inconveniente. Es por ello que sugiere dispersar una pequeña cantidad de indicador, en una gran cantidad de cloruro de potasio seco (1 en 400) y agregar a cada determinación 0,20-0,22 grs de esta mezcla. La temperatura de la solución debe ser de 30°C.-

Las titulaciones se efectúan sobre 25 ml de muestra y afirman que por este método pueden determinarse cantidades de sulfatos comprendidas entre 25 y 800 ppm.- La solución de cloruro de bario que usa para titular es 0,025 N.- Al mismo tiempo que las determinaciones debe efectuarse un ensayo en blanco.-

No interfieren en la determinación 7,5 mg de carbonatos, 5 mgr de aluminio, 25 mgr de silicatos y 15 o más de magnesio. El calcio, sigue diciendo Schroeder no tiene efecto a menos que debido al medio alcohólico precipite como sulfato de calcio. Los hidróxidos y cloruros no tienen efecto alguno. Si existiese más de 0,6 mgr de fosfatos el blanco debe ser incrementado.-

R.T. Sheen, H.L. Kahler y L.D. Betz (6) continuaron el trabajo iniciado por Schroeder y afirman que puede determinarse hasta 30.000 ppm de sulfatos y 60 ppm de fosfatos no interfieren si se titula a pH 4.0.- La misma recomendación es efectuada por A. Scalamandré (59) Ensayan los autores citados anteriormente además del alcohol etílico el alcohol isopropílico y declaran que su uso es satisfactorio.- Por último afirman que comparando los resultados obtenidos con los del método gravimétrico de precipitación como sulfato de bario, el error es menor del 3%.-

PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS

(a-1) Solución patrón de sulfatos (1 ml = 1 mgr $\text{SO}_4^{=}$).-

Se ha empleado como droga patrón SO_4H_2 marca "Merck" de densidad 1,83.- A efectos de verificar el título de la solución preparada se le valoró por acidimetría con CO_3Na_2 previamente desecado a 270°C durante una hora.-

Se pesaron 2.0818 gr de SO_4H_2 y se diluyeron a 2.000 ml con agua destilada en matraz aforado.-

Técnica: Se pesaron 0,044 gr de CO_3Na_2 marca "Analar" previamente desecado a 270°C , se disolvieron en 100 ml de agua destilada y se tituló con la solución de ácido sulfúrico hasta viraje del indicador metil-orange.-

CO_3Na_2 pesados:	0.044 gr	0.044 gr
ml solución SO_4H_2 gastados:	41,50 ml	41,50 ml
ml ensayo en blanco:	0,20 ml	0,20 ml

Título de la solución: 1 ml = 0,965 mgr $\text{SO}_4^{=}$

(a-2) Solución de cloruro de bario (1 ml = 1 mgr $\text{SO}_4^{=}$).-

Se pesaron 2,5446 gr de $\text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ marca "C.PBaker's Analyzed" y se disolvieron en 100 ml de agua destilada. Se llevó a volumen en matraz aforado de 1.000 ml.-

(a-3) Solución de cloruro de bario (1 ml = 0,25 mgr $\text{SO}_4^{=}$).-

Se miden 250 ml de la solución (a-2) y se llevaron a volumen en matraz aforado de 1.000 ml.-

(a-4) Solución de cloruro de bario (1 ml = 2.997 mgr $\text{SO}_4^{=}$).-

Se pesaron 7.6266 gr de $\text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y se disuelven en 10 ml de agua destilada. Se lleva a volumen en matraz aforado de 1.000 ml.-

(a-5) Solución de cloruro de bario (1 ml = 3.996 mg $SO_4 =$).-

Se pesaron 10,1690 gr de $Cl_2 Ba.2H_2O$ y se disolvieron en 100 ml de agua destilada. Se llevaron a volumen en matraz aforado de 1.000 ml.-

(a-6) Indicador Tetrahidroxiquinona disódica marca "Lowens".-

Se utilizó ClK B.D.H. como disolvente del indicador.-

Preparación: 400 gr de cloruro de potasio desecado en estufa a $105^{\circ}C$ se pulverizaron en mortero de ágata. Se agregó luego 1 gr de tetrahidroxi quinona disódica. Se mezcló bien y se tamizó.-

(a-7) SOLUCION DE KOH 0.02 N.-

Se midieron 2 ml de solución N de ClH y se llevaron a volumen en matraz aforado de 1.000 ml.-

(a-8) Solución de nitrato de plata 0.03 N.-

Se pesaron 0,500 gr KO_3Ag y se disolvieron en 100 ml de agua destilada. Se llevó a volumen en matraz aforado de 1.000 ml.-

(a-10) Alcohol etílico de 96%.-

Las experiencias se realizaron siguiendo la técnica de la continuación se detalla:

25 ml de solución (a-1) se neutraliza cuidadosamente a pH 8,3 con NaOH 0,02 N y ClH 0,02 N usando fenolftaleína como indicador. Se adicionan 25 ml de alcohol etílico, se agregan 0,20 gr de indicador tetrahidroquinona-cloruro de bario (T.H.Q.). Se agita hasta disolución y se titula con solución de cloruro de bario (a-2). Hacer al mismo tiempo un blanco colocando 25 ml de agua destilada en lugar de la muestra.-

CUADRO DE VALORES Nº 1

SO_4^{2-} presente mgr.	SO_4^{2-} hallado mgr.	Error absoluto mgr.	Error%
10,02	10,50	0,48	4,8
10,02	10,75	0,73	7,3
10,02	10,50	0,48	4,8
10,02	10,60	0,58	5,8
10,02	10,50	0,48	4,8
10,02	10,75	0,73	7,3
10,02	10,75	0,73	7,3
10,02	10,50	0,48	4,8
10,02	10,60	0,58	5,8

Ensayo en blanco: 0,03 ml.

Error promedio: 6,0%

Las diferencias anotadas podrían atribuirse al uso de solución de cloruro de bario muy concentrada, o a falta de precisión en el punto final.-

Con ese motivo las experiencias que siguen se efectuaron utilizando la técnica anteriormente citada, pero titulando con solución de cloruro de bario 1 ml=0,25 mgr SO_4^{2-} (a-3).-

CUADRO DE VALORES N° 2

NO_3^- presente mgr	NO_3^- hallado mgr	Error absoluto mgr	Error %
10,02	10,97	0,95	9,5
10,02	10,97	0,95	9,5
10,02	11,05	1,03	10,3
10,02	11,15	1,13	11,3
10,02	10,77	0,75	7,5
10,02	11,25	1,23	12,3
10,02	10,77	0,75	7,5
10,02	11,15	1,13	11,3
10,02	11,05	1,03	10,3
10,02	11,27	1,25	12,5
10,02	11,25	1,23	12,3
10,02	11,05	1,03	10,3
10,02	10,97	0,95	9,5
10,02	11,15	1,13	11,3
10,02	11,15	1,13	11,3
10,02	11,05	1,03	10,3

Ensayo en blanco: 0,2 ml

Se observa que al utilizar solución más diluida de cloruro de bario, el error aumenta considerablemente.-

La observación del viaje del indicador continuó siendo muy difícil. Para mejorar la observación se modificó la técnica seguida hasta el momento; con la indicación formulada por H.L. Kahl y L.B. Metz (6) consistente en agregar al medio, solución 0,03N de nitrato de plata.-

Técnica: 25 ml de solución (a-1) se neutralizan cuidadosamente a pH 8,3 con NaOH 0,02 N y ClH 0,02N usando fenolftaleína como indicador. Se adicionan 25 ml de alcohol etílico, 5 ml de solución de NO_3Ag 0,03N y 0,20 gr. de T...H.. Se titula con solución a cloruro de bario (a-3).-

CUADRO DE VALORES Nº 1

SO_4^{2-} presente mgr	SO_4^{2-} hallado mgr	Error absoluto mgr	Error %
10,02	10,50	0,48	4,8
10,02	10,47	0,45	4,5
10,02	10,50	0,48	4,8
10,02	10,37	0,35	3,5
10,02	10,47	0,45	4,5
10,02	10,37	0,35	3,5
10,02	10,50	0,48	4,8
10,02	10,45	0,43	4,3
10,02	10,50	0,48	4,8
10,02	10,37	0,35	3,5
10,02	10,37	0,35	3,5
10,02	10,45	0,43	4,3
10,02	10,45	0,43	4,3
10,02	10,37	0,35	3,5
10,02	10,37	0,35	3,5

Ensayo en blanco: 0,10 ml

Error promedio: 4,2%

La indicación de Kahler y Detz, resulta aceptable dado que el nitrato de plata forma con los iones cloruros existentes en el medio, y si se fueron incorporados con la mezcla de T...H. una opa-

lescenci. debida al cloruro de plata formado, que favorece la observación del viraje del indicador.-

En todos los casos debe haber un exceso de ión cloruro, pues en caso contrario la tetrahidroxiquinona forma con el ión plata un compuesto de color rojo similar al de la sal bárica.-

Con miras a disminuir el error, se procedió a mantener durante la titulación la relación agua : alcohol igual a uno, siguiendo la indicación formulada por C.A. Noll (7).-

En las titulaciones efectuadas utilizando solución de cloruro de bario (a-3) (1 ml = 0,25 mgr SO_4^{2-}) y cuyos valores se observan en los cuadros N° 2 y 3 la relación agua : alcohol es aproximadamente igual a 3:1.-

A continuación se efectuaron titulaciones simultáneas con soluciones de cloruro de bario (a-1) y (a-5).-

Los resultados obtenidos se observan en el cuadro de valores N° 4.-

CUADRO DE VALORES N°4

$SO_4^{=}$ presente mgr	$SO_4^{=}$ hallado mgr	Error absoluto mgr	Error%
10,02	10,12	0,10	1,0
10,02	10,16	0,16	1,6
10,02	10,20	0,18	1,
10,02	10,10	0,18	1,8
10,02	10,18	0,16	1,6
10,02	10,16	0,14	1,4
10,02	10,20	0,18	1,8
Titulación con solución (n-1) 1 ml = 1 mgr de $SO_4^{=}$			Error promedio 1,5%

9,65	9,71	0,06	0,6
9,65	9,67	0,02	0,2
9,65	9,71	0,06	0,6
9,65	9,63	0,02	0,2
9,65	9,67	0,02	0,2
9,65	9,59	0,06	0,6
9,65	9,63	0,02	0,2
Titulación con solución (n-5) 1 ml = 3,996 mgr de $SO_4^{=}$			Error promedio 0,1%

El error % ha disminuido notablemente.-

De todo lo expuesto se deduce que es necesario:

- 1) Agregar a la solución de nitrato de plata (0,3N para precipitar la observación del punto fin 1.-
- 2) Usar para cada titulación un volumen de reactivo precipitante tal, que el volumen a regar no sea mayor de 2 ml, a fin de no modificar significativamente la relación agua: alcohol que debe ser igual a 1 unidad.-

Factor importante en la observación del punto final es la iluminación. La misma debe ser natural y tiene que incidir oblicuamente en el vaso de titulación.-

En lo que respecta a la velocidad de agregado del reactivo precipitante se comprobó que no incide mayormente ya se agregue gota a gota o de 0,5 ml en 0,5 ml razón por la cual en el presente trabajo se refirió hacerlo de esta última manera.-

Estudio del método variando la concentración de SO_4^{2-} .

A) Concentración de SO_4^{2-} : 200 ppm.-

Técnica: 5 ml de solución (a-1) se llevan a pH 8,3 con NaOH 0,02N y ClH 0,02N usando fenolftaleína como indicador. Se diluye a 5 ml con agua destilada. Se adicionan 25 ml de alcohol etílico, 5 ml de solución 0,03N de NO_3^- g y 0,20 gr de T.S.H.. Se titula con solución de cloruro de bario (a-4).-

CUADRO DE VALORES N°5

SO_4^{2-} presente mgr	SO_4^{2-} hallado mgr	Error absoluto mgr	Error%
4,84	4,87	0,03	0,6
4,84	4,90	0,06	1,2
4,84	4,87	0,03	1,2
4,84	4,87	0,03	1,2
4,84	4,87	0,03	1,2
4,84	4,90	0,06	1,2
4,84	4,90	0,06	1,2
4,84	4,90	0,06	1,2
4,84	4,90	0,06	1,2
4,84	4,87	0,03	0,6
4,84	4,87	0,03	0,6
4,84	4,90	0,06	1,2

Ensayo en blanco: 0,02 ml

Error promedio: 0,9 %

B) $SO_4^{=}$: 400 ppm.-

Técnica: Se siguió la ya indicada utilizando 10 ml de solución (a-1) , titulándose con solución (a-5)

CUADRO DE VALORES N°6

$SO_4^{=}$ presente mgr	$SO_4^{=}$ hallado mgr	Error absoluto mgr	Error%
9,65	9,71	0,06	0,6
9,65	9,71	0,06	0,6
9,65	9,71	0,06	0,6
9,65	9,59	0,06	0,6
9,65	9,71	0,06	0,6
9,65	9,67	0,02	0,2
9,65	9,67	0,02	0,2
9,65	9,71	0,06	0,6
9,65	9,59	0,06	0,6
9,65	9,63	0,02	0,2
9,65	9,71	0,06	0,6
9,65	9,71	0,06	0,6

Ensayo en blanco: 0,02 ml

Error promedio: 0,6%

C) $SO_4^{=}$: 600 ppm.-

Técnica: Se siguió la ya señalada , utilizando 15 ml de solución (a-1) y titulando con solución (a-5).-

Los valores obtenidos se observan en el cuadro N° 7 .-

CUADRO DE VALORES 197

$SO_4^{=}$ presente m/r	$SO_4^{=}$ hallado m/r	Error absoluto m/r	Error%
14,46	14,54	0,08	0,5
14,46	14,50	0,04	0,2
14,46	14,50	0,04	0,2
14,46	14,46	0	0
14,46	14,50	0,04	0,2
14,46	14,54	0,08	0,5
14,46	14,46	0	0
14,46	14,43	0,03	0,2
14,46	14,50	0,04	0,2
14,46	14,50	0,04	0,2
14,46	14,43	0,03	0,2
14,46	14,46	0	0

Ensayo en blanco: 0,02 ml

Error promedio: 0,2%

D) SO_4^{2-} : 800 p.p.m.-

Técnica: Se siguió la técnica ya se mencionó utilizando 20 ml de solución (a-1) y titulando con solución (a-5).-

CUADRO DE VALORES N°8

SO_4^{2-} presente mgr	SO_4^{2-} hallado mgr	Error absoluto mgr	Error%
19,30	19,34	0,04	0,2
19,30	19,30	0	0
19,30	19,34	0,04	0,2
19,30	19,34	0,04	0,2
19,30	19,38	0,08	0,4
19,30	19,38	0,08	0,4
19,30	19,42	0,12	0,6
19,30	19,38	0,08	0,4
19,30	19,30	0	0
19,30	19,26	0,04	0,2
19,30	19,34	,04	0,2
19,30	19,30	0	0

Ensayo en blanco: 0,02 ml

Error promedio: 0,2%

E) SO₄⁻ : 1.000 ppm

Técnica: Se siguió la ya indicada utilizando 25 ml de solución (a-1) y titulando con solución (a-5).-

CUADRO DE VALORES N° 9

<u>SO₄⁻ presente</u>	<u>SO₄⁻ hallado</u>	<u>Error absoluto</u>	<u>Error%</u>
<u>mgr</u>	<u>mgr</u>	<u>mgr</u>	
24,12	24,10	0,02	0,1
24,12	24,14	0,02	0,1
24,12	24,14	0,02	0,1
24,12	24,10	0,02	0,1
24,12	24,18	0,06	0,2
24,12	24,18	0,06	0,2
24,12	24,14	0,02	0,1
24,12	24,10	0,02	0,1
24,12	24,18	0,06	0,2
4,12	24,18	0,06	0,2
24,12	24,14	0,02	0,1
24,12	24,14	0,02	0,1
Ensayo en blanco:	0,02 ml	Error promedio:	0,1%

CONCLUSIONES:

SE observa que en las concentraciones ensayadas, que son las que se hallan presentes en un agua de caldera, el método es bueno.-

Estudio del método variando el pH al cual se efectúa la titulación.-

A) pH : 4.0

Técnica: Se toman volúmenes de solución (a-1) correspondientes a concentraciones de 400, 600, y 1,000 ppm de $SO_4^{=}$. Se ajusta a pH 4.0 con NaOH 0,02N y verde de bromocresol como indicador. SE adicionan 25 ml de alcohol etílico, 5 ml de solución de NO_3Ag 0,03N y 0,10 gr de T.Q.H., titulándose con solución (a-5).-

CUADRO DE VALORES N° 10

$SO_4^{=}$ presente mgr	$SO_4^{=}$ hallado mgr	Error absoluto mgr	Error %
9,65	9,55	0,10	1,0
9,65	9,55	0,10	1,0
9,65	9,49	0,16	1,6
9,65	9,49	0,16	1,6
14,47	14,43	0,13	0,9
14,47	14,30	0,17	1,1
14,47	14,30	0,17	1,1
14,47	14,43	0,13	0,9
19,30	19,07	0,27	1,3
19,30	19,18	0,12	0,6
19,30	19,07	0,27	1,3
19,30	19,07	0,27	1,3
24,12	23,86	0,26	1,1
24,12	23,86	0,26	1,1
24,12	23,98	0,14	0,6
24,12	23,98	0,14	0,6

Ensayo en blanco: 0,1 ml

Error promedio: 1,0% en defecto

B) pH : 7.0

Técnica: Se sigue la ya indicada para las titulaciones a pH 4.0 ajustando el pH con NaOH 0,02N, ClH 0,02N y papel de tornasol.-

CUADRO DE VALORES N° 11

SO₄=presente	SO₄= hallado	Error absoluto	Error %
mgr	mgr	mgr	
9,55	9,59	0,06	0,6
9,65	9,73	0,08	0,8
9,55	9,73	0,08	0,8
9,65	9,77	0,12	1,2
14,47	14,40	0,07	0,5
14,47	14,35	0,12	0,8
14,47	14,40	0,07	0,5
14,47	14,44	0,03	0,2
19,06	18,99	0,07	0,4
19,06	18,99	0,07	0,4
19,06	19,07	0	0
19,06	19,11	0,05	0,3
23,82	23,86	0,04	0,2
23,82	23,94	0,12	0,5
23,82	23,94	0,12	0,5
23,82	24,33	0,51	2,0

Ensayo en blanco : 0,03 ml.

Error promedio : 0,45%

C) pH : 8,3

Técnica: Se siguió la ya indicada ajustando a pH 8,3 con NaOH 0,02N y ClH 0,02N usando Fenolftaleína como indicador.-

Los valores de las titulaciones figuran en los cuadros de valores N° 5,6,7,8y 9.-

El error promedio observado es de 0, ½.-

CONCLUSIONES

No se observa mayor diferencia entre las titulaciones efectuadas a pH 7,0 y 8,3 por lo cual sugerimos efectuar la titulación a pH 8,3 por ser más rápido su ajuste, y porque además siempre queda un zona que es la comprendida entre 8,3 y 7,0 que no afecta los resultados.-

A pH 4.0 las determinaciones están afectadas de error por defecto.-

-----0-----

Estudio del método variando la temperatura de la titulación

A) Temperatura de la solución al efectuar la titulación:

22° C .-

Técnica: Se siguió la ya indicada ajustando la temperatura de la solución a 22° C .-

Los valores obtenidos figuran en los cuadros N° 5,6,7,8 y

9.- Error promedio : 0,2% .-

B) Temperatura de la solución : 31° C

CUADRO DE VALORES N° 12

<u>SO₄= presente</u> <u>mgr</u>	<u>SO₄= hallado</u> <u>mgr</u>	<u>Error absoluto</u> <u>mgr</u>	<u>Error%</u>
9,68	9,75	0,07	0,7
9,68	9,75	0,07	0,7
9,68	9,75	0,07	0,7
14,52	14,71	0,19	1,3
14,52	14,66	0,14	0,9
14,52	14,62	0,10	0,7
19,36	19,55	0,19	0,9
19,36	19,55	0,19	0,9
19,36	19,50	0,14	0,5
23,83	24,33	0,50	2,0
23,83	24,29	0,46	1,8
23,83	24,21	0,38	1,5

Ensayo en blanco. 0,05 ml

Error promedio: 0,7 %

C) Temperatura de la solución : 42° C

CUADRO DE RESULTADOS N° 13

<u>SO₄ = presente</u>	<u>SO₄ = hallado</u>	<u>Error absoluto</u>	<u>Error %</u>
<u>mgr</u>	<u>mgr</u>	<u>mgr</u>	
9,68	9,83	0,15	1,5
9,68	9,83	0,15	1,5
9,68	9,83	0,15	1,5
14,52	14,78	0,26	1,8
14,52	14,78	0,26	1,8
14,52	14,78	0,26	1,8
19,36	19,54	0,18	0,9
19,36	19,63	0,27	1,2
19,36	19,63	0,27	1,2
24,12	24,53	0,41	1,6
24,12	24,49	0,37	1,4
24,12	24,49	0,37	1,4

Error promedio : 1,5%

CONCLUSIONES:

De los cuadros expuestos deducimos que se puede titular a temperaturas comprendidas entre 20° y 30° C . Temperaturas levemente altas, 42° C dan resultados con error elevado , seguramente por razones de solubilidad.-

Estudio del método en presencia de los componentes usuales en las aguas de calderas.-

A) Fosfatos.-

Reactivos:

(b-1) Solución patrón de fosfatos : 1 ml = 1 mgr PO_4^{3-}

Se utilizó como droga patrón PO_4H_2K marca "C.P. Baker & Analyzed " la que se mantuvo previamente desecada durante 3 días.-

Se pesaron 14,33 gr. de PO_4H_2K y se disolvieron en 100 ml de agua destilada. Se llevaron a volumen en matraz aforado de 1.000 ml

(b-2) Solución de fosfatos : 1 ml = 0,1 mg PO_4^{3-}

Se midieron 100 ml de solución (b-1) y se llevaron a volumen de 1.000 ml en matraz aforado.-

Parte experimental.-

A) Muestras conteniendo 10 ppm de PO_4^{3-} .-

Técnica: Se tomaron volúmenes de solución (a-1) correspondientes a concentraciones de 400, 600, y 1.000 ppm de SO_4^{2-} .- Se agregaron 2,5 ml de solución (b-2) y 25 ml de alcohol etílico. Se ajustó a pH 8,3 con NaOH 0,02N, ClH 0,02 N y fenolftaleína. Se adicionan 5 ml de NO_3Ag y 0,20 gr de T.S.H. . Se titula con solución de cloruro de bario (a-5).-

Los resultados obtenidos figuran en el cuadro de valores

N° 14 ,-

SO_4^{2-} presente mgF	SO_4^{2-} hallado mgF	Error absoluto mgF	Error %
9,80	10,59	0,79	7,9
9,80	10,59	0,79	7,9
9,80	10,59	0,79	7,9
9,80	10,75	0,85	9,5
14,70	15,58	0,88	5,8
14,70	15,58	0,88	5,8
14,70	15,54	0,84	5,4
14,70	15,54	0,84	5,4
14,70	15,50	0,80	5,4
24,50	25,37	0,87	5,3
24,50	25,21	0,71	2,8
24,50	25,41	0,91	3,6
24,50	25,45	0,95	3,8
24,50	25,37	0,87	3,5

Ensayo en blanco: 0,15 ml

Error promedio: 7,1% en exceso.-

Fosfatos presentes : 10 ppm

pH : 8,3

Se observa que el error % es elevado.

B) 60 ppm PO_4^{3-} .-

Técnica: Se siguió con la indicada para los ensayos efectuados con 10 ppm PO_4^{3-} , adicionándose 15 ml de solución (b=2).-

CUADRO DE VALORES N° 15

SO_4^{2-} presente mgr	SO_4^{2-} hallado mgr	Error absoluto mgr	Error %
9,80	10,79	0,99	9,9
9,80	10,75	0,95	9,5
9,80	10,87	1,07	10,7
9,80	10,87	1,07	10,7
14,70	15,88	0,88	5,8
14,70	15,66	0,96	6,4
14,70	15,66	0,96	6,4
14,70	15,70	1,00	6,6
24,50	25,57	1,07	4,3
24,50	25,65	1,15	4,6
24,50	25,57	1,07	4,3
24,50	25,69	1,19	4,8

Error promedio: 7,0 % en exceso.-

Comparando los resultados obtenidos, con los de los cuadros N° 7 y 9 se observa que la presencia de fosfatos en el medio interfiere en el resultado de la valoración aumentando considerablemente el error.-

Por este motivo, se siguieron las indicaciones formuladas por L. Sheen, L. Kahler y W. Betz (6), por A. Scalamaré (59) y por C.A. Nolls (7) para la eliminación de esta interferencia.-

Recomiendan los autores citados efectuar la titulación a pH 4,0 ajustando el pH de la muestra en ClH 0,02N ó con CH_3COOH 0,02 N.-

A) 10 ppm PO₄⁼

Técnica: Se tomaron volúmenes de solución (a-1) correspondientes a 400, 600 y 1.000 ppm SO₄⁼. - Se agregan 2,5 ml de solución de fosfatos (b-2), 25 ml de alcohol etílico. - Se ajusta a pH 4.0 con ClH 0,02 N utilizando verde de bromo cresol como indicador. Se adicionan 5 ml de solución NO₃Ag y 0,20 gr de T.Q.H. Se titula con solución de cloruro de bario (a-5). -

CUADRO DE VALORES N° 16

SO ₄ ⁼ presente mgr	SO ₄ ⁼ hallado mgr	Error absoluto mgr	Error %
9,80	9,83	0,03	0,3
9,80	9,83	0,03	0,3
9,80	9,79	0,01	0,1
9,80	9,87	0,07	0,7
14,70	14,78	0,08	0,5
14,70	14,78	0,08	0,5
14,70	14,74	0,04	0,3
14,70	14,74	0,04	0,3
24,50	24,57	0,07	0,3
24,50	24,61	0,11	0,4
24,50	24,57	0,07	0,3
24,50	24,61	0,11	0,4

Error promedio: 0,4 %

E) PO₄ = 60 ppm .-

Técnica: Se siguió la ya indicada adicionando 15 ml de solución

(b- 2).-

CUADRO DE VALORES N° 17

<u>SO₄ = presente</u> mgf	<u>SO₄ = hallado</u> mgf	<u>Error absoluto</u> mgf	<u>Error %</u>
9,80	9,87	0,07	0,7
9,80	9,87	0,07	0,7
9,80	9,83	0,03	0,3
9,80	9,83	0,03	0,3
14,70	14,70	0	0
14,70	14,74	0,04	0,3
14,70	14,74	0,04	0,3
14,70	14,78	0,08	0,4
24,50	24,67	0,15	0,6
24,50	24,71	0,19	0,7
24,50	24,71	0,19	0,7
24,50	24,71	0,19	0,7

Error promedio: 0,4 % .-

Se observa que el error % es aceptable , de donde se deduce que la titulación a pH 4,0 anula la interferencia de fosfatos para las concentraciones ensayadas : 10 - 60 ppm .-

B) Alcalinidad.-

Los carbonatos e hidróxidos componen lo que se llama alcalinidad de un agua de calderas.-

Los valores se expresan generalmente de la siguiente manera: Alcalinidad es la suma de los carbonatos e hidróxidos de sodio y se expresan como carbonato de calcio.-

Causticidad es el valor de los hidróxidos y se expresan como NaOH ó $\text{CO}_3 \text{Ca}$ indistintamente.- Ahora bien: al ajustar el pH con ClH al valor de 4.0 ó a 8.3 los hidróxidos se neutralizan formándose ClNa , mientras que los carbonatos se transforman en CO_2 ó en CO_3HNa .-

Dado que los cloruros se incorporan con el indicador, se desecha desde ya su interferencia, quedando solamente por verificar la interferencia de los bicarbonatos.-

Soluciones:

(b-3) Solución patrón de carbonatos tal que 1 ml = 1 mgr CO_3Ca

Se pesaron 1.060 gr. de CO_3Na , y se disolvieron en 100 ml de agua destilada; se llevó a volumen de 1.000 ml en matraz aforado.-

Técnica seguida en la valoración: Se midieron 25 ml de la solución (b-3) y se llevaron a 100 ml con agua destilada. Se tituló con SO_4H_2 0.02 N usando metil orange como indicador.-

Solución de CO_3Na a titular	25 ml	25 ml
ml de solución de SO_4H_2 0.02 N	24,20	24,20
ml ensayo en blanco	0,20	0,20
Total ml gastados	<u>24,00</u>	<u>24,00</u>

Título de la solución : 1 ml = 1,041 mgr. CO_3Ca

Se efectuó el estudio en presencia de :

1) 100 ppm CO_3Ca .-

Técnica: Se toman volúmenes de solución (a-1) correspondientes a concentraciones de 400, 600 y 1.000 ppm SO_4^{2-} .- Se agregan 2.5 ml de la solución (b-3) y 25 ml de alcohol etílico. Se ajusta a pH 8,3 con NaOH 0.02 N, CaH 0.02 N y fenolftaleína.- Se adicionan 5 ml de NO_3Ag 0.03 N y 0.20 gr de T.S.M. . Se titula con solución de cloruro de bario (a-5) .-

CUADRO DE VALORES N° 18

SO_4^{2-} presente mgr	SO_4^{2-} hallado mgr	Error absoluto mgr	Error %
9,53	9,59	0,06	0,6
9,53	9,59	0,06	0,6
9,53	9,55	0,02	0,2
9,53	9,55	0,02	0,2
14,29	14,39	0,10	0,6
14,29	14,39	0,10	0,6
14,29	14,35	0,06	0,4
14,29	14,35	0,06	0,4
23,82	23,93	0,11	0,4
23,82	23,93	0,11	0,4
23,82	23,89	0,07	0,3
23,82	23,89	0,07	0,3

Error promedio: 0,4 %

2) 300 ppm CO_2 Ca .-

Técnica: se siguió la ya indicada adicionando 7.5 ml de solución

(b-3) .-

CUADRO DE VALORES N° 19

SO_4^{2-} presente mgr	SO_4^{2-} hallado mgr	Error absoluto mgr	Error %
9.53	9.55	0.02	0.2
9.53	9.55	0.02	0.2
9.53	9.59	0.06	0.6
9.53	9.59	0.06	0.6
14.29	14.35	0.06	0.4
14.29	14.35	0.06	0.4
14.29	14.31	0.02	0.1
14.29	14.31	0.02	0.1
23.82	23.93	0.11	0.4
23.82	23.89	0.07	0.3
23.82	23.93	0.11	0.4
23.82	23.89	0.07	0.3

Error promedio : 0.3 %

c) 500 ppm CO₃Ca.-

Técnica: Se siguió con la ya indicada, adicionando 10 ml de solución (a=13).-

CUADRO DE VALORES N° 20

SO ₄ ²⁻ presente mgr	SO ₄ ²⁻ hallado mgr	Error absoluto mgr	Error %
9,53	9,59	0,06	0,6
9,53	9,55	0,02	0,2
9,53	9,55	0,02	0,2
9,53	9,59	0,06	0,6
14,29	14,35	0,06	0,4
14,29	14,35	0,06	0,4
14,29	14,35	0,06	0,4
14,29	14,31	0,02	0,1
23,82	23,93	0,11	0,4
23,82	23,97	0,15	0,6
23,82	23,93	0,11	0,4
23,82	23,93	0,11	0,4

Error promedio: 0,3 %

Conclusiones: Los carbonatos no interfieren, en las cantidades usuales que se encuentran en las calderas, con la técnica empleada.-

SILICE

Se efectuó un estudio del método en presencia de 50 ppm y de 100 ppm de SiO_2 , que representan las cantidades que normalmente están presentes en las aguas de calderas.-

Soluciones:

(a-14) Solución patrón de sílice tal que 1 ml³ = 1 mgr SiO_2

Se utilizó como droga patrón $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ marca B.D.H.

Se pesaron 2,050 gr. de $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, se disolvieron en 100 ml de solución de hidróxido de sodio y se llevaron a volumen de 1.000 ml en matraz aforado.-

Valoración: Se efectuó la valoración precipitando la SiO_2 correspondiente a 50 ml de solución.-

Determinación I: SiO_2 obtenida : 58 mgr

Determinación II: " " : 59 mgr

Factor de la solución : 1,18

A) 50 ppm SiO_2 .-

Técnica: Se toman volúmenes de solución (a-1) correspondientes a concentraciones de 400, 600 y 1.000 ppm SO_4^{2-} . - Se agregan 0,25 ml de solución (a-14) y 25 ml de alcohol etílico. Se ajusta a pH 8,3 con NaOH 0,02N, CaH 0,02N usando como indicador fenolftaleína. Se adicionan 5 ml de Na_2S 0,03N y 0,20 gr de T.N.H.. Se titula con solución de Cl_2B . (a-5) .-

CUADRO DE VALORES NO 21

SO_4^{2-} presente mgr	SO_4^{2-} hallado mgr	Error absoluto mgr	Error %
10,06	10,09	0,03	0,3
10,06	10,12	0,06	0,6
10,06	10,09	0,03	0,4
10,06	10,09	0,03	0,3
15,09	15,14	0,05	0,3
15,09	15,14	0,05	0,3
15,09	15,10	0,01	0,1
15,09	15,14	0,05	0,3
25,15	25,19	0,04	0,2
25,15	25,23	0,08	0,3
25,15	25,19	0,04	0,2
25,15	25,27	0,12	0,5

Error promedio: 0,3 %

B) 100 ppm SiO₂ .-

Técnica: Se siguió la ya indicada, adicionando 2,5 ml de solución (a14).-

CUADRO DE VALORES Nº 22

SO ₄ ²⁻ presente mgr	SO ₄ ²⁻ hallado mgr	Error absoluto mgr	Error %
10,06	10,09	0,03	0,3
10,06	10,09	0,03	0,3
10,06	10,12	0,06	0,6
10,06	10,06	0	0
15,09	15,10	0,01	0,1
15,09	15,14	0,05	0,3
15,09	15,14	0,05	0,3
15,09	15,14	0,05	0,3
25,15	25,27	0,12	0,5
25,15	25,23	0,08	0,3
25,15	25,27	0,12	0,5
25,15	25,23	0,08	0,3

Error promedio: 0,3 %

Conclusiones: La sílice no interfiere en las cantidades en que se encuentra usualmente en las aguas de caldera.-

D) SULFITOS

Se ensayará la interferencia del sulfito de sodio en las cantidades en que normalmente se encuentra presente en las aguas de caldera.-

Soluciones:

(a-15) Solución sulfite de sodio tal que 1 ml. 0,5 mgr de SO_3Na_2 .-

Se utilizó como droga patrón SO_3Na_2 marca B.D.H.- Se pesaron 0,500 gr de SO_3Na_2 y se disolvieron en 100 ml de agua destilada y se llevaron a 1.000 ml en matraz aforado.-

A) 15 ppm SO_3Na_2 .-

Técnica: Se toman volúmenes de solución (a-1) correspondientes a concentraciones de 400, 600 y 1.000 ppm de SO_4^{2-} .- Se agregan 0,75 ml de solución de sulfitos (a-15) y 25 ml de alcohol etílico. Se adicionan 5 ml. de NO_3Ag 0,03N y 0,20 gr de T.Q.H. Se titula con solución de Cl_2Ba (a-5) .-

CUADRO DE VALORES N° 23

SO_4^{2-} presente mgr	SO_4^{2-} hallado mgr	Error absoluto mgr	Error %
10,06	10,18	0,12	1,2
10,06	10,22	0,16	1,6
15,09	15,26	0,17	1,1
15,09	15,30	0,21	1,4
15,09	15,26	0,17	1,1
25,15	25,49	0,34	1,3
25,15	25,49	0,34	1,3
25,15	25,55	0,30	1,2

B) 50 ppm SO₃H₂.-

Técnica se siguió la ya indicada adicionando 2,5 ml de solución (a-25) .-

CUADRO DE VALORES Nº24

SO ₄ ²⁻ presente mgr	SO ₄ ²⁻ hallado mgr	Error absoluto mgr	Error %
10,06	10,31	0,25	2,5
10,06	10,35	0,29	2,9
10,06	10,37	0,31	3,1
10,06	10,23	0,17	1,7
15,09	15,30	0,21	1,4
15,09	15,20	0,21	1,4
15,09	15,26	0,17	1,1
15,09	15,26	0,17	1,1
25,15	25,52	0,38	1,5
25,15	25,53	0,38	1,5
25,15	25,57	0,42	1,7
25,15	25,57	0,42	1,7

Error promedio: 1,7 %

Efectuando una comparación entre los resultados obtenidos en los cuadros N° 6, 7 y 9 con los N° 23 y 24 se encuentra que el error % está aumentado considerablemente, lo que indica que parte del sulfato de sodio existente en el medio es valorado juntamente con el SO₄²⁻ .

Los autores H. Mahler, L.W. Betz y H. Betz (6) eliminan el sulfito de sodio por ebullición con ClH 0,5 N durante unos minutos.-

Se efectuó el estudio con esta variación en:

A) 15 ppm y 50 ppm SO₂Na₂.

Técnica: Se toman volúmenes de solución (a-1) correspondientes a 400, 600 y 1.000 ppm SO₄²⁻. Se adicionan 0,75 ml y 2,5 ml de solución (a-14) a cada par de determinaciones; se agrega 1 ml de solución ClH 0,5 N y se hace hervir durante 5 minutos.- Se agregan 25 ml de alcohol etílico y se ajusta a pH 8,3 con solución NaOH 0,02 N, ClH 0,02 N usando fenolftaleína como indicador. Luego se agrega 4 ml de HNO₃Ag y 0,20 gr de T.Q.H., titulándose con solución de Cl₂Ba (a-5).-

CUADRO DE VALORES N° 25

SO ₄ ²⁻ presente	SO ₄ ²⁻ hallado	Error absoluto	Error %
ppm	ppm	ppm	
10,06	10,07	0,01	0,1
10,06	10,11	0,05	0,5
10,06	10,11	0,05	0,5
15,09	15,14	0,05	0,3
15,09	15,10	0,01	0,1
15,09	15,14	0,05	0,3
25,15	25,21	0,06	0,3
25,15	25,25	0,10	0,4
25,15	25,21	0,06	0,3

Error promedio: 0,3 %

Conclusiones: Puede observarse que el error % ha disminuido.

nuido considerablemente, y por lo tanto el tratamiento propuesto
es conveniente.-

Ensayo de las muestras problemas.-

En la valoración de muestras problemas, las determinaciones se efectuaron empleando aguas de calderas cuyas concentraciones de sulfatos se determinó previamente por gravimetría por el método clásico de precipitación en medio ácido con cloruro de bario, filtrando lavando y calcinando el precipitado y pesándolo finalmente como sulfato de bario y transformándolo luego en sulfato de sodio.-

Por otra parte, y a título de ensayo, se procedió a efectuar valoraciones usando mezcla de indicador en solución recién preparada como indicador externo, siguiendo la técnica propuesta por A. Scalapandré y A. Guerrero (58) .-

Técnica: Se miden 25 ml de muestra, se adiciona 1 ml de solución de ácido clorhídrico 0,5N y se hierve durante 3 minutos, a fin de eliminar la interferencia de los sulfitos presentes.- Se enfría y se agregan 25 ml de alcohol etílico; se ajusta a pH 4.0 con solución de NaOH 0,02N y solución de ClH 0,02N usando como indicador verde de bromocresol se adicionan 5 ml de NO_3Ag 0,03N y 0,20 g. de P.A.H. se titula con solución de cloruro de bario (2-5) .-

MUESTRA N°1

<u>Gravimetría</u> ppm SO_4^-	<u>Indicador interno</u> ppm SO_4^-	<u>error</u>	<u>Ind. externo</u> ppm SO_4^-	<u>error</u>
482	478	0,8	484	0,4
	478	0,8	484	0,4
	481	0,2	483	0,2

MUESTRA N° 2

<u>Gravimetría</u>	<u>Indicador interno</u>	<u>REFER</u>	<u>Ind. Externo</u>	<u>REFER</u>
ppm SO ₄ ²⁻	ppm SO ₄ ²⁻		ppm SO ₄ ²⁻	
640	640	0	642	0,3
	641	0,1	642	0,3
	642	0,3	641	0,1

MUESTRA N° 3

630	632	0,3	633	0,4
	632	0,3	633	0,4
	632	0,3	632	0,3

MUESTRA N° 4

804	808	0,4	809	0,6
	808	0,4	809	0,6
	806	0,2	808	0,4

MUESTRA N° 5

530	531	0,1	528	0,3
	532	0,3	529	0,1
	532	0,3	528	0,3

MUESTRA N° 6

900	904	0,4	904	0,4
	904	0,4	904	0,4
	904	0,4	906	0,6
	902	0,2	906	0,6



CONCLUSIONES

Se ha estudiado el método de valoración de sulfatos en aguas de calderas con solución de cloruro de bario usando como indicador interno, la sal sódica de la tetrahidroquinona verificándose lo siguiente:

1) La titulación debe efectuarse en medio alcohólico 50% para asegurar la insolubilidad del sulfato de bario. A tal efecto debe efectuarse un ensayo de orientación previo a fin de conocer cual debe ser la concentración de la solución de cloruro de bario a usarse de tal manera de no variar excesivamente la relación agua: alcohol igual a, uno.-

El alcohol etílico y el isopropílico pueden usarse indistintamente, pero por razones económicas se recomienda el primero.-

También por esta última razón es conveniente que el volumen total (muestras + reactivos + alcohol) sea de unos 50 mls, por lo que el volumen máximo de la muestra a usarse debe ser de 20 ml.-

2) Dada la inestabilidad de las soluciones del indicador se recomienda usar 0,2 gr. de una dispersión del mismo en cloruro de potasio (1 en 400); y además para obtener valores correctos y reproducibles, es necesario que en el momento de usarse dicha dispersión esté bien seca.♦

3) A fin de sensibilizar el punto final de la titulación es conveniente el agregado de 5 ml de solución de nitrato de plata 0,03N ya que la opalescencia formada, debida al cloruro de plata formado favorece la observación del viraje del indicador.-

4) El pH de la muestra a titular puede estar comprendido entre 4.0 y 8.3 siempre que no haya iones fosfatos presente, En este caso debe titularse a pH 4.0 .-

5) Los principales factores que intervienen en la valoración son:

- a) Iluminación de preferencia natural;
- b) Velocidad constante de agregado de reactivo durante la titulación;
- c) Agitación constante del eslenmeyer; y
- d) Entrenamiento del operador en la observación del punto final, a fin de elegir siempre el mismo tono de viraje del indicador.-

6) Para que no interfieran en la titulación los componentes usuales de las aguas de calderas, se procede de la manera siguiente:

a) Carbonatos o hidróxidos: Se ajusta a pH 4.0 ó a pH 8,3 con solución de ClH : el NaOH se transforma en ClNa y H_2O .- Los cloruros no interfieren dado que se incorporan al medio con el indicador. Los carbonatos se transforman en CO_2 o en CO_3K^- respectivamente.- Se efectuaron ensayos entre 100 y 500 ppm y se comprobó que no interfieren.-

b) Sílice: No interfiere en las concentraciones ensayadas: 50 - 100 ppm que son las habituales en aguas de calderas.-

e) Fosfatos: Se anula la interferencia titulando a pH 4.0, usando verde de bromo cresol como indicador.-

Las concentraciones ensayadas fueron de 20 - 60 ppm, que son las usuales en las aguas de calderas.-

d) Sulfitos: Su interferencia se anula hirviendo la muestra durante 5 minutos en medio ácido. Fueron ensayadas las concentraciones usuales en aguas de calderas: 20 - 50 ppm.-

7) Se ha verificado un error aproximado del 0,3%.-

En las muestras problemas se ha constatado una diferencia del 0,2 % respecto de las determinaciones gravimétricas efectuadas.-

De todo lo que antecede llegamos a la conclusión de que es un método rápido y de resultados aceptablemente exactos para controles rutinarios de sulfatos en aguas de calderas.-

-----●-----

BIBLIOGRAFIA

- (1) Scott's Standard Methods of Chemical Analysis
Vol. I (pag. 127).-
- (2) A. Vogel Text-book of Quantitative Analysis (pag. 4
404)
- (3) R. Strebinger y L. Zombory Z. anal. chem. 72 -1-8-1929; Z. anal. chem.
105-346/50-1936.-
- (4) A. Mutschin y R. Pollak Z. anal. chem. 108 -8-18-1937.-
- (5) W. Schroeder Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5-403-406-(1933)
- (6) R. Cheen, H. Kahlery L. Bets Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8-127-30 (1936)
- (7) C. A. Hall Power 90-8-122-(1946)
- (8) S. de Salas y A. Valle Rev. O. S. N. 22-124-(1948)
- (9) M. Venkatarama Iger J. Indian Chem. Soc. 12-164-7-(1935)
- (10) M. Rane y A. Apte J. Indian Chem. Soc. 12-204-7-(1935)
- (11) A. Briwell Z. energ. allgem. chem. 156-210-2-(1926)
- (12) A. Chalmer y G. Rigby Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 4-162-(1932)
- (13) E. Schech Ind. Eng. Chem. 19 -1125-(1927)
- (14) A. Bahrdt Z. anal. chem. 70 -109-19-(1927)
- (15) E. Maner J. Soc. Chem. Ind. 54-250-3-(1935)
- (16) E. Dominikievicz Bull. Trav. dept. chim. 31-1-36-(1930)
- (17) A. Vinogradova Zavodskaya lab. 5-302-3-(1933)
- (18) A. Vinogradova y A. Sotérova Zavodskaya lab. 10-17-19-(1936)
- (19) M. Monarev Hydrochem. material 12-79-85-(1941)

I. I. N. A.

- | | |
|--|--|
| (20) M. Randall y H. Stephenson | Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. <u>14</u> -620-1-(1942) |
| (21) M. Randall y S. Stephenson | Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. |
| (22) F. Repiton | Mon. Sci. <u>24</u> -382-4-(1911) |
| (23) I. Kolthoff | Rec. trav. chim. <u>40</u> -686-9-(1921) |
| (24) Ph. Photiades | Z. anal. chem. <u>91</u> -183-80-(1932) |
| (25) J. Courtois y P. Bonjeau | An. chim. appl. <u>21</u> -229-35-(1939) |
| (26) Northall-Laurie | Analyst <u>56</u> -526-7-(1931) |
| (27) R. Howden | Chem. News <u>117</u> -383-(1918) |
| (28) J. Erlich | Ann. chim. anal. appl. <u>2</u> -214-15-(1920) |
| (29) E. Benesch | Chem. Ztg. <u>47</u> -366-1923 |
| (30) A. Silva Jardim | Rec. Soc. brasil. quim. <u>10</u> -104-8-(1941) |
| (31) A. Rivett | Chem. News. <u>118</u> -253-54-(1919) |
| (32) J. Mehlig y K. Johnson | Chemist Analyst <u>30</u> -76-(1941) |
| (33) O. Lupin | Chem. Ztg. <u>68</u> -128-(1944) |
| (34) A. Mitchell y C. Smith | Proc. chem. soc. <u>25</u> -291-(1911) |
| (35) H. Roemer | Z. anal. chem. <u>49</u> -490-92-(1911) |
| (36) H. Roth | Z. angew. chem. <u>39</u> -1599-601-(1926) |
| (37) F. Germuth | J. aer. water work assoc. <u>19</u> -607-09-(1928) |
| (38) E. Vernazza | Industria chimica <u>4</u> -988-89-(1929) |
| (39) H. Mestayer | Eau- <u>38</u> -81-2-(1951) |
| (40) J. Munger, R. Nippler y
S. Ingol | Anal. chem. <u>22</u> -1455-7-(1950) |
| (41) A. Nikaido | J. Amer. Chem. Soc. <u>24</u> -774-(1902) |
| (42) P. Grigor eva y S. Korol | J. Chem. Ind. <u>7</u> -1004-6-(1930) |
| (43) G. Finch | Chem. Ztg. <u>36</u> -782-3 (1912) |
| (44) W. Burg | Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. <u>11</u> -28-30-(1939) |
| (45) J. Ricci | Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. <u>8</u> -130-2-(1936) |

- (46) R. Leclerc Mem. services chim. ét. (Paris) 32-15-19
(1945)
- (47) S. Synder Chemist Analyst 20-VI-8-9-(1931)
- (48) M. Raschig Z. anal. chem. 42-477-92-(1903)
- (49) M. Konarev Hydrochem. material 12- 87-101-(1941)
- (50) C. Cuschnir Rev. Fac. C. Quim. (Univ. La Plata) 16- 185-190
(1941)
- (51) B. Kahn y S. Leiboff J. Biol. chem. 80-623-629-(1928)
- (52) G. Wakefield J. Boil. chem. 81- 713-721-(1929)
- (53) T. Letonoff y J. Reinhold J. Biol. chem. 114-147-156-(1936)
- (54) B. Klein Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16-536-537-(1944)
- (55) K. Lang Biochem. Z. 213-469-474-(1929)
- (56) A. Sveschnikov y V. Prokopovic Zavodskaya Lab. 9-231-232-(1940)
- (57) P. Guarnieri Ind. etat. cons. alim. 3161-(1930)
- (58) W. Schroeder y A. Berk Technical Paper 691 Enero 1936
- (59) A. Guerrero y A. Scalamantré Tesis doctoral N° 617 (Fac. C. Exas. y
Nat. Univ. Bs. As.)

-----0-----
Blanca Caballero

Arnoldo Luciani