Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Determinación colorimétrica de molibdeno en suelos por ensayos directos y en relación con su importancia biológica

Beltran, Faustino Francisco

1961

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:
Beltran, Faustino Francisco. (1961). Determinación colorimétrica de molibdeno en suelos por ensayos directos y en relación con su importancia biológica. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1088_Beltran.pdf

Cita tipo Chicago:
Beltran, Faustino Francisco. "Determinación colorimétrica de molibdeno en suelos por ensayos directos y en relación con su importancia biológica". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1961.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1088_Beltran.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

1.088

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Determinación colorimétrica de molibdeno en suelos por ensayos directos y en relación con su importancia biológica.

Faustino Francisco Beltrán

Resumen de tesis presentada para optar al

Título de Doctor en Química

(Orientación Analítica)

Año 1961

A.- INTRODUCCION

1.- El molibdeno. Acción biológica. Importancia de su determinación en suelos.

El Mo se presenta en la naturaleza principalmente como molibdenita (S_2Mo), wulfenita (MoO_4Pb) y powellita (MoO_4Ca). Si bien su reconocimiento data de mediados del siglo XVIII su importancia biológica ha sido apreciada recién en las últimas décadas.

a) Acción sobre la vida vegetal : El Mo es uno de los micronutrientes indispensables. Su proporción en los vegetales es influenciada por el contenido de Mo del suelo, su pH y porcentaje de fósforo, nitrógeno y sulfatos. El contenido promedio de Mo en suelos es 2,5 ppm.

Su exceso en general disminuye las cosechas pero su falta produce fenómenos mucho más graves caracterizados por : a) clorosis, caída de las hojas y escasez de flores; b) acumulación de nitratos y disminución del tenor proteico y del nitrógeno orgánico soluble cuando la planta debe tomar N de los nitratos, ya que el Mo forma parte de la enzima Nitrato-reductasa; c) disminución de clorofila, de ácido ascórbico y posiblemente también del contenido de azúcares; d) aumento de la relación fosfatos inorgánicos/fosfatos orgánicos.

b) Acción sobre la vida animal : El exceso de Mo en los pastos produce la enfermedad diarreica conocida como "acedosis". Especialmente en vacas de cría y terneros ocurre un rápido desmejoramiento del animal, la piel pierde color, disminuye el rendimiento lácteo y puede producirse la muerte. En los ovinos los vellones de lana se deslustran.

Existe interacción entre el Mo y el Cu de las pasturas y se ha observado que también influye el contenido en sulfatos de las mismas.

Otros tipos de ganado son poco o nada afectados por el exceso de Mo y en general no se acepta que el mismo sea indispensable para la vida animal si bien estimula la acción de la xantino oxidasa intestinal.

La importancia de cuidar el tenor de Mo en los suelos surge evidente del conocimiento de los inconvenientes que ocasiona su falta para la vida vegetal y su exceso para el ganado, principalmente vacuno y ovino. Como su absorción por los vegetales depende no solo de su proporción en el suelo, sino también de otros factores que hemos señalado, puede determinarse también el valor del llamado Mo absorbible por varios métodos de los cuales el considerado más exacto es el que extrae la muestra con solución de Tamm (ácido oxálico+ oxalato de amonio). La determinación del Mo total o absorbible presente en un suelo dado es por lo tanto fundamental antes de recomendar su agregado a los fertilizantes usados en el lugar, muy especialmente si se desarrolla allí una explotación mixta (agrícola y ganadera).

2.- Determinación colorimétrica con técnica de ensayos directos. Conveniencias en general y para este caso en particular.

De entre las reacciones de Mo de interés analítico la más apropiada para su determinación en suelos deberá ser :

a) altamente selectiva evitándose separaciones engorrosas de los múltiples elementos existentes en la muestra.

b) muy sensible ya que en caso de Mo absorbible deberá poder determinarse hasta 0,1 ppm de Mo.

c) simple y rápida requiriendo el mínimo de instrumentos de laboratorio para poder efectuarse lo más cerca posible del campo a analizar.

Las TECNICAS DE ENSAYOS DIRECTOS proporcionan una solución ideal para la primera condición enunciada y hemos buscado a través de un método colorimétrico apropiado el cumplimiento de las otras dos. Además, el grado de exactitud obtenible por la apreciación visual del color es ampliamente satisfactorio para el fin buscado.

3.- Algunas reacciones de Mo de importancia analítica.

De la revisión efectuada de diversas reacciones de Mo descartamos

las que no son aplicables para colorimetría. De las restantes, seleccionamos finalmente como la más apropiada a la reacción del tiocianato. Su sensibilidad supera la de muchas otras consideradas y ese factor fué importante para desechar las del ferrocianuro, SH_2, $S_2O_3Na_2$ (técnica de Falciola) y fenilhidrazina. Su mayor selectividad la hizo preferible a las del ácido tioglicólico, ferrocianuro, SH_2 y dietil ditiocarbamato sódico. La fácil conservación y disponibilidad de los reactivos necesarios hace a la reacción del tiocianato superior a la generalidad de las demás, particularmente a las del ditiol y xantato.

4.- <u>Reacción seleccionada : tiocianato.</u>

Una solución clorhídrica de molibdato, reducida por el ión Sn^{++} u otro reductor apropiado produce con SCN^- un complejo rojo soluble en agua y extraíble por diversos solventes orgánicos. La bibliografía revisada estudia la influencia de diversos factores y principalmente son ellos :

a) ACIDEZ : habitualmente de ClH 3-7%.

b) CONCENTRACION DE SCN^- que debe ser finalmente de mínimo 0,6%.

c) CONCENTRACION DE Cl_2Sn : tiene poca importancia y la cantidad usada debe aumentarse en presencia de mucho Fe. Se han propuesto otros reductores que no hemos considerado preferibles.

d) SOLVENTES ORGANICOS USADOS ya sean solubles en agua o no miscibles (para extraer el complejo de Mo-tiocianato).

e) CONCENTRACION DE NO_3^- Y DE Fe^{+++} que en ciertas técnicas se agregan para favorecer el desarrollo del color.

La reacción se ha aplicado también con técnica de "ensayo a la gota" y utilizando resinas de intercambio iónico.

Se describen interferencias y aplicaciones citadas por la bibliografía.

B.- ESTUDIO EXPERIMENTAL

a) De distintos solventes ensayados (alcoholes butílico, isopropílico, isoamílico, ciclohexílico y bencílico; acetatos de etilo, butilo y amilo; fosfato tributílico, éter etílico, carbitol, cellosolve, butil cellosolve y mezclas de algunos de ellos entre sí y con CCl_4 ó $CHCl_3$) se eligieron finalmente 3 : acetatos de butilo y de etilo y butanol. Los mismos extraen con eficiencia satisfactoria el complejo de Mo-tiocianato, proporcionan una sensibilidad de 0,75 γ y separan sin dificultad de la fase acuosa.

b) De diversas variantes ensayadas en los reactivos y técnica de la reacción del tiocianato, resultó como la más apropiada la siguiente : En un tubo de ensayo se introducen 1 ml de solución de Mo + 3,5 ml solución ClH al 1/3 + 0,5 ml solución $Cl_2Sn.2H_2O$ 10% en ClH 1 N + 1 ml SCNK 10%. Se agita con 2 ml de uno de los tres disolventes elegidos y se compara el color de la fase orgánica con los patrones. Para solucionar la dificultad en la obtención de patrones permanentes dadas las variaciones de color que se producen con el correr del tiempo, se propone la preparación de los mismos con $Cl_2Co.6H_2O$ y $Cl_3Fe.6H_2O$ en solución acuosa acidulada con ClH hasta pH 2,o ó menor.

c) Interferencias : Se ensayó la técnica propuesta en presencia de 5 mg de diversos iones. Se halló que pueden interferir los de pocos elementos : Ag- Hg- Cu- Fe- Ti- W- V. Centrifugando los precipitados producidos se elimina el inconveniente con los tres primeros. La presencia de cantidad grande de Fe requiere el aumento del Cl_2Sn y es preferible en este caso utilizar solución de Cl_2Sn al 40% para no diluír excesivamente la fase acuosa. La interferencia del W se elimina complejándolo con tartrato de sodio y potasio antes de acidular con ClH y la del Ti haciendo otro tanto en cualquiera de los pasos de la reacción pero con FNa.
Para el V en cambio, los complejantes ensayados nos dieron resultados inferiores al método que propone Grigg de lavar la fase orgánica con solu-

ción de Cl_2Sn. El Co, que interfiere utilizando acetato de etilo o butano no molesta con acetato de butilo siempre que éste no esté impurificado por butanol sin esterificar.

Se aplicó la técnica propuesta a muestras de suelos para determinar Mo total y absorbible. Para Mo total se trabajó con 1,5 g de muestra fundiéndola en crisol de Pt con CO_3Na_2. El residuo se disgregó con agua y se filtró antes de llevar a sequedad con ClH. El Mo absorbible se determinó previa extracción con solución de Tamm. Puede trabajarse bien con 12 g de muestra.

C.- DISCUSION DE RESULTADOS

En párrafos anteriores se ha señalado el porqué de la elección de la reacción del tiocianato para resolver el problema planteado.

De los distintos reductores utilizables en dicha reacción preferimos el Cl_2Sn al $S_2O_3Na_2$ que precipita azufre coloreando de amarillo la fase orgánica y al sistema $I^-/SO_3^=$ que no mejora la sensibilidad y tiene entre otros inconvenientes el peligro de la formación del ácido iodosulfínico. De los tres solventes que hemos hallado más adecuados el acetato de butilo es menos volátil y menos hidrolizable que el de etilo y no presenta el inconveniente del butanol de permitir el desvanecimiento del color del complejo de Mo-tiocianato.

Además, en presencia de W, V o Co, el acetato de butilo es superior a los otros dos solventes por colorearse menos con sus iones.

D.- CONCLUSIONES.

La reacción del tiocianato es la más apropiada para la resolución del problema planteado por reunir las siguientes características : alta sensibilidad, buena selectividad, sencillez, rapidez y por requerir poco material de laboratorio y reactivos analíticos, todos ellos accesibles.

La técnica propuesta consiste en agregar en tubo de ensayo a 4,5 ml del extracto clorhídrico de la muestra a investigar, 0,5 ml de $Cl_2Sn.2H_2O$

al 10% en ClH 1 N, 1 ml de SCNK 10% y agitarlo con 2 ml de acetato de butilo (o eventualmente de acetato de etilo o butanol). Teniendo los reactivos indicados y el solvente en buretas apropiadas el número de reacciones que puede efectuarse en una jornada de trabajo es extraordinario. El límite de identificación es de 0,75 γ de Mo.

-----000------

BIBLIOTECA CENTRAL
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
Y NATURALES

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Determinación colorimétrica de molibdeno en suelos por ensayos directos y en relación con su importancia biológica

Faustino Francisco Beltrán

Tesis presentada para optar al

Título de Doctor en Química
(Cr Analítico)

66336

TESIS!

Año 1961

El autor señala su agradecimiento al Doctor Ariel Guerrero que dirigió este trabajo y a todos los que directa o indirectamente facilitaron su labor para la realización del mismo.-

INDICE

A.- INTRODUCCION Pág.

1.- El molibdeno- Acción biológica. Importancia de su determinación en suelos..... 3

2.- Determinación colorimétrica con técnica de ensayos directos- Conveniencias en general y para este caso en particular..... 16

3.- Algunas reacciones de molibdeno de importancia analítica..... 19

4.- Reacción seleccionada : tiocianato..... 40

B.- ESTUDIO EXPERIMENTAL..... 55

REACCION DEL TIOCIANATO

a) Ensayos con distintos solventes..... 59

b) Solventes seleccionados..... 61

c) Eficiencia en la extracción..... 63

d) Ensayo de diversas variaciones sobre la técnica propuesta..... 64

e) Preparación de patrones..... 67

f) Interferencias..... 68

g) Ejemplos de aplicaciones a suelos..... 74

C.- DISCUSION DE RESULTADOS..... 78

D.- CONCLUSIONES..... 82

E.- BIBLIOGRAFIA..... 84

----ooo----

A.- INTRODUCCION

1.- EL MOLIBDENO. ACCION BIOLOGICA. IMPORTANCIA DE SU DETERMINACION EN SUELOS.

Ningún compuesto de molibdeno fué diferenciado como tal hasta la segunda mitad del siglo XVIII. La molibdenita, mineral constituído principalmente por S_2Mo fué confundido hasta ese entonces con el grafito o plombagina. En 1778 K.W. Scheele (1) (2) mostró que la molibdenita, a diferencia del grafito, formaba una "tierra blanca" característica al ser tratada con el ácido nítrico y al observar las propiedades ácidas del producto así obtenido lo llamó "acidum molybdenae" o sea ácido molíbdico, tomando el término correspondiente de "molibdos", nombre griego del plomo (ya que la plombagina se conocía también en ese entonces como "plomo negro"). Scheele consideró a la molibdenita como un sulfuro de un nuevo metal, el molibdeno. Este fué aislado como tal 14 años más tarde por P.J.Hjelm, calentando ácido molíbdico con carbón.

El molibdeno es un metal gris plateado estable al aire a temperaturas no muy altas. A 500ºC pasa a MoO_3 volátil. Es atacable por el vapor de agua y los halógenos (por el fluor ya a temperatura ambiente, por el cloro y el bromo a 250ºC). Resiste bién a los ácidos clorhídrico y fluorhídrico. Se disuelve en cambio en ácido nítrico, agua regia y en álcalis.

Se presenta en la naturaleza (3) principalmente como molibdenita (S_2Mo con aprox. 60% de Mo) de donde se obtiene por tostación, previa concentración del mineral. En menor escala como wulfenita constituída por MoO_4Pb con aprox. 25% de Mo y como powellita (MoO_4Ca). Rankama y Sahama (4) señalan que el contenido máximo de Mo en los meteoritos se encuentra en la fase metálica con un máximo secundario en la fase sulfurada. Cuando las soluciones de la meteorización que llevan molibdatos se ponen en contacto con sedimentos reductores como los cienos y

sapropelitas de los lagos y de los mares poco profundos, el SH_2 que suelen encontrarse en estos medios precipita el Mo como sulfuro. En cambio, cuando dichas soluciones conteniendo el ión $MoO_4^{=}$ se mezclan con las aguas del río ricas en Ca^{++}, se precipita el MoO_4Ca. La gran afinidad del Mo con el S se demuestra en que se apodera siempre de todo el S disponible para formar molibdenita. En presencia de un contenido considerable de Mo durante la cristalización, sólo se puede formar los sulfuros de otros metales cuando sobra S después de la formación de la molibdenita.

Otros minerales de Mo de escasa importancia son:

chillagita constituída por $(Mo, W)O_4Pb$, mezcla isomorfa de wulfenita (MoO_4Pb) y estolzita (WO_4Pb)

molibdita u ocre de molibdeno ($MoO_3.nH_2O$ o $MoO.3MoO_3.8H_2O$)

ilsemanita o azul de molibdeno ($Mo_3O_8.nH_2O + SO_4H_2$) difundido como producto de oxidación de los minerales de Mo. En la reacción

$$Fe^{++} + Mo^{6+} = Fe^{+++} + Mo^{5+}$$

La ilsemanita se forma cuando la concentración de hierro ferroso es pequeña y la de Mo grande. Según Zies el azul de Mo se formaría cuando una solución de molibdatos alcalinos se pone en contacto con SH_2.

lindgrenita $(MoO_4.OH)_2Cu_3$

koechlinita $(MoO_4.O_2)Bi_2$

pateraita MoO_4Co

belonosita MoO_4Mg

La presencia de Mo ha sido detectada por Ter Meulen (5) en carbón (0,21 ppm) petróleos (de 0,013 ppm en petróleos persas hasta 5,55 ppm en Méjico), aguas minerales, suelos, vegetales y vísceras y humores animales (0,03 a 0,15 ppm en sangre, bilis, leche e hígado de cerdo).

Los usos actuales del Mo (6) incluyen los aceros de baja aleación (0,2 a 0,4% de Mo), los aceros inoxidables (particularmente del tipo

18-8 que contienen 2 a 4% de Mo) y alambres para soportes de filamentos de lámparas incandescentes o de radio. De sus compuestos, el molibdato de amonio es un conocido reactivo de laboratorio para fosfatos, el naranja de molibdeno o rojo de molibdeno constituído por cromatos y molibdatos de plomo coprecipitados es un importante pigmento para plásticos vinílicos, el MoO_4Pb se utiliza en cerámica y el S_2Mo de características físicas similares al grafito, pero no conductor, se usa como lubricante. Además los molibdatos tienen propiedades de inhibidores de la corrosión (como los cromatos, nitritos, etc.) y tanto el Mo como el MoS_2 y el MoO_3 se utilizan como catalizadores en diversos procesos químicos (oxidación, cracking, etc.).

Si el descubrimiento del metal no es muy antiguo, mucho más reciente es el hallazgo de la importancia biológica del mismo (7). Numerosos trabajos publicados en las cuatro últimas décadas (8) señalan la influencia de la mayor o menor ingestión de Mo sobre la vida de plantas y animales.

A.- Acción del Mo sobre la vida vegetal:

El Mo es uno de los micronutrientes indispensables para la vida vegetal. La importancia de los micronutrientes (Mo-Mn-Cu-Zn-Fe-B-Cl) en el rendimiento de los cultivos ha sido destacada mucho en los últimos años y el Mo es el más reciente entre ellos (9). Webb (10) describe experiencias en Gambia (Africa) en 1950 donde la fertilización de un suelo con sólo los elementos esenciales principales (N-P-K-) aumentó en 11% solamente el peso seco de la cosecha, mientras que por el agregado también de los micronutrientes arriba enumerados aparte de Ca, Mg y S el aumento ascendió al 75%. La deficiencia de Mo en los suelos y sus consecuencias para la vida vege-

tal han sido bien estudiadas en ciertas regiones de Australia (11) y Estados Unidos (12). En Nueva Jersey (13), del análisis de 18 suelos representativos resultó que el contenido de Mo de los mismos oscilaba entre 0,8 y 3,3 ppm. con un promedio de 1,44 ppm. La alfalfa cosechada en ellos contenía entre menos de 0,1 ppm y 1,4 ppm. con un promedio de 0,8 ppm. Notables aumentos en el rendimiento de alfalfa se obtuvieron por el agregado de 1 libra de $MoO_4Na_2 \cdot 2H_2O$ por acre (aproximadamente 1,100 kilos por hectárea).

Ter Meulen (5) comprobó que el Mo estaba en todos los tejidos vegetales que examinó, en proporciones de 0,01 a 9 ppm. Halló las mayores cantidades en semillas de leguminosas. Investigaciones más recientes (14) señalan que el contenido normal en las plantas es de 1 a 7 ppm. sobre base seca, cantidad que disminuye aún a 0,1 ppm. en casos de deficiencia. Lógicamente, el tenor de Mo varía mucho según la parte del vegetal examinada, siendo mucho mayor generalmente en las semillas (15) y granos y en las hojas coloreadas de verde obscuro (16). El germen del porote tiene 53 ppm. en contraste con 2 ppm. en los cotiledones y tegumentos (17). Otros factores que afectan el contenido de Mo de las plantas son (18), aparte de su especie y de cuál es la parte del vegetal examinada, su edad, su velocidad de crecimiento, la estación del año y fundamentalmente la cantidad de Mo absorbible ("available") del suelo donde crece.

Según Barshard (18) el contenido de Mo en las plantas es aproximadamente proporcional al Mo soluble en agua contenido en el suelo, cuando el pH del mismo está comprendido entre 4,7 y 7,5. Por arriba de este rango el Mo soluble del suelo aumenta pero su absorción por la planta decrece. Por abajo del pH 7 en cambio el Mo disminuye tanto en la planta como en la fracción del suelo soluble en agua. Evidentemente el pH óptimo para la mayor absorción del Mo

existente en el suelo es entonces de 6 a 7,5. El encalado de un suelo ácido es la cura práctica más simple para solucionar la deficiencia de Mo absorbible debida a la acidez del suelo (11)(19)(20).

Se han señalado otros factores que influyen sobre la absorción del Mo presente en el suelo, aparte del pH del mismo (19)(21). El fósforo soluble aumenta la absorción particularmente en suelos ácidos. El agregado de fosfatos puede llegar a decuplicar la absorción del Mo. En cambio el nitrógeno absorbible del suelo y los sulfatos parecen disminuírla. El $Fe(OH)_3$ convierte al Mo existente en ocre de molibdeno inabsorbible (22). En general el Mo existente en un suelo puede clasificarse en 4 categorías de acuerdo con la posibilidad de ser absorbido por los vegetales (23):

a) no absorbible, incluído en la estructura cristalina de minerales primarios y secundarios.

b) absorbible condicionalmente, retenido como anión MoO_4^{--} por minerales arcillosos y por lo tanto absorbible en un mayor o menor grado de acuerdo con el pH del suelo y aún probablemente según su contenido en fosfatos.

c) en materiales orgánicos

d) al estado de sales hidrosolubles (normalmente muy poco)

El contenido promedio de Mo en suelo puede considerarse de 2,5 ppm. según Robinson y Alexander (24). Esta cifra ha sido dada sobre la base de 500 determinaciones de Mo hechas en los laboratorios del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos sobre suelos de Estados Unidos, Sudáfrica, Alaska, Hawaii, Puerto Rico y Australia y de 237 determinaciones hechas por otros investigadores en suelos de la República Argentina y de Rusia. Los primeros 500 datos dieron un promedio de 2,3 ppm. pese a incluír un valor máximo de 31,5 ppm. Los otros 237 resultados dieron valores bastante constantes con un

promedio de 2,5 ppm. Los valores correspondientes a nuestro país fueron publicados por Trelles y Amato (25) y en 187 determinaciones se obtuvo un promedio cercano a 2 ppm. Se analizaron muestras de tierra de distintos lugares de la Capital Federal y Provincias de Buenos Aires, Catamarca, Córdoba, Corrientes, Jujuy, Mendoza, Salta, San Luis, Santa Fé, Santiago del Estero, Tucumán, La Pampa, Misiones, Neuquén, Río Negro, Santa Cruz y la Antártida Argentina. Las muestras se tomaron a distintas profundidades. Se observó que el Mo está menos difundido que el As y el V que también se determinaron. El 70% de los valores hallados para Mo son iguales o inferiores a 2 ppm. y sólo menos del 10% superan las 5 ppm. Las muestras analizadas de los 4 distintos lugares de la provincia de Tucumán considerados, dieron valores notablemente altos (entre 10 y 24 ppm).

Robinson y Alexander (24) también mencionan determinaciones en otros países. Los valores extremadamente altos dados por algunos autores (por ejemplo por Bertrand para Francia un promedio de 27,8 ppm.) parecen erróneos porque en el caso de este país no se han registrado casos de molibdenosis pese a que los suelos son generalmente alcalinos.

El agregado de Mo a los suelos ha cambiado grandes áreas estériles de Nueva Zelandia transformándolas en tierras de primera. Pueden utilizarse a tal efecto tanto el MoO_3 como el MoO_4Na_2 y el $MoO_4(NH_4)_2$. En cambio la molibdenita (S_2Mo) no puede usarse, salvo que haya sido previamente tostada.

Si bien el exceso de Mo en general disminuye las cosechas (y es muy peligroso para el ganado como se verá luego), la gran importancia del Mo para el vegetal reside en los transtornos que se producen por carencia de dicho microelemento. Estos transtornos que parecen ser más notables en los vegetales que absorben nitrógeno prin

cipalmente en forma de nitratos (26), son:

a) Clorosis (hojas manchadas de verde amarillento, amarillo o anaranjado), seguida por necrosis y caída de las hojas. El fenómeno aparece primero en las hojas más viejas de la planta y luego cada vez en las más nuevas, hasta que se produce la muerte del vegetal. En las hojas del coliflor y el brócoli se observa el fenómeno característico conocido como "Whiptail". Las flores escasean. La planta se recobra rápidamente por absorción de Mo.

b) Acumulación de nitratos y disminución del tenor proteico y del nitrógeno orgánico soluble.

En experiencia sobre las variaciones del contenido de aminoácidos libres en caso de deficiencia de Mo se observó en hojas de coliflor (27) el siguiente fenómeno: cuando la planta utiliza los nitratos como fuente de nitrógeno, dicha deficiencia de Mo se traduce en disminución de ácido glutámico muy principalmente, en segundo lugar de alanina, ácido aspártico y glutamina y en menor escala de otros aminoácidos que se encuentran en menor cantidad. Estos resultados en general no se observan si la planta toma el nitrógeno de otras fuentes en lugar de nitratos.

La asimilación de nitrógeno de los nitratos por las plantas se basa en su reducción a NH_3 previo cambio de valencia de N(V) a N(III) (28). Experiencias diversas han demostrado en la Neurospora y en porotos de Soya que el Mo entra en la composición de la enzima Nitrato-reductasa (2) (30) y es indispensable para su acción (31). La enzima citada catalizaría la reacción de oxidación por los nitratos de la forma reducida de los nucleótidos de la difosfopiridina o trifosfopiridina (DPNH ó TPNH), de acuerdo con la siguiente reacción:

$$DPNH \text{ (ó } TPNH) + H^+ + NO_3^- \longrightarrow DPN^+ \text{ (ó } TPN^+) + NO_2^- + H_2O$$

(30). Nicholas (28) sugiere que el mecanismo de la acción de la en-

zima en la reducción de los nitratos estribaría en la transferencia de 2 electrones de 2 iones con Mo(V) al anión No_3^-, con la resultante de la ruptura de la unión N-O.

c) Disminución de clorofila. Las zonas manchadas tienen menos clorofila, menos Mo y mayor contenido de nitratos que las zonas verdes circundantes. Esta disminución de clorofila no ocurre cuando la planta usa solamente otras fuentes de nitrógeno distintas de los nitratos (V.gr. $SO_4(NH_4)_2$, NO_2NH_4, citrato de amonio, ácido glutámico, urea).

Se ha observado también que la acumulación de nitratos parece asociarse con un alto cociente respiratorio en los vegetales con deficiencias de Mo (32).

d) Disminución de ácido ascórbico (33) Ha sido observada en todos los casos e independientemente de la fuente de nitrógeno utilizada por la planta. La inyección de Mo en el vegetal produjo aumento del nivel de ácido ascórbico ya a las 24 horas y lo llevó a un tenor entre 75 y 95% del normal a los 3-5 días. En plantas normales, no obstante, la inyección de un exceso de Mo no aumenta el tenor de ácido ascórbico.

e) Posible disminución del contenido de azúcares reductores y azúcares totales.

f) Aumento de la relación fosfatos inorgánicos/fosfatos orgánicos. La absorción de Mo por plantas con deficiencias del mismo produce una rápida conversión de fosfatos inorgánicos en orgánicos, normalizando la relación mencionada.

Howitt, en un artículo publicado hace pocos años (34) estudiaba en numerosas especies vegetales las alteraciones que se producen por deficiencias de Mo. Señalaba también que la mayor sensibilidad frente a dichas deficiencias, en general, se asocia a una pobre ca-

pacidad de absorción de Mo por el vegetal (v.gr. espinaca, lechuga) e inversamente, que son más resistentes los vegetales de alta capacidad de absorción para el microelemento considerado, como el maíz dulce y el sorgo. Sugería finalmente el uso de alguno de los vegetales más sensibles para detectar y diagnosticar la falta de Mo en un suelo dado.

Se ha señalado que el V puede reemplazar al Mo en su acción como micronutriente (14). No obstante esta sustitución es probadamente ineficaz en el caso del Azobacter y rara en los vegetales. El W probablemente tampoco puede reemplazarlo. El Mn está íntimamente ligado al Mo en los vegetales superiores: ambos elementos actúan en forma similar sobre la acumulación de NO_3^- pero en forma opuesta con respecto al contenido de aminoácidos libres.

El Mo también parece modificar la disponibilidad de Fe para las plantas.

B.- Acción del Mo sobre la vida animal. El exceso de Mo en los suelos produce efectos de gran importancia económica en relación con la Ganadería. De ahí el peligro del agregado indiscriminado del Mo en los suelos que señala Mitchell (35), haciéndolo extensivo también a otros elementos trazas. Con respecto al contenido de Mo en las pasturas puede señalarse en general (36) que los suelos alcalinos o calcáreos conteniendo 20 ppm. o más de Mo en la superficie son potencialmente peligrosos. Se debe tener presente que el contenido del Mo del suelo aumenta con la profundidad y en consecuencia el tenor del mismo en los pastos será mayor cuanto más profundas sean sus raíces. La absorción del Mo soluble en agua es mayor también en los pastos más jóvenes.

La presencia de Mo en proporciones de 20 a 100 γ por gramo de hierba seca (7) fué determinada como la causa de la enfermedad dia-

rreica conocida como "acedosis" ("teartness") y descripta primeramente en ganado bovino y ovino de Somerset (Inglaterra). El mal predomina en la época del año en que hay crecimiento rápido de los pastos. Las vacas de cría y terneros son los más fácilmente afectados y en primavera la diarrea aparece ya a los dos días de ser llevado el ganado a los pastos en cuestión. El aspecto del animal desmejora, la piel pierde color, disminuye el rendimiento lácteo (37) y puede producirse la muerte (38). En los ovinos los excrementos se vuelven muy blandos y los vellones de lana se deslustran.

Ferguson, Lewis y Watson (38) descubrieron por examen espectrográfico, que los suelos afectados tenían mucho mayores cantidades de Mo que suelos vecinos que no presentaban estos inconvenientes y observaron que el agregado de Mo a la dieta de vacas lecheras en proporción similar a la existente en los pastos nocivos, producía los mismos efectos.

Estos fenómenos pueden detenerse y los animales mantenerse en buen estado de salud por administración oral de sulfato de cobre. La molibdenosis origina efectivamente una disminución en los niveles normales de cobre en el animal. Observaciones experimentales en ganado por administración oral o intravenosa de MoO_4Na_2 mostraron que ya a la semana disminuía el tenor de Cu en el hígado. No obstante dicho tenor se mantenía un buen tiempo dentro de límites normales y sólo continuando varios meses con la ingestión de exceso de Mo el nivel de Cu en el hígado bajaba a tenores deficitarios de menos de 15 ppm. sobre base seca (37). En esta etapa los transtornos son más graves y similares a los observados en áreas acedas.

Ahora bién, una única inyección introvenosa con cantidad apropiada de SO_4Cu suprime la diarrea por 3-5 semanas en los animales de áreas acedas o con acedosis provocada en el laboratorio. En gene

ral puede decirse que el efecto patológico sobre el ganado de un exceso moderado de Mo sólo se produce si el Cu de las pasturas está por debajo de lo normal.

Se señaló también la influencia de los sulfatos contenidos en la dieta sobre la interacción Mo-Cu y sobre la acción inhibidora del Mo sobre el almacenaje de Cu en el hígado (39).

Por otra parte se observó también que los sulfatos inorgánicos actúan aumentando notablemente la excreción por orina del Mo ingerido y disminuyendo por lo tanto su tenor en sangre así como en el esqueleto y en diversas vísceras (40).

La intoxicación cúprica crónica que se observa en el ganado ovino de ciertas regiones de Australia e Inglaterra, caracterizada por la lenta acumulación de Cu en el hígado del animal, tiene lugar en regiones donde el tenor de Cu en los forrajes es normal pero donde son bajos los índices de Mo y sulfatos en los mismos (41). No obstante se halló que la generalidad de las raciones habituales tienen sulfatos suficientes como para permitir al Mo ejercer el efecto de inhibir el almacenaje de un exceso de Cu en el hígado (37).

Se han descripto precedentemente los efectos del exceso de Mo en vacunos y ovinos. Otros tipos de ganado parecen no ser afectados o serlo mucho menos. Sin embargo, se ha señalado el exceso de Mo en las pasturas como posible contribuyente a la osteodistrofia en los equinos (42). Con pastos conteniendo 5-25 ppm. de Mo se observó raquitismo, lo que se atribuyó a la influencia del Mo sobre el metabolismo del P y el Cu. Por otra parte hay observaciones de que el Mo agregado a la dieta aumenta en el ganado la excreción de fósforo por las heces (43).

También se ha observado que el crecimiento de los pollos dis-

minuyó en un 25% por agregado de 300 ppm. de Mo (como MoO_4Na_2) a sus raciones (44), si bien no se observó ni anemia ni diarrea en los mismos y la pigmentación de las plumas de dichos animales fué normal. El agregado de algo de SO_4Cu a la ración mejoró en parte la situación (44).

En general actualmente no se acepta que el Mo sea indispensable para la vida animal. Su única función comprobada es la de estimular la actividad de la xantino-oxidasa intestinal, lo que ha sido observado por De Renzo en ratas (45). La xantino-oxidasa es una flavoproteína que contiene Fe y Mo y cataliza la oxidación de hipoxantina, xantina , piridín-nucleótido reducido, o su aldehido por oxígeno, citocromo C o ciertas anilinas (30). La aldehido-oxidasa (enzima similar a la anterior que ha sido obtenida purificada a partir de hígado de cerdo), también está asociada con Fe y Mo.

Ha sido señalada la grave toxicidad de Mo al ser ingerido por arriba de ciertos límites particularmente por el ganado bovino y ovino. Por otra parte, la deficiencia del mismo en los suelos, según se ha indicado también, produce una gran disminución en el rendimiento de las cosechas y por ende en el crecimiento de las mismas pasturas. Su exceso también es pernicioso, aunque en menor escala, para la producción agrícola.

Resulta de extrema importancia por lo tanto mantener el tenor de Mo en los suelos dentro de límites rigurosos, ya que tanto su exceso como su defecto disminuye el rendimiento agrícola o ganadero del campo donde los mismos se manifiestan. En el caso de este metal es tal vez donde resultan más ciertas las prevenciones que hemos mencionado contra el agregado indiscriminado de microelementos a los suelos.

Surge evidente, por lo tanto, la importancia que adquiere la determinación de Mo en los suelos en forma rápida y práctica.

El problema previo del ataque de la muestra se simplifica mucho teniendo presente que lo que realmente interesa dosar es el Mo absorbible por el vegetal, el cual es sólo una fracción del Mo total existente en el suelo. Los diversos métodos recomendados por la literatura han sido extensa y concluyentemente comparados en este aspecto en el trabajo de Grigg (46), donde se estudian los siguientes: a) $ClH + F_2H_2$ - b) $SO_4H_2 + ClO_4H + NO_3H$ - c) ClH concentrado d) PO_4H_3 a pH 1,2 - e) $PO_4H(NH_4)_2$ a pH 6,0 - f) HONa 0,1 N - g) HONa 0,5 N - h) acetato de amonio a pH 7,0 - i) oxalato de amonio a pH 3,3. El autor señala que los resultados más concordantes con los valores de Mo realmente absorbibles por los vegetales en general se obtienen por el último método mencionado.

La técnica que recomienda es la siguiente: 25 grs. de tierra, previamente secada por aire, se extraen durante una noche con 250 ml. de la solución llamada de Tamm, constituída por 24,9 grs. de oxalato de amonio y 12,605 grs. de ácido oxálico por litro. El pH resultante es 3,3 y la solución tiene suficiente capacidad reguladora para evitar cambios en el mismo al ser mezclada con la muestra de suelo. En el artículo citado se incluyen varios cuadros con resultados de la aplicación de esta técnica a diversos suelos de Nueva Zelandia. Los suelos deficientes en Mo acusan con la misma 0,04-0,12 ppm de Mo absorbible y aquéllos que contienen exceso de dicho elemento 0,20-0,70 ppm (23).

--ooOoo--

2.- DETERMINACION COLORIMETRICA CON TECNICA DE ENSAYOS DIRECTOS. CONVENIENCIAS EN GENERAL Y PARA ESTE CASO EN PARTICULAR.

El objeto de este trabajo ha sido establecer de entre las numerosas reacciones de interés analítico que para el molibdeno registra la bibliografía, cuáles son las que mejor se adaptan al problema específico de su determinación en suelos.

Pueden señalarse varias características convenientes para la reacción buscada:

1.- Debe ser altamente selectiva, evitándose separaciones engorrosas de otros elementos presentes, numerosísimos por cierto en suelos, que no interesa valorar en su totalidad o en su mayor parte. En efecto, en presencia de fenómenos patológicos como los ya descriptos, indicativos de exceso o defecto de molibdeno en un suelo determinado, sólo interesa confirmar este diagnóstico con la determinación de ese elemento y con pocos datos analíticos adicionales que orientan sobre la posibilidad de absorción por el vegetal del molibdeno presente en el suelo (v.gr. pH, contenido en fosfatos y en sulfatos), o sobre su influencia en posibles desequilibrios producidos en los animales que pastan en el lugar (mismos datos anteriores, cobre, etc.).

2.- Debe ser muy sensible, permitiendo el dosaje de como mínimo 0,5 ppm. de Mo en suelos, pues con este contenido ya hay franca deficiencia aún con el pH óptimo y en las mejores condiciones adicionales. Si se desea determinar el Mo absorbible, dicho mínimo es de 0,1 ppm. de acuerdo a lo señalado anteriormente.

3.- Debe ser lo más simple y rápida posible, requiriendo el mínimo de material e instrumentos de laboratorio, en forma tal de no necesitar el envío de la muestra a laboratorios de ciudades distan-

tos para trabajar con espectrofotómetros u otros aparatos costosos.

Problemas como este han llevado en las dos últimas décadas a encarar diversas soluciones valiosas que implican un cambio fundamental frente a las marchas analíticas clásicas, como son los ensayos a la gota preconizados por Feigl (47) así como la extracción con solventes orgánicos aplicada por Vanossi en nuestro medio como método separativo principal para análisis inorgánicos y de la cual pueden citarse numerosos ejemplos publicados en los Anales de la Asociación Química Argentina y de la Sociedad Científica Argentina.

La TECNICA DE ENSAYOS DIRECTOS fué aplicada a todos los cationes y aniones en la obra de Charlot (48), actualmente ya bien difundida. Sus ventajas frente a las marchas analíticas clásicas han sido suficientemente analizadas (48)(49) y resultan evidentes en nuestro caso. En efecto, sería poco práctico tener que realizar la marcha clásica de cationes sobre una muestra de suelo para separar molibdeno (que precipita en el segundo grupo y luego se separa en el subgrupo B con As, Sb, Sn, Se, Te, Au y Pt). Más dudosa o imposible sería la separación de todo el molibdeno presente (normalmente 2 a 3 ppm. en suelos) a través de ese proceso, para determinarlo luego.

La solución de las dos restantes condiciones establecidas, ha sido buscada en este trabajo a través de métodos colorimétricos apropiados. En efecto, la rapidez, la simplicidad y la aptitud para determinar trazas de substancias son las tres ventajas fundamentales de los métodos colorimétricos (50). Por otra parte el grado de exactitud obtenido por la apreciación visual de la intensidad del color a obtenerse (error de 2 a 5% (51)) es ampliamente suficiente para el caso, ya que aún un 10% o 20% de error relativo no modifica el diagnóstico de deficiencia o exceso de Mo en el suelo inves

tigado. Esto permite evitar el uso de espectrofotómetros, no conveniente por las razones de orden práctico antes mencionadas.

--ooOoo--

3.- ALGUNAS REACCIONES DE MOLIBDENO DE IMPORTANCIA ANALITICA (52) (53) (54) (55) (56) (57)

1.- Los ACIDOS DILUIDOS precipitan de las soluciones concentradas de molibdatos alcalinos el MoO_4H_2 blanco, soluble en exceso de ácido mineral (54).

2.- En medio débilmente acético el ACETATO DE PLOMO precipita el Mo_4Pb blanco cuantitativamente. Método muy usado en gravimetría; debe evitarse la presencia de V, W, Fe, Cr, Si, Sn, Ti, Bi y Sb. Otras interferencias pueden sortearse con ligeras variantes (55).

3.- El NITRATO MERCURIOSO precipita con soluciones neutras de Molibdatos el MoO_4Hg_2 blanco, soluble en ácido nítrico. El producto así obtenido usualmente se descompone por calcinación y se pesa como MoO_3 (55).

4.- El NITRATO DE PLATA precipita MoO_4Ag_2 blanco, utilizable también para valorar Mo gravimétricamente. (55).

5.- En medio de ácido fuerte diluído (v.gr. ClH 4N), la α BENZOIN OXIMA, también conocida como CUPRON (utilizada como reactivo disuelta al 2% en alcohol etílico) precipita solamente al Mo (en forma de agujas cristalinas), al W y al V.

Para Mo y W, límite de sensibilidad $= 5 \times 10^{-4}$ (53)

Para V " " " " $= 10^{-2}$

En presencia de $VO_4^{\equiv}$ y $CrO_4^{=}$, éstos pueden ser reducidos con suficiente SO_2, cuyo exceso se elimina por ebullición (58). El Mo se reoxida luego con agua de Bromo.

El método, altamente selectivo y muy sensible es aplicable para separar Mo y luego dosarlo por gravimetría del MoO_3, previa calcinación a 500-525ºC de su compuesto con la α- benzoín oxima.

Otra variante sugerida por Sterling y Spuhr (59) y que evita los inconvenientes de la calcinación a MoO_3 es disolver el preci-

pitado del complejo en $HONH_4$ para precipitar y pesar el Mo como MoO_4Pb.

La bibliografía describe aplicaciones de la precipitación con α-benzoín oxima a determinaciones de Mo en Molibdenita y Wulfenita (55) (58), en rocas (60), en fundición y en aceros libres de W, ya que éste lógicamente interfiere (58). Aún en aceros con W el método es aplicable precipitando previamente a éste con cinconina y al Mo como sulfuro en medio de ácido fórmico (61) (62).

6.- El FOSFATO DISODICO precipita de la solución de molibdato de amonio fuertemente acidulada con NO_3H, fosfomolibdato de amonio amarillo. La rapidez de formación del precipitado aumenta mucho con la temperatura. El producto disuelve algo en presencia de SO_4H_2, ClH y en exceso de nitrato de amonio, siendo no obstante necesario un 5 a 15% del mismo para acelerar la formación del precipitado y hacerlo más insoluble por efecto de ión común.

Gran número de iones interfieren (63).

Por otra parte, la precipitación descripta, requiere gran exceso de molibdato de amonio dentro de sus condiciones óptimas, lo que la hace inapropiada para determinar Mo.

7.- El ACIDO SULFURICO CONCENTRADO por evaporación a sequedad produce, una vez fría la masa solidificada un color azul intenso. El color desaparece por calentamiento pero reaparece al enfriar. Se debe a la formación de azul de molibdeno de composición aproximada $Mo_3O_8 \times H_2O$. La reacción es sensible pero el agua destruye el color formado (54) (55). Esta reacción de acuerdo con los ensayos de laboratorio realizados sólo tiene una sensibilidad del orden de 0,1 mg de Mo. Además no es utilizable para nuestro caso por sus múltiples interferencias y su inaplicabilidad para Colorimetría.

8.- Reacción con ferrocianuro. Con soluciones conteniendo Mo

en medio de ácido mineral el $\{Fe(CN)_6\}K_4$ produce un precipitado pardo rojizo insoluble en ácidos minerales, excepto en ClH concentrado (de donde reprecipita por dilución). El precipitado es soluble en hidróxidos alcalinos y en $HONH_4$ a diferencia de los ferrocianuros cúprico y de uranilo (52) (54).

En cambio, en medio de ácido acético, oxálico o fosfórico no se produce precipitado sino color pardo (54).

El inconveniente máximo de esta reacción para Mo es su poca selectividad dado que todos los ferrocianuros de los metales pesados inclusive los de los metales de las tierras raras son insolubles en agua y en ácidos diluídos en frío, con formación de precipitados coloreados.

9.- Acción del SH_2. En medio ácido el SH_2 produce primeramente color azul por reducción parcial y luego precipita S_3Mo de color pardo a negro en forma no cuantitativa (53).

El S_3Mo es soluble en $S(NH_4)_2$ con formación de $MoS_4(NH_4)_2$ de color amarillo a naranja. Corresponde considerarlo dentro de la marcha clásica de cationes en el grupo 2.- subgrupo B, junto con el As, Sb y Sn. De las tiosales de estos elementos, el compuesto similar de Mo se diferencia por su color amarillo naranja mencionado. Además, en medio ácido y en presencia de Zn metálico se producen con el Mo diversos colores por reducción como se mencionará en el punto próximo; en cambio el As desprende AsH_3 volátil y en las tiosales tanto del Sb como del Sn, éstos se reducen al estado metálico (55).

El SH_2 precipita al Mo también en medio amoniacal como asimismo en medio de ácido tartárico, ácido fórmico y formiato de amonio. Estos últimos métodos son utilizables para separarlo del W, pudiendo luego dosarse gravimétricamente el Mo como MoO_3 (55)(61)(62)(64)

La precipitación en medio ácido que no es cuantitativa según se señaló; es mayor con exceso de SH_2 y a ebullición. Se hace cuantitativa realizando la precipitación a 0ºC. con exceso de SH_2 y en presencia de ácido fórmico. La precipitación en medio ácido de fluorhídrico y sulfúrico ha sido propuesta por Norwitz y Codell(65) para la determinación de Mo como sulfuro en aleaciones de titanio. Los autores también recomiendan el uso de una corriente rápida de SH_2 ya que si este gas burbujea lentamente aumenta mucho la reducción del Mo haciendo incompleta la precipitación. Se ha sugerido el uso de la tioacetamida como agente precipitante, la cual tiene la ventaja de eliminar las dificultades de regular el flujo de SH_2 y evitar el largo período posterior de digestión del precipitado (66).

También se ha señalado la conveniencia de utilizar el SCu como colector del precipitado de S_3Mo. Sandell (57) opina que el S_5Sb_2 es muy superior por formarse cristales mixtos con el S_3Mo.

Una aplicación colorimétrica de la reacción con SH_2 ha sido descripta por Mc Candless y Burton (67) comparando con patrones el color que toma una solución clorhídrica de Mo por el agregado de 5 gotas de solución de SNa_2 al 10%. Los autores señalan que pudieron apreciar así diferencias de color entre 10 y 20 γ de Mo.

La técnica colorimétrica de Mc Candless-Burton fué ensayada en el laboratorio, hallándola de interés dentro de sus limitaciones. Se determinó una sensibilidad de 10 γ, si bien la reacción con 5 de Mo puede considerarse dudosa, para las condiciones experimentales ensayadas y que se describirán en el capítulo "RESULTADOS EXPERIMENTALES". Las variaciones del color y del tono de la suspensión mixta de azufre y S_3Mo que se forma son de aplicación colorimétrica indudable para cantidades de Mo no mayores de 1 mg.

No obstante, la reacción tiene tres inconvenientes principales :

1.- Incompatibilidad con todos los cationes que puedan precipitar total o parcialmente sulfuros en medio ácido.

2.- Inconveniente de la rápida variación de intensidad y de tono del color que se forma.

3.- Menor sensibilidad que otras reacciones disponibles.

10.- ACCION DE LOS REDUCTORES :

A.- El zinc actúa en las soluciones de molibdato aciduladas con ClH o SO_4H_2 produciendo color azul que pasa a verde y luego a pardo (54).

B.- El Cl_2Sn produce igual efecto en soluciones de molibdato aciduladas con ClH (52).

Observamos en el laboratorio que las reacciones A y B mencionadas dan colores sumamente variados (azul, verde, pardo rojizo, pardo amarillento, pardo negruzco, marrón verdoso, etc.), que cambian más o menos rápidamente en muchos casos según las cantidades de agente reductor utilizadas y la mayor o menor acidez del medio.

Ensayamos también el Cl_2Sn pero en soluciones de molibdato aciduladas con SO_4H_2, obteniendo un color azul intenso permanente que aclara poco en 24 horas. La sensibilidad de la reacción, empero, es poco notable (0,1 mg) ya que con cantidades menores de Mo sólo se produce color amarillento o verde amarillento que se decolora inmediatamente.

C.- El tiosulfato de sodio ($S_2O_3Na_2$) produce con soluciones de molibdato de amonio débilmente aciduladas un precipitado azul, quedando también de color azul la solución sobrenadante. En cambio en medio más ácido se produce un precipitado pardo (55).

En condiciones standardizadas puede obtenerse un color lila extraíble con éter o acetato de etilo y utilizable para determina-

ciones colorimétricas, si bien las aplicaciones publicadas son limitadas (56) (57). El artículo de Falciola aparecido en 1927 (68) proponía acidificar la solución de ácido molíbdico con ClH y mezclarla por agitación con exceso de solución de tiosulfato de sodio al 25% y acetato de etilo. La solución enturbia por precipitación de azufre y la capa de acetato de etilo que separa sobrenadando se tiñe de color lila a rosa y aún a marrón rojizo según la concentración de Mo existente. El autor señala que el color de la fase orgánica es estable y apto para determinaciones colorimétricas groseras y menciona un límite de sensibilidad de 1×10^{-6} que disminuye para soluciones de molibdatos y fosfomolibdatos. No molestan los ácidos tartárico, cítrico, oxálico y tánico, sales de amonio, cromatos y cloratos. Los agentes oxidantes destruyen el color pero no es incompatible su preexistencia en la solución pues son reducidos por el $S_2O_3Na_2$. Puede usarse éter etílico en lugar del solvente antes indicado, especialmente en ausencia de Cl_2Cu y Cl_3Fe que molestan con el mismo.

Los ensayos realizados en el laboratorio sobre las reacciones con los diversos reductores mencionados dan en general colores variables y cambiantes lo que las hace inaptas para colorimetría, excepto la reducción con tiosulfato en condiciones standardizadas de acuerdo con la técnica de Falciola últimamente mencionada. Esta, tampoco ha sido elegida finalmente por no ser tan sensible como otras reacciones disponibles y por la completa falta de limpidez de la capa orgánica que separa, que la hace muy poco apta para comparaciones de intensidad de color.

11.- <u>REACCION CON H_2O_2</u> . Una solución de molibdato llevada a sequedad y luego alcalinizada con NH_3 concentrado o HONa da con unas gotas de H_2O_2 al 3% <u>color rojo</u> (54) por formación de permo-

libdatos (56).

Como la intensidad es proporcional a la concentración de H_2O_2, ésta debe mantenerse constante. El color no varía con las distintas concentraciones de álcali pero las sales de amonio preexistentes deben descomponerse hirviendo con HCNa.

La reacción es inaplicable en presencia de ácidos y de sales de Cr y W. Los permolibdatos formados son muy inestables y en consecuencia el color desvanece rápidamente por estacionamiento (56) por lo que su interés para colorimetría es prácticamente nulo. Sensibilidad : 25 γ de MoO_3 de acuerdo a Snell (56).

Si la solución obtenida como se indicó anteriormente se evapora y se trata el residuo con SO_4H_2 o NO_3H, se produce color amarillo pálido debido al ácido permolíbdico (MoO_4H) (54). La obtención de este compuesto ha sido propuesta por Telep y Boltz (69) para la determinación espectrofotométrica del Mo en el ultravioleta. Los autores han tomado como punto de partida el trabajo de Weissler (70) sobre determinaciones espectrofotométrica simultánea de Ti, V y Mo utilizando la reacción con H_2O_2 en medio de ácido perclórico. La técnica utilizada permite obtener un sistema estable durante 72 horas y que a 330 mμ conforma la ley de Beer para 0 a 150 ppm. de Mo. Interfieren Fe, W, V, Ti y F y los autores proponen en el artículo citado diversos métodos para disminuír o evitar estas interferencias.

Lamentablemente la técnica espectrofotométrica usada escapa al propósito del presente trabajo.

12.- REACCION CON OXINA (8-hidroxiquinolina). La oxina precipita con este reactivo un "oxinato" de molibdilo poco soluble, de color amarillo y fórmula $MoO_2(C_9H_6ON)_2$ (71). El pH de la solución debe estar entre 3,3 y 7,6. El complejo difiere de otros "oxinatos"

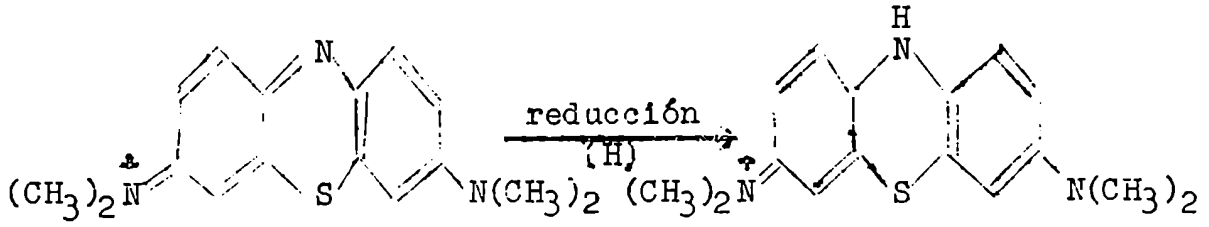
en que es insoluble en solventes orgánicos y en muchos ácidos inorgánicos concentrados. El "oxinato" es aplicable para dosar Mo gravimétricamente y puede pesarse como tal, secado previamente a 130ºC. (72). El reactivo mencionado permite separar Mo de renio.

La reacción sólo sería aplicable para colorimetría hallando un solvente que extrajera el oxinato insoluble.

Pese a que la bibliografía consultada (71) señala la insolubilidad del complejo en solventes orgánicos en general, de los ensayos realizados (descriptos en el capítulo B bajo item d) hemos hallado que el alcohol bencílico sería apto para una aplicación de este tipo. Se podría así eventualmente precipitar el oxinato, centrifugar el precipitado, lavarlo cuidadosamente, disolverlo en alcohol bencílico y comparar con patrones el color obtenido.

Lamentablemente la reacción escapa a los fines del presente trabajo por ser mucho menos práctica que la seleccionada finalmente (tiocianato). En efecto, presenta los siguientes inconvenientes en cuanto a su practicidad : a) conveniencia de precipitar el oxinato en caliente. b) necesidad de lavar cuidadosamente el precipitado, ya que la solución del reactivo, que debe agregarse en ligero exceso, tiene similar color que el oxinato de molibdilo. c) mayor número de pasos (precipitación, centrifugaciones y lavados). d) reactivo menos común y económico.

13.- <u>REACCION CON AZUL DE METILENO e HIDRAZINA</u> (47). Las soluciones coloreadas de azul de metileno no reducen con sulfato de hidrazina ni siquiera a ebullición. En cambio, por el agregado de pequeñísimas cantidades de Mo desaparece a ebullición el color azul por formación del catión incoloro (leucobase) :



Aparentemente el Mo actúa catalizando la reducción que con hidrazina sola sería muy lenta. El W debe complejarse por agregado de FNa para evitar la precipitación del ácido túngstico que será reducido por la hidrazina a W_2O_5 que actúa en forma similar aunque más lenta que el Mo_2O_5 que se forma en la reacción con Mo (VI), preferiblemente al estado de molibdato alcalino. No dan reacción similar las sales de U (VI), Cr (III), Cr (VI), V (IV), V (V), Fe (II), Cu, Co y Ni, pero los iones coloreados dificultan la visión de la decoloración. Los nitratos interfieren y deben eliminarse. La reacción es extraordinariamente sensible. En el artículo original de Lang (73) se indicaba un límite de sensibilidad de 1 γ de Mo. Feigl (47) para su técnica en microtubos llega a establecer un límite de sensibilidad de 0,012 γ de Mo.

Lamentablemente el tipo de reacción no es apto para determinar colorimétricamente la cantidad de Mo presente en una muestra pero para establecer la existencia de dicho metal, su interés es indudable.

Con cantidades grandes de Mo se produce color pardo (73).

14.- <u>REACCION CON TOLUENO 3-4- DITIOL</u> El 4-metil-1-2-dimercaptobenceno (o tolueno 3-4-ditiol) más conocido como "DITIOL" simplemente, da con Mo en medio de ácido mineral un producto poco soluble, extraíble con acetato de butilo, el que se colorea así fuertemente de verde amarillento (57).

La reacción hecha en presencia de algunas gotas de ácido tio-

glicólico que actúa como inhibidor de la oxidación del ditiol, fué descripta por Hamence (74) para Mo y W que precipitan en medios y condiciones distintas, a tal punto que Jeffery (60) propuso un método basado en esta reacción para determinar simultáneamente Mo y W en rocas silicosas.

North (75) hace otro tanto en suelos, de la siguiente forma : a altas temperaturas (100ºC) el complejo azul verdoso de W - ditiol es extraído selectivamente por el acetato de isoamilo de las soluciones clorhídricas conteniendo Cl_2Sn que evita la formación del complejo de Mo. En cambio a temperaturas de 20-25ºC el acetato de isoamilo extrae selectivamente el complejo verde amarillento de Mo-ditiol de las soluciones clorhídricas diluídas, permitiendo dosar así colorimétricamente 1 a 100 ppm. de Mo en suelos según el trabajo citado. Otra variante que propone Jeffery (76) es eliminar la interferencia del W extrayéndolo con un destilado de petróleo de un medio de ácidos fosfórico y cítrico.

Si bien los elementos que forman complejos coloreados con ditiol son varios (Ag, Hg, As, Cu, Cd, Sn, Pb y Bi, aparte del Mo y el W) (77), la selectividad aumenta mucho con el uso de solventes apropiados, para los complejos formados. Para la determinación del Mo, Hamence (74) propuso el uso de alcohol amílico y éter etílico en partes iguales, mientras otros autores se inclinan por el acetato de butilo (57), acetato de amilo (77) (78), acetato de isoamilo (79) o butanol normal (que es el elegido finalmente por Granger (80) después de desechar por sus inconvenientes al tetracloruro de carbono, acetona, alcohol amílico normal y etil metil cetona).

No obstante, la técnica del ditiol no es elegida en el presente trabajo para solucionar el problema en él planteado, por el grave inconveniente que representa la fuerte inestabilidad del reac-

tivo (además de su alto costo) frente a otras reacciones posibles con reactivos económicos y perfectamente estables. Codell en su obra ya citada (66) señala que las múltiples controversias a que ha dado lugar este método, debidas a que algunos investigadores señalan excelentes resultados que no han podido ser reproducidos por otros, se deben a inconvenientes con la calidad del reactivo disponible, ya que este fácilmente descompone por oxidación al aire, por lo que debe guardárselo en heladera preferiblemente bajo atmósfera inerte y agregársele inmediatamente antes de usar, algo menos de 2% de ácido tioglicólico. Estos inconvenientes del ditiol habían ya sido señalados por Clark (81) al describirlo como reactivo de estaño. North, en su artículo citado (75), menciona el posible agregado de hidroxilamina para reducir los productos de oxidación del ditiol, que son mucho más perjudiciales para la determinación de Mo que para la del W, según señalan Bagshawe y Truman (82). Estos autores también recalcan la importancia de usar reactivo recién preparado en cada determinación ya que aún soluciones preparadas pocas horas antes dan resultados erróneos. Señalan también que en caso de usarse por ejemplo 1 gramo de una ampolla de 5 gramos, ésta debe cerrarse inmediatamente y aún así el reactivo restante suele dar resultados erróneos, debido probablemente al efecto retardante que tendrían en la reacción de formación del complejo de Mo-ditiol los productos de oxidación del reactivo.

La sensibilidad de la reacción descripta es extraordinaria. La técnica espectrofotométrica descripta por Clark y Axley en su artículo citado (79) permite hacer determinaciones exactas a 680mμ hasta con 0,02 γ de Mo, sensibilidad que se aproxima al límite de sensibilidad del espectrofotómetro usado.

15.- <u>REACCION DEL ACIDO TIOGLICOLICO</u> (83). El ácido tioglicó-

lico o mercaptoacético produce instantáneamente con soluciones de Mo en un pH óptimo de 3,5-4,5, color amarillo o naranja. También produce color amarillo el ácido acetil mercaptoacético pero se prefiere el anterior por ser más común.

El ácido tioglicólico era ya conocido como reactivo de Fe cuando Hamence (74) lo propuso para Mo para confirmar el resultado de la reacción del ditiol.

Se utiliza como reactivo en solución acuosa neutralizado con NH_3. Si el ácido tiene impurezas la solución es turbia, pero la turbidez generalmente desaparece por neutralización. El reactivo recién preparado debe dejarse descansar toda la noche y luego usarse previa filtración de cualquier precipitado que aparezca. Se trabaja con un pH de 3,5-4,5 mantenido con un regulador apropiado y se compara el color producido visualmente con patrones o se mide la absorción a 365 mμ. Debe efectuarse la lectura dentro de los 30^m de hecha la reacción, o de lo contrario agregarse ClO_3K que estabiliza el color por un tiempo mayor. La reacción se realiza a temperatura ambiente, no habiéndose verificado variación de color entre 15 y 35ºC. Es muy sensible (límite de identificación en placa de toque 0,5%) pero su selectividad es muy pobre. Da reacción con 78 iones inorgánicos según el artículo citado (83). Sin agregado de ClO_3K el Fe^{++} que da color azul inestable en medio ácido y rojo en medio alcalino, molesta en más de 2 ppm. ya que en tal caso el ácido tioglicólico usado reacciona con él y no alcanza para el Mo; de agregarse exceso de tioglicólico éste reduce al Mo (VI) y el color tiende a desvanecerse rápidamente. El agregado de ClO_3K mantiene al Mo (VI) y no llega a oxidar demasiado al mercaptoetanoico, permitiendo así que puedan tolerarse hasta 600 ppm. de Fe. Otros iones que interfieren con concentraciones de menos de 10 ppm.

son Hg^{+} (que da precipitado negro en medio ácido), Cr^{+++}, Cu^{++} (precipitado marrón oscuro), $WO_4^{=}$, Hg^{++}, Bi^{+++}, Ce^{+++}, Ce^{++++}, Pb^{++}, Ti^{++++}, UO_2^{++}, VO^{++}, Co^{++}, Sb^{+++}, $SiO_3^{=}$, Au^{+++}, Be^{++}, Sn^{++} y Sn^{++++}. Esta baja selectividad hace que se haya sugerido el uso del ácido tioglicólico en aleaciones pero separando previamente el Mo con α-benzoín oxima (84), con lo que se elimina la mayor parte de las interferencias. Molesta aún el W, por lo que se sugiere eliminarlo con ácido cítrico que resultó preferible al oxálico, tartárico y manitol.

La reacción del ácido tioglicólico, de acuerdo con estos antecedentes, es menos apta para nuestros fines que la seleccionada finalmente en este trabajo, dada su baja selectividad.

16.- REACCION CON XANTATO DE POTASIO.- El xantato de potasio o etil xantogenato de potasio, de fórmula $SC(SK)OC_2H_5$ es uno de los reactivos más sensibles conocidos para Mo, con el que forma un complejo hidrosoluble de color rojo (violeta en cantidades grandes) al que se le atribuye la siguiente composición :

$$MoO_2\{SC(SH)(OC_2H_5)\}_2$$

La reacción se efectúa tratando la solución a investigar con xantato de potasio sólido y acidificando luego con ClH hasta pH 1-2. En caso de haber mucho Mo presente el complejo separa en forma de gotas oleosas oscuras que sobrenadan. El complejo puede extraerse luego con diversos disolventes entre los que se han recomendado el benzol, S_2C (52), $CHCl_3$ y mezclas de éter etílico y éter de petróleo, ya que con éter puro la descomposición del xantato de molibdilo es demasiado rápida (85) con formación de S_2Mo.

En un reciente estudio sobre diversos agentes de extracción utilizables (86) se halló que efectuando la reacción a pH 1,11-1,56 el color del complejo es estable durante un mínimo de 3 días

en éter de petróleo y en tolueno, 14^m en benceno, 10^m en $CHCl_3$, 7^m en clorobenceno y 6^m en CCl_4. No dieron buen resultado éter etílico, alcohol isoamílico, acetato de amilo ni isobutil metil cetona. De acuerdo con estos datos y teniendo en cuenta que la eficiencia en la extracción hallada fué clorobenceno $>$ benceno = tolueno $> CHCl_3 > CCl_4 >$ éter de petróleo, se recomienda en dicho artículo al tolueno como el agente de extracción más adecuado.

Pueden interferir en la reacción los iones de varios elementos (Cu, Co, Ni, Fe, Cr y U) (52). Además, grandes cantidades de oxalatos, tartratos o citratos disminuyen la sensibilidad. También molesta el ácido arsénico que consume xantato para formar un complejo soluble en $CHCl_3$ y el ácido selenioso que parece comportarse en forma similar (47).

La reacción es muy apropiada para desarrollarla sobre placa de toque (47), colocando sobre una gota de la solución a investigar, muy débilmente ácida, un gránulo de xantato sólido y 2 gotas de ClH 2N. Aparece color rosa a violeta, según la cantidad de Mo presente. El límite de identificación es de 0,04 γ de Mo y la concentración límite de 1:1.250.000. Esta sensibilidad aún aumenta usando papeles reactivos impregnados con xantato de Cd o de Zn, de estabilidad muy superior a los preparados con xantato de potasio. Los mismos son propuestos en un interesante artículo (87) sobre las ventajas de los papeles reactivos preparados con compuestos poco solubles en agua, que proveen una mayor especificidad para una reacción determinada.

La sensibilidad obtenible en cambio por colorimetría en tubos es de 1 γ (88). Conviene agregar siempre el xantato de potasio sólido ya que en solución acuosa es inestable, tiende a hidrolizar y el ácido xántico resultante se descompone en S_2C y etanol (85).

La difícil disponibilidad del reactivo y su poca estabilidad son los principales motivos que nos han hecho preferir la reacción del tiocianato a la presente para los objetivos del presente trabajo.

17.- REACCION CON DIETIL DITIOCARBAMATO DE SODIO (89) (90).-El DEDTCNa en medio ácido (1 gota de SO_4H_2 3 a 4 M en 0,3-0,4 ml de solución a investigar), produce con Mo color a precipitado rosáceo--rojizo con sensibilidad de 1 γ. Si la acidez del medio se exagera la sensibilidad es menor. Si el medio se acidula con ácido cítrico el color del complejo es algo violado y la sensibilidad apenas menor que en medio ligeramente sulfúrico. El color formado es extraíble con $CHCl_3$ o acetato de etilo. El reactivo solo, en medio ácido da fuerte opalescencia blanca. Si bien las soluciones de DEDTCNa son más estables que las de xantato, su uso no presenta en general ventajas sobre la reacción del tiocianato que hemos elegido y en cambio, aparte de la disponibilidad del reactivo en nuestro medio, presenta el serio inconveniente de la formación de precipitados con múltiples iones y de la variación que se produce en los colores de los mismos ya sea por el tiempo, por el exceso del reactivo o por el pH, así como también la aparición de complejos mixtos coloreados a partir de complejos simples blancos o amarillos, como por ejemplo con As y Bi (89).

18.- REACCION CON FENIL HIDRAZINA (47) (52).- La F.H. es oxidada con el molibdato a una sal de diazonio que se copula con el exceso de F.H. formando un compuesto que origina color o precipitado rojo. La reacción en placa de toque tiene una sensibilidad de 0,3 γ y una concentración límite de 1:150.000. El ensayo a la gota sobre papel presenta una sensibilidad de 0,1 γ y una C.L. de 1:300.000, utilizándose en ambos casos como reactivo 1 parte de

F.H. disuelta en 2 partes de ácido acético glacial.

La reacción ha sido también aplicada a determinaciones colorimétricas y espectrofotométricas de Mo. Montignie (91) sugirió usar un reactivo formado por 3 grs. de F.H., 3 grs. de SO_4H_2 concentrado y 65 ml. de agua. Señaló que se formaba con Mo un colorante que teñía la lana de marrón. Precipitándolo con ClNa y calcinándolo previo lavado, halló que contenía 35,4 a 35,5% de Mo. Ayres y Tuffly (92) señalando la poca estabilidad de la F.H.-base y aún del acetato de F.H. conteniendo algo de base libre, sugieren el uso del clorhidrato correspondiente en medio acético al 50% y señalan diversas características de la reacción :

a) Es fundamental que todo el Mo presente se halle al estado de Mo (VI). Más aún, las soluciones de Mo reducidas con Cl_2Sn no producen color al ser tratadas con reactivo de F.H.

b) El color desarrolla rápidamente a ebullición, pero en frío puede demorar 3-5 horas.

c) Es conveniente siempre preparar testigos y sólo usarlos cuando tienen una antigüedad menor de 8 horas.

d) Algunos iones interfieren. Para 5 ppm. de Mo son tolerables un máximo de 4 ppm. de V (V), de 20 ppm. de W (VI) y de 100 ppm. de Fe (III), Cr (III) o Co (II).

La reacción de la F.H. también fué propuesta para ser utilizada para la determinación espectrofotométrica del Mo (a 500 mμ) en aceros inoxidables y aceros al Cr-Mo (93). El Fe (III) debe ser cuidadosamente reducido a Fe (II) con SO_2 para evitar su interferencia.

Esta reacción es menos afectada que la del tiocianato por los cambios de temperatura pero, aparte de su menor sensibilidad (94), presenta frente a ella varias otras desventajas que hemos puntuali-

zado bajo los items a) a d) en los párrafos anteriores.

19.- REACCION DEL TIOCIANATO.- Ver próximo capítulo (A-4.- REACCION SELECCIONADA)

De las reacciones hasta aquí mencionadas, no son aplicables para determinar Mo por colorimetría (o más correctamente, por absorciometría en el visible) las tratadas bajo los puntos 1 a 7 y 13. Las restantes han sido desechadas para la resolución del problema planteado en este trabajo por los motivos señalados en cada caso.-

Otros reactivos para Mo de importancia analítica hallados en la bibliografía particularmente dentro de lo publicado en los últimos años, pero que no hemos considerado de interés superior al usado para el presente trabajo, utilizan los siguientes reactivos:

I) ACIDO CLORANILICO : Ha sido propuesto recientemente (95) para determinación de Mo en aleaciones de plutonio, previa extracción del Mo presente en medio de ClH 6 a 7 M con hexona(4-metil--2-pentanona), lo que se efectúa con una eficiencia de 96% en las condiciones experimentales publicadas (el éter etílico es menos eficiente y el fosfato de tributilo, aunque más eficiente, es menos selectivo). Los autores proponen determinar la absorción del compuesto de Mo-cloranilato formado a 350 mμ, detallan la técnica y señalan las interferencias halladas y la necesidad de un riguroso control de pH, factor que varía la absorción del compuesto. La determinación no es muy rápida.

II) ACIDO SALICIL-HIDROXAMICO : A pH 6,3-7,02 las soluciones de molibdatos dan color amarillo con el reactivo citado, con una absorción máxima a 4.100-4.400 Å. A pH 2,5 y con exceso de reacti-

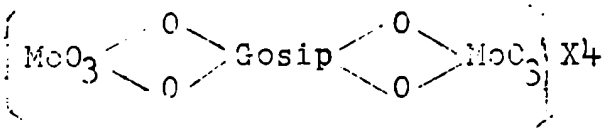
vo se produce un precipitado amarillo (probable complejo de Mo^{V}) soluble en alcohol etílico. El V interfiere (96).

III) CATECOL : (97) El ácido molíbdico forma complejos con una y dos moléculas de catecol. Sus estructuras no son bien conocidas e inclusive se discute si el Mo está en ellos como penta o hexavalente. Las sales alcalinas de estos complejos dan solución rojo-naranja apta para estimar colorimétricamente al Mo presente.

Sensibilidad : 50 γ de Mo en un volumen final de 12 ml. El color cumple la Ley de Beer y es estable durante 2 días.

IV) PIROCATEQUIN-ALDEHIDO : El método ha sido propuesto para determinar Mo en aceros (98). A pH 6,6-7 se efectúa una reacción coloreada en solución acuosa con una sensibilidad de 0,2 γ de Mo.

V) GOSIPOL : Este reactivo permite, según Vioque-Pizarro (99) determinar 0,1 γ de Mo. El artículo citado señala la siguiente estructura para el complejo formado :



donde X = H^{+} , NH_4^{+} , Na^{+} o K^{+}.

VI) MORINA : Se produce un complejo pardo soluble en butanol normal. Es destacable la alta sensibilidad de la reacción (0,05 γ de Mo en 5 ml de solución). Diversas interferencias pueden eliminarse con E.D.T.A. (ácido etilén diamino tetracético) o FNa como complejantes. Se sugiere efectuar la lectura en fotómetro de Pulfrich a 430 mμ (100).

VII) ALIZARINA S : Este reactivo forma con molibdato de sodio a pH 2-5 un complejo marrón-rojizo utilizable para determinaciones colorimétricas (101). El complejo es destruído por citratos, oxalatos y acetatos.

VIII) "FAST GREY R.A." : Esta anilina, de tipo azo derivado del ácido sulfónico (fórmula bruta $C_{16}H_{11}O_7N_3S$) es aplicada para la de-

terminación espectrofotométrica de 0,05 a 10 ppm. de Mo, a 570 mμ y en un medio de acetona-agua (102). Las interferencias más graves son el Fe (III), Cu (II), Zr, V y Bi. Se propone la eliminación del Fe (III) hasta las 200 γ/10 ml con ácido ascórbico y la del Cu(II) hasta las 20 γ/10 ml. con ácido ascórbico y $SCNNH_4$.

IX) O-HIDROXIFENILFLUORONA : El ensayo a la gota hecho con este compuesto en condiciones standardizadas da una mancha de color rojo-carmín con un límite de identificación de 1,7 γ de Mo (47). El reactivo, de naturaleza fenólica, parece reaccionar con el ácido molíbdico liberado en medio ácido. En el artículo original (103) se describen las condiciones operativas aconsejadas para eliminar la interferencia de diversos iones.

X) TINTURA DE COCHINILLA : A pH 5,7-6,2 se obtiene una mancha roja fluorescente, con técnica de reacción a la gota (47). Interfieren Pb, Hg, Cu, Bi, Co, Ni, Fe, Mn, Cr y V (104).

XI) α-α' DIPIRIDILO y Cl_2Sn : Aparece coloración violeta muy sensible por formación de un compuesto soluble de adición de Cl_2Mo y dipiridilo (47). La reacción es aplicable para detectar 0,4 γ de Mo en 0,04 ml según los autores del artículo original (105). Re, V, y As (V) no interfieren, pero sí lo hacen los tungstatos que reaccionan con el Cl_2Sn (aunque pueden eventualmente ser complejados con ácido tartárico para evitarlo).

XII) DIARIL CARBAZONAS : Kramholz y Hönel (106) analizaron la acción de varias distintas diaril carbazonas sobre el Mo y varios otros elementos, hallando que todas producían la reacción, pero la DI-β NAFTIL CARBAZONA era la que proporcionaba una mayor sensibilidad, siendo ésta en medio de ácido nítrico diluído de 0,3 γ de Mo con aparición de color violáceo.

XIII) TIRON (1-2 DIHIDROXIBENCEN-3-5 DISULFONATO DISODICO) :Es-

te reactivo originariamente estudiado para Ti y Fe (de allí su nombre "TItanium IRON"), da a un pH óptimo de 6,6-7,5 un complejo que cumple la Ley de Beer a 390 mμ para 3 a 10 ppm, de Mo (107).

XIV) VERDE DE MALAQUITA y Ti^{+++} : Shiokawa propone la determinación de 20 a 200 γ de Mo por medición del tiempo necesario para la desaparición del color verde. Dicho tiempo es inversamente proporcional a la cantidad de Mo presente en la solución, que cataliza la reacción entre el verde de malaquita y el Ti^{+++} (108).

XV) CLORURO DE CROMO AMONIACAL : El agregado de $Cl_2[Cr(NH_4)_5Cl]$ a una solución débilmente amoniacal de $MoS_4(NH_4)_2$ produce la precipitación de $MoS_4[Cr(NH_3)_5Cl]$ que contiene 24,19% de Mo y se ha utilizado según recientes publicaciones (109) para determinación gravimétrica del Mo.

XVI) 4-AMINO 4' CLORODIFENILO : El reactivo indicado precipita al Mo a pH 1,8-2,8 cuantitativamente. El precipitado se calcina a 550ºC para dosar Mo gravimétricamente (110).

XVII) ACIDO NICOTINOHIDROXAMICO : Este forma con Mo a pH 6,5-8,0 un complejo amarillo en solución acuosa que cumple la Ley de Beer para 2-20 γ de Mo. En el artículo original se describe la técnica a seguir y la eliminación de interferencias. (111).

XVIII) ACIDO TÁNICO : Es aplicable para determinar Mo a pH 5,6, midiendo luego la absorbancia a 370 mμ. Se describe su aplicación para 18 a 56 γ de Mo. El exceso de reactivo se elimina por extracción con alcohol isoamílico (112).

XIX) QUERCETINA : El Mo extraído de la muestra con α-benzoin oxima en cloroformo, por agregado de solución alcohólica de quercetina da un complejo amarillo que es utilizado para su determinación espectrofotométrica (113).

Finalmente corresponde mencionar por su importancia un método biológico de determinación del Mo. El mismo consiste en la utilización del Aspergillum niger como reactivo vivo para detectar el Mo absorbible de un suelo dado y se basa en el hecho de que el Mo es esencial para el normal crecimiento y metabolismo de este hongo. Porciones de la muestra ya secada del suelo a investigar , se adicionan a las soluciones de cultivo de este organismo que han sido previamente despojadas por diversos métodos de todo el Mo que pudieran contener (114). El artículo citado menciona los diversos grados de desarrollo del micelio y de la esporulación del Aspergillum niger después de 6 días de incubación a 25ºC y de acuerdo con la cantidad de Mo presente, proveniente de la muestra investigada. Se establece así una escala para valores de 10^{-4} γ a 5×10^{-2} γ de Mo. La sensibilidad del método es extraordinaria (10^{-4} γ de Mo).

---oOo---

4.- REACCION SELECCIONADA: TIOCIANATO.

Por su sensibilidad, especificidad y simplicidad es de aplicación ideal para la determinación de Mo en suelos.

La historia de esta reacción, partiendo desde su primera aplicación por A. D. Braun en 1863, es mencionada sucintamente por King (115) en un artículo publicado en 1923. En realidad es a partir de esta última fecha que se suceden diversos artículos aplicándola a distintos materiales y usando diversas técnicas.

La reacción se basa en que una solución clorhídrica de molibdato, reducida por el ion Sn^{++} produce con SCN^- un complejo rojo soluble en agua y extraíble por diversos solventes orgánicos. Es aplicable tanto para determinaciones por colorimetría directa como por mediciones de la absorción luminosa en espectrofotómetros a 470 mμ (116).

Las soluciones de $MoO_4^=$ llevadas a un medio de ácido clorhídrico y en presencia del ion SCN^- dan en cambio un complejo de color amarillo que reción por agregado de Cl_2Sn u otros reductores pasa a color rojo (47).

Babko (117) dedujo de diversas experiencias que el Mo se encuentra como pentavalente formando el complejo $[Mo(SCN)_5]$. Señala que en caso de defecto de SCN^- se formarían los iones $[Mo(SCN)]^{++++}$ y $[Mo(SCN)_2]^{+++}$ ambos incoloros. Con exceso de SCN^- por arriba de concentraciones 0,2-0,4 M se formaría $[Mo(SCN)_6]^-$ coloreado menos intensamente, lo que se traduciría en un debilitamiento del color final para una concentración dada de Mo.

Otro trabajo anterior sobre el mismo punto (118), si bien concordaba en que el Mo está al estado pentavalente en el complejo, afirmaba que la relación Mo: $[SCN]$ en el mismo es de 1:3, basándose en diversas experiencias.

La reacción cuando se utiliza Cl_2Sn como reductor se efectúa a temperatura ambiente y entre 15 y 30ºC se ha verificado que no ocurren variaciones de importancia (57).

La intensidad del color obtenido con una cantidad dada de Mo, puede variar de acuerdo a Sandell (57) con diversos factores: A.- Acidez. B.- Concentración de SCN^-. C.- Concentración de Cl_2Sn. D.- Concentración de Sn^{++++} resultante. E.- Tiempo. F.- Solvente orgánico usado.

Podríamos agregar además G.- Concentración de NO_3^- y de Fe^{+++}, cuya importancia ha sido destacada por estudios recientes.

A.- ACIDEZ. Se trabaja habitualmente en medio de ClH, el que puede utilizarse como reactivo con normalidad 6,5 (116). De diversos ácidos ensayados (ClH, BrH, SO_4H_2, PO_4H_3 y acético) en experiencias de Krauskopf y Swartz (119) el ClH resultó el más conveniente y ha sido adoptado en la generalidad de las técnicas.

Ensayos realizados señalan que no hay gran variación de color con una concentración clorhídrica final de 0,72 a 1,8 N (o sea de 2,2 a 5,7%) (116). Esto concuerda aproximadamente con las curvas publicadas por Hurd y Allen (120) que señalan que la estabilidad máxima del color formado se obtiene con una concentración final de ClH del 5% pero establecen que las variaciones de color son moderadas para 3 a 7%. En cambio Sandell (57) señala como concentración final óptima la del ClH 1 N, destacando que la concentración de ácido no debe variar más que en ± 0,2 N para mantener por este motivo un error menor de 3%.

A veces se agrega al ácido utilizado algo de Fe por los motivos que se verán luego.

La reacción efectuada en medio de SO_4H_2 en lugar de ClH sólo

obtiene su intensidad y estabilidad de color máximas con 10% de SO_4H_2. Si la reacción se efectúa en medio de ClH, pequeños porcentajes de SO_4H_2 producen cierto desvanecimiento de color después de los 10 minutos (120). Markle y Boltz (121) en cambio utilizan SO_4H_2 y consideran preferible evitar el ClH para el mejor resultado de su técnica utilizando sulfato de hidrazina como agente reductor. En cambio, utilizando el sistema IK + SO_2 la presencia de sulfatos es también inconveniente pues reduce la velocidad de la reacción (122).

B.- CONCENTRACION DE SCN^-. Se recomienda una concentración final mínima de 0,6% (120) ya que cuando ésta es menor el color se desvanece más facilmente. Ensayos realizados no mostraron diferencia en el color resultante trabajando con una concentración de SCN^- en la solución final equivalente a valores desde 0,046 M a 1,84 M (116) si bien Babko (117) considera que no debe sobrepasarse la concentración final de 0,2 a 0,4 M. El SCN^- se utiliza ya sea como SCNNa (123), $SCNNH_4$ (124) ó SCNK saturados o en concentraciones de 10% (125) ó 40% (116). Los reactivos más concentrados presentan la ventaja de no diluír la solución final. El SCNK debe ser evitado si se ha utilizado ácido perclórico para atacar la muestra. En caso contrario el ClO_4K puede precipitar arrastrando algo de Mo (126).

C.- CONCENTRACION DE Cl_2Sn. Es menos importante que el punto anterior pero se sugiere mantenerla entre 0,04 y 0,8% (120). Un exceso moderado de Sn^{++} no afecta el color obtenido, por lo menos en acetona o éter, pero un gran exceso puede hacer que el Sn (II) reaccione con el Mo (V), disminuyendo la absorción luminosa (127). En realidad, la cantidad de reductor usado debe aumentar si hay mucho Fe hasta eliminar totalmente el color rojo del $(SCN)_3Fe$ (116).

El Cl_2Sn se incorpora a la reacción disuelto al 5 ó 10% en ClH

2,5N o más concentrado (aún al 40%)(116) lo que tiene la ventaja de no diluír innecesariamente la solución. Se agregan al reactivo algunos gránulos de Sn (124) para evitar la oxidación por el aire del Sn divalente a tetravalente. Se ha señalado la posibilidad de usar diversos otros agentes reductores en lugar del Cl_2Sn. Uno de los primeros trabajos publicados sobre esta reacción (119), previo estudio del comportamiento de diversos reductores (resorcinol, hidroquinol, Al, Zn, Cu, Hg, Sn, Mg, Pb y Cl_2Sn) terminaba preconizando como el mejor al Zn en medio de ClH, señalando que el Cl_2Sn, pese a ser satisfactorio, era demasiado rápido en su acción reductora. Karsten y van Meurik (128) realizaron el estudio teórico de las condiciones de reducción óptimas para reducir todo el Mo (VI) a Mo (V) sin correr el riesgo de pasar a Mo (III) y hallaron satisfactorio el sistema de IK + SO_2 introducido por Ginzburg y Lurye (122). El SO_3Na_2 (122) o el SO_3HNa (128) es agregado a la solución gota a gota hasta desaparición del I_2 formado. Se agregan sólo pocas gotas adicionales para evitar el peligro de la posible formación del ácido iodosulfínico I (SO_2H) con producción de color amarillento en caso de gran exceso de $SO_3^=$. En ausencia de Fe el color es estable durante 1-2 horas; caso contrario su intensidad disminuye muy suavemente. Hope (129) utiliza también el sistema IK + SO_3Na_2 que señala es particularmente adecuado a su técnica de análisis de Scheelita, donde el uso de Cl_2Sn disminuye mucho la sensibilidad y precisión por la interferencia del W. Recomienda el agregado de algo de Fe (ferroso o férrico) o mejor aún de Cu (cuproso o cúprico) que aceleran la producción del color. El sistema $I^-/SO_3^=$ también fué preconizado por Vanossi en nuestro medio (89). La reacción utilizando I^- desarrolla el color al cabo de unos minutos en frío y más rapidamente a 60-80º C y dicho color es extraído

con éter o acetato de etilo. Otros autores sugieren el uso de otros reductores como el tiosulfato de sodio (88)(90), sulfato de hidrazina (121), cloruro cuproso (127) y ácido dihidroximaleico (130) o su sal de sodio. La acetona que mencionaremos luego entre los diversos solventes miscibles con agua cuyo agregado se aconseja, es utilizable también como reductor y según la curva publicada en su trabajo por Ellis y Olson (131), estabiliza el color durante 48 horas. Se señala la conveniencia de dejarla actuar durante 20 minutos a 60-70º.

La tiourea (132) ha sido propuesta recientemente destacando que evita la decoloración del complejo por el tiempo o por exceso de reductor (inconveniente del Cl_2Sn).

Otro reciente trabajo preconizando el uso de ácido ascórbico (133) sugiere preparar la solución reductora disolviendo 10 grs. del mismo y 2 ml. de ácido etilendiaminotetraacético en 90 ml. de agua y agregando 10 gotas de ácido fórmico.

D.- CONCENTRACION DE Sn^{++++}. Si bien el artículo de Hurd y Allen citado (120) señalaba que el Cl_4Sn formado cuando en la solución investigada hay Fe^{+++} tiende a disminuír algo el color, estudios recientes también destacan que la ausencia completa de Fe disminuye algo la sensibilidad de la reacción como se verá luego.

E.- TIEMPO.- El tiempo de espera entre la formación del complejo Mo - tiocianato y la comparación del color puede influir si los restantes factores enumerados no han sido llevados a los niveles óptimos. Su acción con la variación de cada uno de ellos ha sido estudiada a fondo y representada con curvas apropiadas en el trabajo de Hurd y Allen (120).

F.- SOLVENTES ORGANICOS USADOS. Los solventes orgánicos aconse

jados por la bibliografía, ya sean hidrosolubles para aumentar la intensidad o permanencia del color, o bien no miscibles para extraer el complejo formado, son muy numerosos. Pueden también eliminarse efectuando la reacción sin ellos como hace Barshad (134) pero en general la sensibilidad así obtenida es menor.

Entre los hidrosolubles se han utilizado:

a) ACETONA (127). Grimaldi y Wells (135) recomendaron el agregado de la misma ya que parece tener una acción estabilizadora del color del complejo Mo-Tiocianato evitando sus fluctuaciones. Señalaron que con ella conviene eliminar previamente al Fe en su totalidad, precipitándolo como $(HO)_3Fe$.

b) CELLOSOLVE
c) BUTIL CELLOSOLVE
d) DIETIL CELLOSOLVE
e) CARBITOL
f) BUTIL CARBITOL
g) METIL CARBITOL

Estos varios solventes (b a g) son propuestos por Kapran y Hohman (136) que señalan que en ellos se producen complejos muy estables de Mo-Tiocianato sin necesidad de extracción y destacan la baja volatilidad de los mismos. El butil cellosolve es también usado en otro trabajo más reciente (137).

Entre los solventes no solubles en agua se pueden mencionar:

a) ETER ETILICO: Fué el más usado inicialmente y así lo utilizaron Braun, King (115), Maag y McCollam (138) y posteriormente Nichols y Rogers (125) y diversos otros investigadores (139)(140)(141). También lo elije Marmoy para su técnica de determinación en tejidos vegetales (142) siguiendo el trabajo de Hurd y Allen (120). Su más grave inconveniente es su alta volatilidad (143).

b) MEZCLA ETER ETILICO/ETER DE PETROLEO: En proporciones 65%/35% proporciona (120) un color constante durante un mínimo de

48 horas hayan sido o no saturados los solventes con los reactivos.

c) ETER ISOPROPILICO: Se aconseja saturarlo previamente con las soluciones de Cl_2Sn y SCN^- (126)(144)(145).

d) ACETATO DE BUTILO: Es sugerido por James (123) quien lo prefirió al éter por su menor volatilidad. Tarbién es usado por Stanfield (88) para su técnica en plantas y suelos. Hurd y Allen (120) señalan el inconveniente del aumento del color resultante con el tiempo, de acuerdo con curvas que publican en su artículo. Se ha mencionado como otro inconveniente el hecho de que sus productos de hidrólisis originan desvanecimiento del color (143).

e) ACETATO DE ETILO: Ha sido utilizado con buenos resultados en nuestro medio (89)(90)(146). Se señala que de los complejos que forman diversos iones con SCN^-, sólo el de Fe tiene condiciones de equilibrio más favorables que el de Mo para pasar de la fase acuosa a la de acetato de etilo (147).

f) ALCOHOL BENCILICO: Es frecuentemente usado pero conviene evitarlo en presencia de Fe ó Co (124).

g) CICLOEXANOL: Proporciona un color estable que aumenta levemente con el correr del tiempo (120) (algo menos de 5% cada 10 horas). Se señaló su superioridad sobre el éter por su menor volatilidad y por el menor volumen requerido para efectuar la extracción (143), pero presenta el inconveniente de separar con lentitud y suele quedar turbio (135).

h) ALCOHOL ISOBUTILICO: Fué propuesto por Markle y Boltz (121) para su técnica de determinación espectrofotométrica, señalando que su baja constante dieléctrica disminuye la disociación del complejo de Mo-Tiocianato.

i) BUTANOL: Fué sugerido muy recientemente en un artículo en

que se propone el uso de ácido dihidroximaleico como reductor en lugar de Cl_2Sn (130). También se sugirió hace 2 años su empleo conjunto con $CHCl_3$ (148).

j) ALCOHOL AMILICO: Grigg (149) lo indicó para la determinación del Mo total o del Mo absorbible por los vegetales en suelos. Señaló que las únicas interferencias presumibles para este caso son Ti, V, y Cr (los dos primeros colorean el alcohol amílico de amarillo y el Cr de azul).

k) ALCOHOL ISOAMILICO: (132) Su uso presenta cierta dificultad en recuperar el total de la fase orgánica ya que la separación no es totalmente neta (116).

l) MEZCLAS $CHCl_3$-ALCOHOL ISOAMILICO y CCl_4-ALCOHOL ISOAMILICO: En volúmenes iguales evitan según sus preconizadores (116)(150)(151) el inconveniente apuntado para el alcohol isoamílico solo. Si se evita la pérdida del solvente por evaporación (estas mezclas tienen alta tensión de vapor), el complejo disuelto da una absorción constante durante varias horas.

G.- CONCENTRACION DE NO_3^- y DE Fe^{+++}. Según estudios recientes en presencia de Fe el color obtenido se debería al complejo $Fe[MoO(SCN)_5]$ y en su ausencia al $Mo_2[MoO(SCN)_5]_3$ con sólo el 60% de la coloración del anterior, por lo que se recomienda agregar 0,5 gr. de $Cl_3Fe.6H_2O$ por litro del ClH 6,5 N usado como reactivo en la reacción (116). Se observó que el agregado de Fe intensifica el color del complejo cuando la cantidad de Mo es mayor que 4 γ por lo que se supuso que los reactivos habituales tienen impurezas de Fe suficientes como para proveer el mismo efecto para cantidades de Mo que no superen la cifra indicada. Barshad (134) destaca el hecho de que el agregado de NO_3^- y de Fe^{+++} en la reacción del tiocianato hace que una solución dada de $MoO_4^=$ iguale el color de otra de doble

concentración pero que no contiene dichos iones. Supone que estos actuarían oxidando todo el Mo existente en la muestra a Mo (VI), asegurando la total eliminación del Mo (III) y evitando que el Sn (II) pudiera reducir luego al Mo (VI) más allá del Mo (V), cosa que podría ocurrir en caso contrario particularmente si el Sn (II) estuviese en gran exceso sobre el Mo.

El NO_3^- estabiliza también el color pero debe cuidarse que no se halle en mayor concentración que el Cl_2Sn en cuyo caso oxidaría todo el Sn (II) a Sn (IV) y produciría desvanecimiento. Esta situación explicaría la disminución del color atribuída a los nitratos en el trabajo de Grimaldi y Wells (135) y en otras publicaciones. En definitiva Barshard sugiere hacer la reacción para 80 ml de solución investigada en presencia de 3 a 4 gotas de Cl_3Fe 0,01 N, cuando el material no tenga ya Fe en proporción equivalente y agregar luego sucesivamente y agitando en cada caso, 1,0 ml de NO_3Na 5 N, 6 ml de SCNK 10% y 1 a 6 ml de Cl_2Sn 1: 9 en ClH concentrado (la cantidad de este último reactivo depende de lo necesario para hacer desaparecer totalmente el color del $[(SCN)_6Fe]^{\equiv}$, ó sea hasta ausencia de decoloración al agregar más Cl_2Sn. En otros trabajos (126)(144)(145) se sigue en general la misma técnica. Un resultado equivalente parecería lograrse en presencia de perclorato de hierro (66).

SENSIBILIDAD

Varios trabajos señalan un límite de identificación de 1 γ de Mo para diversas aplicaciones de esta técnica (56)(57)(88)(125)(142).

TECNICAS ESPECIALES. Para el "ensayo a la gota" hecho con esta reacción, Feigl (47) asegura un límite de identificación de 0,1γ de Mo y una concentración límite de 1 : 500.000. Utiliza la siguiente técnica, siguiendo el artículo original de Tananaev y Panchenko (152): sobre un papél de filtro humedecido con ClH (diluído al medio) se deja caer una gota de la solución a investigar, una gota de SCNK 10% y una o varias gotas de Cl_2Sn en solución al 5% en ClH 3 N (hasta eliminar el color rojo debido al Fe presente con lo que queda en el papel el color del complejo de MoTiocianato). En caso de existir $WO_4^{=}$ presentes (que precipitan óxido túngstico azul) se elimina la interferencia por separación capilar: una gota de ClH agregada después de la gota de la solución a investigar hace que el ácido túngstico precipite y el Mo en cambio difunda a los bordes de la gota donde puede ser investigado sin la interferencia del primero.

También ha sido descripta recientemente (153) la aplicación de resinas intercambiadoras apropiadas para aumentar la sensibilidad de la reacción del tiocianato. Una gota de la solución a ensayar débilmente básica se coloca con unos granos de resina y después de 3^m se agrega una gota de $SCNNH_4$ 0,2% y 3^m más tarde otra de Cl_2Sn 10% en ClH 6 N. Al cabo de pocos minutos aparece una mancha roja o naranja en la resina, siendo el límite de sensibilidad de 0,024 γ de Mo según el artículo citado.

ESPECIFICIDAD

Pueden interferir diversos iones:

a) Fe(III).- En caso de estar en gran cantidad, debe reforzarse la concentración de Cl_2Sn. Conviene evitar el uso de alcohol bencílico que hace reaparecer su color (53). Scaiff (154) propone des-

plazar el O_2 de la solución y del recipiente que la contiene con CO_2 y extraer luego. El solvente usado en su técnica es alcohol isoamílico. Utiliza una corriente de CO_2 de 1/2 a 2^m de duración, con lo que evita el color del tiocianato de hierro pero no afecta al complejo de Mo. En cambio ensayos con N_2 o H_2 en lugar de CO_2 no le dieron buen resultado. Por otra parte la presencia de pequeñas cantidades de Fe favorece la sensibilidad de la reacción como ya se ha señalado.

b) Cu (II).- Da un complejo marrón. pero también es reducido por el Cl_2Sn (124). En general si supera el 0,13% debe separarse por filtración el SCNCu formado (123). En otros trabajos el límite de 0,13% se amplía hasta 5% (150).

c) V(IV) y V(V).- Disminuye la sensibilidad de la reacción (53)(124). Se sugiere la utilización de tartratos o citratos (135) para evitar la interferencia.

Grigg (149) propone para su técnica con alcohol amílico, dos lavados de la fase orgánica con solución de Cl_2Sn con lo que el V (V) pasa a V (III), forma en que su interferencia es despreciable, por no ser así extraído por el alcohol amílico. Hemos obtenido experimentalmente excelentes resultados también con acetato de butilo como se señala en el próximo capítulo.

El V también puede ser complejado con ácido etilendiaminotetraacético (151).

d) Se(VI)-Se(IV)-Te(VI).- Precipitan Se y Te (53)(124).

e) Pt.- Es reducido por el Cl_2Sn a ácido cloroplatinoso que colorea la solución etérea de amarillo - marrón (155). No obstante Sandell (140) señala que el SCN^- reduce la sensibilidad de la reacción mencionada, por lo que el leve ataque del crisol de Pt usado para atacar la muestra no llega a originar un error significativo.

f) W (VI).- Precipita W_2O_5 azul que puede arrastrar algo de Mo (53)(124)(137). Se sugiere mantenerlo en solución por agregado de complejantes como los ácidos tartáricos (156) o cítrico (139) o sus sales (135)(145). También se ha propuesto como solución el uso de otros reductores en lugar de Cl_2Sn como el $S_2O_3Na_2$ en medio ligeramente ácido (146) o el sistema IK /SO_3Na_2 (129).

g) Co(II).- Su color se superpone al del Mo. En su presencia no conviene usar alcohol bencílico que agrava el inconveniente (53). Se sugiere eliminarlo precipitándolo previamente con HONa en presencia de H_2O_2 (53)(124) o complejándolo con ácido etilendiaminotetraacético (151).

Si bien se indica que el Co interfiere si su tenor sobrepasa la mitad del Mo (156), hemos hallado experimentalmente que el acetato de butilo elimina el inconveniente aún para una proporción de 5.000 a 1.

h) Ti.- Interfiere la técnica de Grigg pero puede complejarse con FNa (149)(151).

i) Cr.- También interfiere según Grigg (149) pero puede eliminarse como cloruro de cromilo por evaporación con ClH en presencia de ácido perclórico, o también complejándolo con ácido etilendiaminotetraacético (151).

j) Rh.- Si existe, puede colorear la fase orgánica.

k) Ru.- En general no interfiere en suelos por hallarse en muy pequeña proporción (145).

l) F^-.- Se señala que en gran cantidad puede ocasionar errores por defecto (140).

m) NO_3^-.- Según algunos autores los nitratos pueden molestar (155)(156), aunque ya se ha señalado en qué condiciones favorecen la sensibilidad de la reacción (134).

n) NO_2^-.- Feigl (47) indica que también molestan pues forman SCNNO (sulfucianuro de nitrosilo) soluble de color rojo.

APLICACIONES

La reacción del tiocianato con sus diversas variantes mencionadas ha sido aplicada a la determinación de Mo en todo tipo de materiales:

a) EN ACEROS Y ALEACIONES (133-138-139-143-150-151-155) el método es considerado el más recomendable cuando en la muestra atacada hay presente menos de 1 mg. de Mo (155). Una variante notable es el método rápido para detectar Mo en aleaciones utilizándolas como ánodo dentro de una solución neutra o levemente ácida conteniendo el ion NO_3^- (157). El Mo y el Fe entran en solución como $MoO_4^=$ y Fe^{+++}. Por agregado de SCNK y Cl_2Sn en ClH el $(SCN)_3$ Fe no colorea y el complejo de Mo da color rojo a la solución.

b) EN MINERALES Y ROCAS el método también es el más aconsejable para cantidades pequeñas de Mo. Sandell (140) lo recomienda cuando el Mo se encuentra aún en cantidades de 1 ppm. y trabajando sobre muestras de 1 gr. de material. Hope (129) lo utiliza también para análisis de Scheelita.

c) EN SUELOS (144-145-149-151-158-159-160). Stanfield (88) trabaja con 200 grs. de muestra que trata primeramente 24 horas con ClH a baño de vapor de agua. El residuo es sometido a sucesivos tratamientos con ClH + NO_3H hasta que el remanente silíceo que finalmente se descarta sea totalmente incoloro. Obtiene una sensibilidad de 1 γ de Mo.

Nichols y Rogers (125) sugieren la aplicación de la reacción del tiocianato para suelos, colorimetricamente para muestras de 1 gr. o más, y usando espectrofotómetros para muestras menores. Tratan el residuo silíceo remanente del ataque clorhídrico con SO_4H_2 + F_2H_2, se-

ñalando que en caso contrario la sílice puede retener Mo, por lo que es preferible volatilizarla como F_4Si. Obtienen una sensibilidad de 1 γ de Mo trabajando con éter, si bien señalan que no hay mucha exactitud con cantidades de ese orden.

Publicaciones posteriores (144-159-160) simplifican la técnica de ataque de la muestra utilizando la fusión de la misma con CO_3Na_2 anhidro en crisol de Pt, seguida por tratamientos con ClH. Ha sido utilizada con resultados satisfactorios en este trabajo como se indica en el capítulo B. Permite trabajar sin inconvenientes con muestras de 2 gramos.

La determinación del Mo absorbible por los vegetales de acuerdo con el trabajo de Grigg (46) y cuyos fundamentos hemos mencionado al hacer el estudio biológico de este elemento, se basa en la extracción de la muestra con la solución de Tamm, descripta en la página 15 de este trabajo (144).

d) EN AGUAS NATURALES un reciente trabajo (148) aplica la reacción del tiocianato previa coprecipitación cuantitativa del Mo presente con óxido de manganeso hidratado o con $(HO)_3Fe$. El primero es preferible por ser más facilmente soluble en ClH diluído conteniendo una pequeña cantidad de H_2O_2.

e) EN PLANTAS (126-141-144-151-158-159-160), Stanfield (88) obtiene por colorimetría directa un límite de identificación de 1 γ de Mo trabajando con 100 gr. del material previamente secado y utilizando acetato de butilo. Marmoy (142) simplifica esta técnica lo que le permite llegar a la misma sensibilidad trabajando con muestras de sólo 2 grs. y utilizando éter como solvente, así como también aumenta notablemente la rapidez de las determinaciones.

Johnson y Arkley (116) hacen la determinación con espectrofotómetro usando soluciones de CCl_4 o $CHCl_3$ y alcohol isoamílico.

Nichols y Rogers (125) también aplican la técnica colorimétrica para muestras de 10 grs. o más secadas por aire.

Barshad (134) prefiere en cambio determinar Mo en plantas sin utilizar solvente no miscible alguno.

Purvis y Peterson (144) emplean éter isopropílico y trabajan con 2 grs. de material seco, para determinaciones con fotocolorímetro.

--oOo--

B.- ESTUDIO EXPERIMENTAL

De las diversas reacciones de Mo de importancia analítica mencionadas en el tema A-3, se revisaron en laboratorio aquéllas de aplicación a la colorimetría y que pudieran ser de utilidad para los fines del presente trabajo.

A tal efecto se preparó una solución patrón de $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 \cdot 4H_2O$ conteniendo 1,840 grs. de dicha sal por litro de agua destilada, o sea equivalente a 1 gr. de Mo/lt (= 1000 γ/ml). A partir de la misma y por dilución se obtuvieron soluciones de 100 Mo/ml, 50 γ, 20 γ, 10 γ, 5 γ, 1 γ, 0,75 γ y 0,5 γ Mo/ml.

El título de la droga utilizada se verificó por gravimetría de MoO_4Pb.-

Las reacciones que se hallaron de interés entre las ensayadas, fueron :

a) REACCION CON FERROCIANURO (mencionada en el tema A-3. REACCIONES DE Mo DE IMPORTANCIA ANALITICA bajo el punto Nº 8).

TECNICA UTILIZADA : 2 ml de la solución patrón de molibdato de amonio se trataron con 0,5 ml de ácido y luego con 1 ml de solución de ferrocianuro de potasio al 4%. La reacción se realizó con ácidos clorhídrico concentrado y acético glacial y con soluciones de diversas concentraciones de Mo de acuerdo al cuadro siguiente:

				RESULTADOS OBTENIDOS	
				Ac.Acético	Ac.Clorhídrico
c/2ml sol.	1000 γ Mo/ml	Total	2000 γ Mo	+ (solución)	+ (pptado)
c/ " "	50 γ Mo/ml	Total	100 γ Mo	+	+
c/ " "	20 γ Mo/ml	Total	40 γ Mo	+	+
c/ " "	10 γ Mo/ml	Total	20 γ Mo	+	+
c/ " "	5 γ Mo/ml	Total	10 γ Mo	±	-
c/ " "	1 γ Mo/ml	Total	2 γ Mo	-	-
c/ " "	0,5 γ Mo/ml	Total	1 γ Mo	-	-
c/ " "	testigo			-	-

Sensibilidad hallada : 20 γ. Con 100 γ de Mo la solución re-

sultante tiene color pardo amarillento. Con 40 y 20 γ sólo se obscurece el color amarillo de la solución de ferrocianuro. La estabilidad del color y su nitidez hacen que las reacciones sean aptas para colorimetría dentro de un rango de 10 a 100 γ de Mo (por otra parte concentraciones mayores de Mo en medio clorhídrico producen precipitación según lo señalado en el tema A-3 y lo verificado experimentalmente). De todos modos, la reacción no se ha incluído entre las REACCIONES SELECCIONADAS por los motivos expresados al tratarla teóricamente.

b) <u>REACCION CON SH_2</u> : Se ensayó la técnica colorimétrica de Mc Candless-Burton mencionada bajo el Nº 9 entre las REACCIONES DE Mo DE IMPORTANCIA ANALITICA.

<u>TECNICA UTILIZADA</u> : 2 ml de solución standard de molibdato se adicionaron de 5 gotas de ClH diluído (1:3) y 5 gotas de SNa_2 al 10%.

Resultados :

	RESULTADO	OBSERVACIONES
c/2 ml solución 50 γ Mo/ml Total 100 γ Mo	+	Color rosa marcado.
c/ " " 20 γ Mo/ml Total 40 γ Mo	+	
c/ " " 10 γ Mo/ml Total 20 γ Mo	+	Color blanco rosado.
c/ " " 5 γ Mo/ml Total 10 γ Mo	+	muy débil
c/1 ml " 5 γ Mo/ml + 1 ml agua destilada. Total 5 γ Mo	±	
c/2 ml solución 1 γ Mo/ml Total 2 γ Mo	-	
c/ " " 0,5 γ Mo/ml Total 1 γ Mo	-	
c/ " " Testigo	-	

El color tarda en aparecer algunos segundos. Luego obscurece hasta llegar a una intensidad bastante estable a los 5 minutos aproximadamente de hecha la reacción (este tiempo varía con las distintas concentraciones de Mo). Esta intensidad se mantiene por un

lapso de varios minutos (también variable) y finalmente todas las reacciones tienden a cambiar de tono hacia el pardusco. Las reacciones negativas dan la suspensión lechosa característica del azufre precipitado (color blanco amarillento). En las reacciones positivas esta suspensión toma color rosado, pero por arriba de las 200 γ Mo el color es pardusco y tiende al marrón obscuro al aumentar estas cantidades.

c) REACCIONES CON REDUCTORES (descriptas bajo el Nº 10):Como se señaló oportunamente, se halló de algún interés la reacción del Cl_2Sn para soluciones de molibdato acidaladas con SO_4H_2 y la técnica de Falciola con $S_2O_3Na_2$.

TECNICA UTILIZADA : (REACCION CON Cl_2Sn) : 1 ml de la solución standard de molibdato acidulada con 2 gotas de SO_4H_2 conc. se trataron con 1 ml de solución de Cl_2Sn al 10% en ClH 1 N.

Resultados obtenidos :

c/1 ml solución 1000 γ Mo/ml ... + (color verde que pasa rápidamente a azul estable)

c/" " " 100 γ Mo/ml ... + (Idem)

c/" " " 50 γ Mo/ml ... + (el color amarillo verdoso formado se decolora en menos de 1 minuto)

c/" " " 20 γ Mo/ml ... ± (sólo color amarillento muy débil que se decolora inmediatamente)

c/" " " 10 γ Mo/ml ... -

c/" " " Testigo ... -

TECNICA UTILIZADA PARA LA REACCION CON $S_2O_3Na_2$ (de acuerdo a Falciola (68)): 1 ml de solución standard de molibdato se trató con 2 gotas de ClH conc., 1 ml de solución de $S_2O_3Na_2.5H_2O$ al 25% y 1 ml de acetato de etilo (columna A).

Se realizó también la misma reacción pero en medio de ácido más concentrado (con 1 ml ClH conc. en lugar de 2 gotas). Los da-

tos obtenidos se indican en la columna B.

Finalmente se realizaron las mismas reacciones sin utilizar el acetato de etilo, comprobándose que disminuye la nitidez de la reacción (Columna C).

Resultados obtenidos :

	A	B	C	
c/1 ml solución 50 γ Mo/ml	+	+	+	
c/" " " 20 γ Mo/ml	+	+	+	
c/" " " 10 γ Mo/ml	+	+	+	
c/" " " 5 γ Mo/ml	+	+	+	(menos nítida que en A y B)
c/" " " 1 γ Mo/ml	-	-	-	
c/" " " Testigo	-	-	-	

En las reacciones utilizando acetato de etilo (columnas A y B) se separa la capa del acetato de etilo de color pardo a lila sobrenadando la capa acuosa amarilla por formación de la suspensión de azufre. La capa orgánica es turbia (evidente inconveniente para colorimetría); para hallar la sensibilidad de la técnica usada, se repitieron las reacciones con 2 y 3 γ de Mo, resultando negativas. Otro tanto se verificó utilizando éter como solvente en lugar de acetato de etilo.

En consecuencia, sensibilidad hallada : 5 γ.

d) REACCION CON OXINA (descripta bajo el Nº 12 en el capítulo A3): Fué ensayada la posibilidad de utilizar esta reacción para colorimetría, extrayendo el oxinato de Mo con un solvente apropiado.

TECNICA UTILIZADA : Se agregaron a 30 ml de una solución con concentración de 1 mg Mo/ml en pH 5-6, 2-3 g de acetato de amonio. Se diluyó 10 veces y se dejó unos 10^{m} a Baño de María. En porciones de la misma se precipitó el Mo con reactivo oxina (4 g de oxina en 8,5 ml de ácido acético glacial, diluído todo a 100 ml con

agua destilada), hasta que el líquido sobrenadante quedó ligeramente amarillo (71). Se calentó otros 3^m, se centrifugó el precipitado, se lo lavó con agua acidulada con ácido acético y una vez centrifugado nuevamente se ensayó la posibilidad de extraerlo con diversos disolventes. No dieron resultado éter de petróleo, CCl_4, $CHCl_3$, tolueno, benceno, monoclorobenceno, butanol, alcohol isoamílico, ciclohexanol, acetona, acetato de butilo ni acetato de etilo. El alcohol bencílico, en cambio, lo disuelve sin inconveniente alguno cuando el precipitado ha sido centrifugado previamente, ya que si existe una fase acuosa abundante, la fase orgánica tarda $30-60^m$ en quedar totalmente límpida, separando el exceso de humedad presente que sobrenada.

REACCION SELECCIONADA (Descripta en el capítulo correspondiente : A-4)

REACCION DEL TIOCIANATO

A.- Se ensayó primeramente una misma técnica, utilizando en ella los distintos solventes que se hallaron mencionados en la bibliografía consultada y algunos otros que por sus características parecieron convenientes.

REACTIVOS : 1) Solución standard de Mo preparada según se indicó oportunamente y conteniendo 0, 0,5, 1, 5, 10 y 20 γ de Mo/ml.

2) Acido clorhídrico diluído : 1 volumen de ácido clorhídrico concentrado analítico (densidad 1,19) en 2 volúmenes de agua destilada.

3) Solución de Cl_2Sn : 10 grs. de $Cl_2Sn.2H_2O$ disueltos en 100 ml de ClH 1 N. Se agrega una granalla de Sn.

4) Solución de SCNK al 10% en agua destilada

5) Solventes indicados en cada caso, previamente

redestilados.

TECNICA UTILIZADA :1 ml de solución standard de Mo + 3,5 ml ClH 1/3 + 0,5 ml solución de Cl_2Sn + 1 ml SCNK al 10%.

Posterior extracción o agregado de 2 ml de cada solvente.

Resultados obtenidos : CUADRO A

	SOLUCIONES						OBSERVACIONES
	Testigo	0,5γ	1γ	5γ	10γ	20γ	
SIN SOLVENTE	-	-	-	+	+	+	———
CICLOHEXANOL	-	-	+	+	+	+	2 capas(fase orgánica superior)
ETER ETILICO	-	-	+ débil	+	+	+	Idem.
ETER ETILICO / ETER DE PETROLEO ≅ 2/1	-	-	+ Casi +	+	+	+	"
ACETATO DE ETILO	-	-	+	+	+	+	"
ACETATO DE BUTILO	-	-	+	+	+	+	"
ACETATO DE AMILO	-	-	+	+	+	+	"
FOSFATO DE TRIBUTILO	-	-	+	+	+	+	"
BUTANOL	-	-	+	+	+	+	"
ALCOHOL ISOAMILICO	-	-	+	+	+	+	"
ALCOHOL BENCILICO	-	-	+	+	+	+	2 capas(fase orgánica inferior)
ALCOHOL ISOAMILICO+CCl_4 (volúmenes iguales)	-	+	+	+	+	+	Idem.
ALCOHOL ISOAMILICO+$CHCl_3$ (volúmenes iguales)	-		+	+		+	"
BUTANOL + CCl_4 (volúmenes iguales)	-	+	+	+	+	+	"
ACETONA	-	-	+	+	+	+	Una sola fase.
ISOPROPANOL	-	-	+ Débil	+	+	+	Idem.
CARBITOL	-	-	+ Casi +	+	+	+	" .Se decolora rápidamente.
CELLOSOLVE	-	-	+	+	+	+	"
BUTIL CELLOSOLVE	-	-	+	+	+	+	"

CONCLUSIONES : De los distintos solventes ensayados las mayores sensibilidades se hallaron con ciclohexanol, acetatos de etilo,

butilo y amilo, fosfato de tributilo, butanol, alcoholes isoamílico y bencílico, alcohol isoamílico con CCl_4 y con $CHCl_3$ y butanol con CCl_4. La reacción efectuada sin agregado de solvente es menos sensible.

B.- Utilizando los solventes seleccionados de acuerdo con el punto A se repitieron nuevamente los ensayos con 0,5 y 1 γ de Mo y se realizaron también con 0,75 γ (por duplicado). Los resultados obtenidos se indican en el cuadro B. Se incluyen además ensayos similares hechos con mezclas de volúmenes iguales de butanol y otros solventes de los que dieron alta sensibilidad en el cuadro anterior. La técnica utilizada fué la misma que para el punto A.

CUADRO B

SOLVENTE USADO	SOLUCIONES Testigo	0,5 γ Mo	0,75 γ Mo	1 γ Mo
1) BUTANOL	-	-	+	+
2) CICLOHEXANOL	-	-	+	+
3) ALCOHOL BENCILICO	-	-	(x) ±	+
4) ALCOHOL ISOAMILICO	-	-	+	+
5) FOSFATO TRIBUTILO	-	-	+	+
6) ACETATO DE BUTILO	-	-	+	+
7) ACETATO DE ETILO	-	-	+	+
8) ACETATO DE AMILO	-	-	+	+
9) ºBUTANOL + ACETATO DE ETILO	-	-	+	+
10) ºBUTANOL + ACETATO DE BUTILO	-	-	+	+
11) ºBUTANOL + FOSFATO DE TRIBUTILO	-	-	+	+
12) ºBUTANOL + $CHCl_3$	-	-	+	+
13) ºBUTANOL + CCl_4	-	± (x)	+	+
14) ºALCOHOL ISOAMILICO + $CHCl_3$	-	-	+	+
15) ºALCOHOL ISOAMILICO + CCl_4	-	± (x)	+	+

NOTA :º en todos los casos de mezclas de solventes se usaron

volúmenes iguales de los mismos.

OBSERVACIONES :

a) Una hora después de hecha la reacción no se observan variantes de interés. En cambio a las 3 horas, las reacciones marcadas (x) son positivas. No aparecen otras variaciones, ni tampoco a las 24 y 48 horas.

b) La fase orgánica sobrenada en las reacciones números 1-2 y 4 a 11 y queda en el fondo del tubo en las restantes (Nºs. 3 y 12 a 15). En las reacciones Nºs 12 a 15 (las que incluyen solventes clorados) suele quedar 1 gota grande de solvente sobrenadando la fase acuosa : la misma se dispersa y se sumerge para reunirse con el resto de la fase orgánica en el fondo del tubo, si se lo golpea suavemente.

c) Tanto en el caso del alcohol bencílico como en el del fosfato de tributilo y su mezcla con butanol, suelen quedar gotas de solvente diseminadas en el seno de la fase acuosa y que presentan más dificultad para reunirse con el resto de la fase orgánica que en el caso antes mencionado.

d) Una vez efectuada la reacción y agitadas las dos fases para que se efectúe el pasaje del complejo Mo-tiocianato a la fase orgánica, se observa que dicha fase orgánica separa más rápidamente y queda totalmente límpida en menos tiempo para las reacciones 1-4-6-7-13-14 y 15, pero con el inconveniente apuntado en el punto b) para las reacciones 13-14 y 15.

De acuerdo con estas observaciones, los solventes hasta aquí más interesantes son a nuestro juicio el Nº 1 (butanol), Nº 6 (acetato de butilo) y Nº 7 (acetato de etilo), que aparte de ser comunes y por lo tanto de fácil obtención no presentan en general los inconvenientes señalados en las observaciones anteriores. Las mez-

clas de solventes ensayadas no presentan ventajas que justifiquen su uso, máxime teniendo en cuenta el propósito de simplificar la determinación de Mo que guía este trabajo, por los motivos oportunamente expuestos.

C.- Se determinó la eficiencia de los tres solventes mencionados en el párrafo anterior para la extracción del complejo de Mo-tiocianato. Siguiendo las proporciones usadas en los ensayos anteriores se introdujeron en una ampolla de decantación 5 ml de solución de 100 γ Mo/ml, 17,5 ml de ClH diluído, 2,5 ml de la solución de Cl_2Sn y 5 ml de SCNK 10%. Esta solución se extrajo con sucesivas porciones de 5 ml de cada solvente. Se comparó el comportamiento de disolventes de calidad industrial con los mismos previamente redestilados. Si bien los resultados son bastante satisfactorios aún con los productos industriales, es preferible redestilarlos previamente para obtener una más rápida y neta separación entre las fases orgánica y acuosa.

Se redestilaron :

BUTANOL	PE: 117,7ºC.-entre 117 y 119ºC.
ACETATO DE ETILO	PE: 77,1ºC.-entre 76 y 78ºC.
ACETATO DE BUTILO	PE: 126,5ºC.-entre 124 y 127ºC.

Se observó que en una primera extracción pasaron a la fase orgánica entre el 98,4% y el 99,8% de las 500 γ de Mo presentes. Extracciones sucesivas posteriores dieron las cantidades de Mo que se indican en el cuadro C, correspondientes a valores obtenidos por comparación con patrones preparados con tal fin. Los valores indicados son resultantes de 4 determinaciones con cada solvente.

La eficiencia en la extracción es similar aproximadamente con los 3 disolventes ensayados, si bien el acetato de etilo es

levemente superior en este aspecto.

CUADRO C

SOLVENTE	EXTRACCIONES 1º (Valores por diferencia)	2º	3º	4º
BUTANOL	497 - 498 %	2 - 3 %	-	-
ACETATO DE ETILO	498 - 499 %	1 - 2 %	-	-
ACETATO DE BUTILO	492 - 495 %	5 - 7 %	0 - 1 %	-

D.- Se ensayaron diversas variantes en los reactivos y técnica de la reacción del tiocianato, no obteniéndose ventajas sobre la técnica preconizada.

TECNICA BASICA : 1 ml solución de Mo + 3,5 ml solución ClH al 1/3 + 0,5 ml solución Cl_2Sn 10% en ClH 1 N + 1 ml SCNK 10% + 2 ml solvente. Los factores cuyo cambio se ensayó fueron :

1) Temperatura.- No mejoró la sensibilidad dejando los tubos con las reacciones a baño de María durante 20m. Con acetato de etilo a una temperatura de 60-70ºC hay notoria disminución del solvente por volatilización o hidrólisis. Con 1% de Mo usando butanol o acetato de butilo el color disminuye en intensidad especialmente con el primero de ellos con el que la reacción se hace negativa a los 40-50m de calentamiento.

2) Acidez.- Reemplazando la cantidad indicada de ClH por

	0,5% Mo		
	Butanol	Acetato de butilo	Acetato de etilo
1 ml ClH concentrado	Negativa	Negativa	Negativa
3 ml ClH concentrado	"	"	"

aunque a las 12 horas de hechas las reacciones las que emplearon acetato de butilo son muy débilmente positivas, particularmente la primera de ellas que desde las 24 horas en adelante es franca-

mente positiva. Con acetato de etilo a las 12 horas la fase orgánica de la segunda reacción desaparece por hidrólisis.

3) Reductor usado.- Se reemplazó el Cl_2Sn utilizado en la técnica básica (0,5 ml de solución al 10% en ClH 1 N) por diversos otros reductores. Se ensayó con 0,5 γ de Mo, comparándose con solución testigo, para verificar si alguno de los cambios aumentaba la sensibilidad de la reacción. No se obtuvo resultado favorable con ninguna de las variantes siguientes :

	0,5 γ Mo		
	Butanol	Acetato de butilo	Acetato de etilo
2 ml solución Cl_2Sn 10% en ClH 1 N	Negativa	Negativa	Negativa
1 ml ClH conc. + 2 granallas de Zn	"	"	"
0,5 ml $S_2O_3Na_2$ 2 M	"	"	"
0,5 ml $S_2O_3Na_2$ 2 M y luego 10^m a 45ºC	"	"	"
1-2 gotas I^- 1 M. 10^m a 60-80ºC y se agregan luego 3-5 mg de SO_3Na_2	"	"	"

NOTAS : a) El $S_2O_3Na_2$ es poco interesante por precipitar azufre que colorea de amarillo la fase orgánica. Se disminuye así la sensibilidad de la reacción hasta que el complejo de Mo-tiocianato está en concentración suficiente para dar a la misma un tono naranja marcado.

b) En el caso de la reducción con el sistema $I^-/SO_3^=$ se modificó la técnica básica usada en los otros casos para ajustarla exactamente a las condiciones operativas aconsejadas por la bibliografía (89). Se trabajó con 1 ml de solución de 0,5 γ Mo/ml + 1 ml ClH conc. + 1 gota SCNK 3 M + las cantidades de I^- y SO_3Na_2 indicadas en el cuadro. Se comparó con un testigo exento de Mo. Se extrajo en ambos casos con igual volumen de solvente que el de la fase acuosa. Esta técnica no mejora la sensibilidad y tiene varios inconvenientes sobre la reducción con Cl_2Sn : a) necesidad de calen-

tar a 60-80ºC (aconsejable para la misma, si bien no imprescindible).- b) el testigo toma color amarillento, mientras la reacción positiva da color anaranjado rojizo. En cambio en la reacción con Cl_2Sn el testigo queda incoloro.- c) debe evitarse cuidadosamente el exceso de $SO_3^=$ que provoca la aparición del color amarillo intenso del ácido iodosulfínico como se indicó al estudiar teóricamente la reacción.

C) Otros reductores poco comunes, también propuestos en la bibliografía consultada (tiourea, ácido dihidroximaleico, ácido ascórbico, etc) no fueron ensayados por contradecir su posible uso el propósito de simplificar la determinación de Mo que ha guiado este trabajo.

4) Tipo y concentración de tiocianato.- Usando $SCNNH_4$ o SCNK saturados (0,2 ml) no aumenta tampoco la sensibilidad.

5) Cantidad de solvente.- Se ensayó disminuír la cantidad de solvente para aumentar la sensibilidad. En tubo de 12 mm de diámetro x 75 mm de largo se efectuó la reacción de acuerdo con la técnica básica pero utilizando 1 ml de ClH concentrado en lugar de 3,5 ml de ClH al 1/3, de acuerdo con la capacidad de los tubos usados. Se efectuaron las siguientes reacciones con los resultados que se indican en el cuadro.

	Extracción con 1 ml de/			Extracción con 0,3ml de		
	Butanol	Acet. butilo	Acet. etilo	Butanol	Acet. butilo	Acet. etilo
Testigo	-	-	-	-	-	-
Con 0,5 γMo	-	-	-	±	±	±
" " " a las 12 hs.	-	-	-	+	+	(x)
Con 0,75 γMo	+	+	+	+	+	+

NOTA : (x) A las 12 horas en la reacción con 0,3 ml de acetato de etilo, el solvente ha desaparecido por hidrólisis.

6) Agregado de Fe.- No se obtuvo tampoco reacción positiva con 0,5 γ de Mo por agregado a la técnica básica de 1 ml de solución clorhídrica de Cl_3Fe con concentraciones de 20 γ Fe/ml, 2 γ Fe/ml y 0,5 γ Fe/ml.

7) Técnica con reactivos concentrados.- Se ensayó la siguiente técnica : en tubo de 12 x 75 mm se introdujeron 1 ml de solución de 0,5 γ Mo/ml + 0,5 ml ClH concentrado + 0,3 ml Cl_2Sn al 40% en ClH 2,5 N + 0,2 ml SCNK saturado. Se efectuó la extracción con 1 ml de cada uno de los tres solventes elegidos (butanol, acetato de butilo y acetato de etilo). En ninguno de los 6 ensayos se obtuvo reacción positiva nítida, si bien a las 24 hrs. la reacción era positiva con butanol y dudosa con los otros 2 solventes. Este resultado no varió por agregado de más Cl_2Sn por lo que cabe descartar la posibilidad de responsabilizar de este aumento de color con el tiempo a vestigios de hierro preexistentes y que pudieran haberse reoxidado luego. En el caso del acetato de etilo la fase orgánica disminuyó a aproximadamente 1/2 de su volumen por evaporación e hidrólisis en las 24 horas.

E.- PREPARACION DE PATRONES.- Se ensayó la preparación de patrones con sales minerales para igualar con ellos los colores de una escala de reacciones tipo y solucionar así la dificultad en la obtención de patrones permanentes dadas las variaciones de color que se producen con los tres solventes elegidos con el correr del tiempo.

Con acetato de etilo dichas variaciones se deben a la disminución y desaparición (a los pocos días) de la fase orgánica por volatilización e hidrólisis (este último fenómeno en presencia de la fase acuosa, donde este solvente es algo soluble).

Con acetato de butilo hay en general aumento de color con el correr del tiempo, fenómeno que ya ha sido bien estudiado (120).

Con butanol para pequeñas cantidades de Mo (0,5 - 2γ) se produce un leve aumento del color a los pocos días. Para cantidades grandes suele producirse marcado desvanecimiento.

En consecuencia puede proponerse la preparación de patrones con $Cl_2Co.6H_2O$ y $Cl_3Fe.6H_2O$ en solución acuosa acidulada con ClH a pH 2,0 ó menor. Con pH superior a éste se produce frecuentemente precipitación de $(HO)_3Fe$ de acuerdo con diversos ensayos realizados y de acuerdo con la dilución de las sales utilizadas para igualar el color de una reacción determinada.

F.- INTERFERENCIAS.- Se determinó la influencia de diversos iones sobre la sensibilidad de la reacción del tiocianato con la técnica propuesta en este trabajo.

A tal efecto se prepararon soluciones con 5mg/ml de cada uno de los siguientes iones : NO_3^-, NO_2^-, F^-, $C_2O_4^=$, Ag^+, Pb^{++}, Hg^{++}, Bi^{+5}, Cu^{++}, Cd^{++}, As^{+++}, Sb^{+++}, Sn^{++}, Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Ni^{++}, Co^{++}, Mn^{++}, Zn^{++}, V^{+5}, Ti^{+4} y $WO_4^=$. Los cationes de 4a. y 5a. división se estudiaron en conjunto con una solución de 5 mg/ml de Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Mg^{++}, Na^+, K^+ y NH_4^+.

Se incluyeron los aniones NO_3^-, NO_2^- y F^- por aparecer mencionados como posibles interferencias de la reacción, para alguna de sus técnicas, en la bibliografía consultada, de acuerdo con lo señalado en el capítulo correspondiente. También se ensayó oxalato, utilizado para la determinación de Mo absorbible por la técnica de Grigg.

TECNICA UTILIZADA EN GENERAL: 1 ml solución del ión en estudio + 1 ml de solución de Mo (0γ=testigo; 0,75γ ó 1γ) + 3,5 ml

ClH 1/3 + 0,5 ml Cl_2Sn al 10% en ClH 1 N + 1 ml $SCNNH_4$ 10%. Posterior extracción con 2 ml de cada uno de los 3 solventes seleccionados. Los casos en que esta técnica debió modificarse por la acción del ión extraño han sido señalados en el cuadro siguiente con una (x) en la última columna. Dichas modificaciones se indican en las observaciones escritas a continuación del cuadro.

RESULTADOS OBTENIDOS

CUADRO F

	Butanol			Acetato de etilo			Acetato de butilo			Observaciones
Ion extraño	0% Mo	0,75%	1%	0% Mo	0,75%	1%	0% Mo	0,75%	1%	
NO_3^-	-	+	+	-	+	+	-	+	+	
NO_2^-	-	+	+	-	+	+	-	+	+	(1)
F^-	-	+	+	-	+	+	-	+	+	
Oxalato	-	+	+	-	+	+	-	+	+	
Ag	-	+	+	-	+	+	-	+	+	(x) (2)
Pb^{++}	-	+	+	-	+		-	+	+	(3)
Mg^{++}	-	+	+	-	+	+	-	+	+	(x) (4)
Bi^{+5}	-	+	+	-	+	+	-	+	+	(5)
Ca^{++}	-	+ débil	+	-	+ débil	+	-	+ débil	+	(x) (6)
Cd^{++}	-	+	+	-	+	+	-	+	+	
As^{+++}	-	+	+	-	+	+	-	+	+	
Sb^{+++}	-	+	+	-	+	+	-	+	+	
Sn^{++}	-	+	+	-	+	+	-	+	+	
Al^{+++}	-	+	+	-	+	+	-	+	+	
Cr^{+++}	-	+	+	-	+	+	-	+	+	fase acuosa verde
Fe^{+++}	-	+	+	-	+	+	-	+	+	(x) (7)
Ni^{++}	-	+	+	-	+	+	-	+	+	
Co^{++}	Interfiere			Interfiere			-	+	+	(8)
Mn^{++}	-	+	+	-	+	+	-	+	+	
Zn^{++}	-	+	+	-	+	+	-	+	+	
V^{+5}	Interfiere			Interfiere			-	+	+	(x) (9)
Ti^{+4}	-	+	+	-	+	+	-	+	+	(x)(10)
$WO_4^=$	-	+	+	-	+	+	-	+	+	(x)(11)
	(fase orgánica con tono verdoso)						(tono amarillento)			
Ca^{++} Sr^{++} Ba^{++} Mg^{++} Na^{+} K^{+} NH_4^{+}	-	+	+	-	+	+	-	+	+	

OBSERVACIONES:

1.- NITRITOS.- Los mismos no dan color tampoco en cantidades de 10 - 20 - 50 mg. Solo agregando cantidades mucho mayores de NO_2Na sólido aparece un color rojo intenso en solución acuosa que desvanece con rapidez. El SCNNO así formado es soluble en acetatos de etilo y de butilo, aunque el color también se desvanece pronto. El butanol destruye instantáneamente el color. Solo con cantidades del orden del gramo los acetatos de etilo y butilo permanecen muy débilmente coloreados (color similar al de 0,75 γ de Mo).

2.- PLATA.- Como el ión Ag^{+} precipita con ClH el ClAg formado enturbia luego la fase orgánica y dificulta la visión del color del complejo de Mo-tiocianato. Se ensayó con excelente resultado la siguiente técnica : después de agregado el ClH, centrifugar y continuar la reacción con la solución sobrenadante, desechando el precipitado de ClAg. No disminuyó la sensibilidad.

3.- PLOMO.- Con las cantidades de Pb y Mo señaladas en el cuadro no se advierte el inconveniente que aparece con cantidades mayores de Mo : para 5 mg de Pb^{++}, con 5-10 y 100 γ de Mo se observó enturbiamiento por precipitación de MoO_4Pb. Al agregar el ClH, el precipitado redisuelve y en consecuencia, no molesta.

Tampoco molesta el Cl_2Pb formado que no llega a precipitar (solubilidad 0,6 grs. en 100 ml de agua).

4.- MERCURIO.- Al agregar el Cl_2Sn se produce una turbidez blanca que ennegrece débilmente (y disminuye) al introducir el $SCNNH_4$. Al agregar el solvente y agitar la mancha negra (Hg) se distribuye sobre la pared de la capa orgánica, no de la acuosa, lo que impide ver el resultado de la reacción. El inconveniente se soluciona centrifugando con lo que el Hg deposita en el fondo del tubo, y la fase orgánica queda perfectamente límpida. Parte del Hg puede quedar en la interfase entre ambas capas (orgánica-acuosa)

pero tampoco molesta para visualizar el resultado de la reacción. Con butanol esta capa en la interfase tiende menos a formarse que con acetato de etilo. Con acetato de butilo se requiere mayor fuerza centrífuga para obtener una fase orgánica límpida. En presencia de Hg, evidentemente, el butanol es el solvente más apropiado aunque en última instancia cualquiera de los 3 puede usarse, siempre con el auxilio de la centrifugación.

5.- BISMUTO.- No interfiere pese a que en otras condiciones da un tiocianato amarillo-naranja el cual se verificó que es soluble en los 3 solventes elegidos. Pero en las condiciones experimentales recomendadas no llega a dar color; apenas el tono es levemente distinto, casi imperceptiblemente amarillento al agregar el SCN^-. Una vez efectuada la extracción, el testigo es totalmente incoloro con los tres solventes. El medio fuertemente clorhídrico evita la interferencia. En efecto :

con ClH y sin Cl_2Sn ——————→ no hay color.

sin " y " " ——————→ color amarillo-naranja.

" " y con " ——————→ color amarillo (el Cl_2Sn está en medio ClH)

NOTA : Si se aumenta bastante el Nº de ml de SCN 10% (3-5 en lugar de 1), se produce también color amarillento.

6.- COBRE.- Al incorporar el SCN^- precipita el SCNCu blanco. Cuando luego se agrega el solvente y se agita, el precipitado queda suspendido en la fase orgánica y entonces no separa fácilmente por centrifugación. El inconveniente no se pudo solucionar complejando el Cu con tartrato. En consecuencia, se ensayó con buen resultado centrifugar el SCNCu, desechar el precipitado y extraer la fase acuosa. La sensibilidad prácticamente no disminuye pues la reacción con 0,75% de Mo es positiva, aunque débilmente.

7.- HIERRO.- Con 5 mg de Fe^{+++} presentes, la cantidad de Cl_2Sn utilizada en la técnica general es marcadamente insuficiente. Para no diluír la solución acuosa conviene usar Cl_2Sn al 40% con lo que 1,5 ml son suficientes para reducir totalmente los 5 mg agregados en el ensayo hecho.

8.- COBALTO.- Con butanol y acetato de etilo interfiere el color azul del tiocianato de Co disuelto en el solvente. Con acetato de butilo si bien la fase orgánica es muy débilmente celeste, en presencia de Mo el tono es amarillento y visiblemente distinto al del testigo con 0,75 y 1 γ de Mo, reacciones ambas francamente positivas. La situación no varía a las 12 hs. (aunque aumenta algo el tono azulado en los 3 tubos, presumiblemente por hidrólisis del éter). En cambio a las 24 hs. la reacción con 0,75 γ de Mo es negativa por el aumento operado en dicho efecto.

Es importante aquí el grado de pureza del acetato de butilo utilizado. Con acetato de butilo conteniendo 3% de butanol no esterificado, el Co casi llega a hacer dudosa la reacción con 0,75 γ de Mo. Con 6% de butanol la reacción con 0,75 es negativa.

9.- VANADIO.- Efectuando la reacción con la técnica general el solvente queda coloreado con intensidad decreciente en este orden : BUTANOL (verde) > ACETATO DE ETILO > ACETATO DE BUTILO (amarillo algo verdoso). De todos modos, aún con acetato de butilo el V impide ver el color de la reacción del Mo para cantidades del mismo del orden de las usadas en el ensayo.

Esta situación puede solucionarse :

a) lavando por agitación la fase de acetato de butilo con solución de Cl_2Sn (149). 2 lavados con 3 ml de Cl_2Sn al 10% en ClH 1 N (solución usada para la reacción) son suficientes en el caso del acetato de butilo, que resulta el solvente más apropiado

para esta técnica. Se obtiene así una sensibilidad de 0,75γ de Mo.

b) incorporación de un complejante antes de efectuar la reacción. El FNa es bastante satisfactorio utilizando acetato de butilo, aunque el tono de las reacciones varía, siendo más amarillento. La lectura debe hacerse inmediatamente porque con el tiempo se incrementa a un tono verdoso cada vez más marcado.

10.- TITANIO.- La reacción no es factible con la técnica seguida en general pues la fase orgánica se colorea intensamente de color amarillo (el tono es más subido con el butanol que con los otros solventes). Por agregado de unos 50 mg de FNa el color no aparece. Hemos visto que el FNa puede agregarse en cualquier paso de la reacción con el mismo resultado. Inclusive si una vez terminada la reacción, se observa el solvente coloreado de amarillo y se supone que ello se debe a la presencia de Ti, se puede agitar nuevamente con FNa con lo que el color debido a Ti desaparece. Esta es la técnica finalmente elegida y ensayada, con los resultados que se indican en el cuadro.

No se observó variación de color agregando el FNa, sólido o en solución acuosa, ni tampoco agregándolo al principio o al final de la reacción.

11.- WOLFRAMIO.- El ión $WO_4^=$ interfiere. Con el ClH precipita $WO_3.nH_2O$ blanco, con reflejos celestes, que por agregado del Cl_2Sn pasa a W_2O_5 azul grisáceo, que sedimenta. En caso de proseguirse la reacción, la fase orgánica se enturbia y se colorea de azul verdoso tanto con butanol como con acetato de etilo. El acetato de butilo, en cambio, queda muy poco coloreado (amarillento) pero sí turbio.

Para solucionar el inconveniente se ensayaron varias posibilidades :

1) Centrifugar el W_2O_5, desechar el precipitado y agregar el

tiocianato a la solución para luego extraer. Los resultados así obtenidos fueron poco satisfactorios, pues quedó la fase orgánica en todos los tubos de un tono amarillento (más verdoso con butanol) que no presenta diferencia entre el testigo y la reacción con 1γ de Mo. (Posible arrastre del Mo por el W_2O_5 de acuerdo con lo que señala la bibliografía (53) (124) (136).

2) Efectuar la reacción según la técnica general usando acetato de butilo como solvente y centrifugar antes de comparar el color para clarificar la fase orgánica. Ensayada esta variante se observó que es aceptable, pero disminuye la sensibilidad a 1,2 y 1,5 γ de Mo. Además en este caso conviene tener presente que el lapso en que se realiza el total de la reacción influye en el resultado final : si se efectúa con rapidez, sin dar tiempo a que todo el WO_3 pase a W_2O_5, agregando inmediatamente el SCN^- y el acetato de butilo y agitando, disminuye la intensidad del color amarillento que el W_2O_5 imparte aparentemente a la fase orgánica.

3) Agregar un complejante apropiado para el W. Este sistema, aconsejado por la bibliografía (135) (156), dió buen resultado. Por agregado de un mínimo de 200 mg de tartrato de sodio y potasio antes de llevar a medio ácido con ClH, no se formó luego precipitado alguno y si bien la fase orgánica tomó color verde o celeste muy suave, no llegó a disminuír la sensibilidad de la reacción que fué francamente positiva con 0,75 γ de Mo. El testigo, utilizando acetato de butilo, solo quedó amarillento, a diferencia de los otros 2 disolventes ensayados.

Esta técnica fué la utilizada finalmente con los resultados que se indican en el cuadro.

G.- <u>EJEMPLOS DE APLICACIONES A SUELOS</u>.- Se determinó Mo en va-

rias muestras de suelos facilitadas al autor por la cátedra de Química Analítica de la Facultad de Agronomía y Veterinaria de la Universidad de Buenos Aires.

Se determinó Mo total y absorbible en cada una de ellas, previamente secadas a 105ºC. Con anterioridad se hizo la determinación con blancos con las drogas a utilizarse (CO_3Na_2, ClH, ácido oxálico y oxalato de amonio) no hallándose Mo en las mismas.

a) Mo total : Extraído por fusión con CO_3Na_2 y tratamiento ácido posterior. (144) (159) (160) : 1,5 g de suelo tamizado por malla 60 se mezclaron con 5,5 g de CO_3Na_2 anhidro. Se colocaron en crisol de platino y se calentó en horno eléctrico a 500ºC durante $5-10^m$ y luego con crisol parcialmente cubierto a 950-1050ºC durante $15-20^m$. La torta se desintegró en 100 ml de agua con 2 ml de etanol para reducir el manganato y evitar el ataque del crisol. Se filtró, acidificó el filtrado con 10 ml de ClH concentrado y se evaporó a sequedad. Se tomó el residuo con 10 ml exactos de ClH al 1/3, la suspensión se calentó a baño maría manteniendo el volumen constante con ClH al 1/3 y luego se centrifugó para eliminar la sílice. Se tomó una parte alícuota, se completaron 2,5 ml con ClH al 1/3 y se prosiguió luego la reacción con la técnica propuesta.

b) Mo absorbible : Se aplicó la técnica de Grigg (46) para extracción del Mo absorbible (ver página 15). 25 g de muestra se extrajeron durante una noche con 250 ml de solución de Tamm. La solución oxálica resultante se evaporó y calcinó luego en cápsula de porcelana a 450ºC durante 4 hrs. para eliminar materia orgánica (144). El residuo se tomó con 5 ml de ClH 1:3. Se centrifugó y en porciones alícuotas de líquido límpido se determinó Mo.

Uno ó más ml de líquido proveniente de las extracciones des-

criptas se completaron a 3,5 ml con ClH 1:3, se agregó 0,5 ml de Cl_2Sn en ClH 1 N y se extrajo con 2 ml de acetato de butilo. El color obtenido se comparó con patrones. Se hicieron con cada muestra varias determinaciones con distintas cantidades de solución.

Los resultados obtenidos se indican en el cuadro de valores siguiente :

a) Mo total

Determinaciones efectuadas sobre.....1,5g de suelo

El filtrado acidulado y llevado a sequedad se tomó con...10ml ClH1:3

Muestra	Ensayo con	Mo obtenido	Equivale p/ 10ml (1,5g) a	Mo total en la muestra
Junín C8	1 ml	-	-	
	2 ml	0,75 γ	3,75 γ	
	4 ml	1,5 γ	3,75 γ	2,5 ppm
C.Suárez 17	0,5 ml	3 γ	60 γ	
	1 ml	6-7 γ	60-70 γ	
	2 ml	12-13 γ	60-65 γ	
	3 ml	20 γ	60 γ	42 ppm
Tanti 19	2 ml	1 γ	5 γ	
	4 ml	1,8-2 γ	4,5-5 γ	3,2 ppm

Observaciones

1) Las determinaciones pueden hacerse sin inconveniente con 1,5 g de muestra en lugar de los 2 g indicados por la bibliografía consultada.

2) El material fundido se despega más fácilmente del crisol de platino introduciéndolo en agua con 2% de alcohol etílico y entibiando la solución.

b) Mo absorbible

Determinaciones realizadas sobre ..... 100 ml filtrado (equivalentes a 10 g de muestra)

El residuo calcinado a 450ºC se tomó con..... 5 ml de ClH 1:3

Muestra	Ensayo con	Mo obtenido	Equivale para 5ml a	Mo absorbible en la muestra
Janín C8	1 ml	-	-	
	3 ml	1 γ	1,7 γ	0,17 ppm
C.Suárez 17	1 ml	1 γ	5 γ	
	2 ml	2-2,2 γ	5-5,5 γ	0,5 ppm
Tanti 19	1 ml	1,5 γ	7,5 γ	
	2 ml	3-3,5 γ	7,5-8,75 γ	0,8 ppm

Observaciones

1) Las determinaciones utilizan 100 ml del extracto (de un total de 250 que filtrados se reducen a 220-240 ml). Pueden entonces efectuarse duplicados con otros 100 ml, o bien trabajar solamente con 12 g de muestra, extrayéndolos con 120 ml de solución de Tamm.

2) El tono amarillento de la fase orgánica obtenida con las muestras "C.Suárez 17" y "Tanti 19" (presumible presencia de V) hizo conveniente lavarlas con 2 ml de solución de H_2Sn antes de efectuar la lectura, como ya se dijo al estudiar la técnica propuesta.

-----ooo-----

C.- DISCUSION DE RESULTADOS

El problema práctico planteado en este trabajo fué verificar que reacción de Mo y que técnica operativa es la más apta para determinar su tenor en muestras de suelos, con el fin de proponer o descartar su agregado en los fertilizantes a usarse en un determinado lugar. Por las características de la acción biológica del Mo en animales y vegetales que se describen en el capítulo A-1 esta determinación es fundamental antes de proponer dicho agregado.

El análisis del problema planteado llevó en el capítulo A-2 a preferir para su solución el uso de técnicas de ensayos directos utilizando métodos colorimétricos.

De las reacciones de Mo de importancia analítica, aplicables en colorimetría, hemos seleccionado la del tiocianato como la más apta para los fines de este trabajo por diversas ventajas sobre otras reacciones disponibles.

En efecto, la sensibilidad es condición fundamental para la reacción buscada dado el bajo tenor de Mo existente en los suelos. Muchas tienen sensibilidad menor que la reacción elegida y ese factor ha sido de importancia para descartar las del ferrocianuro, SH_2, $S_2O_3Na_2$ (técnica de Falciola) y fenilhidrazina.

Una buena selectividad es también necesaria dado el gran número de elementos que pueden hallarse en una muestra de suelo. La reacción del tiocianato es preferible por ello a las del ácido tioglicólico, ferrocianuro, SH_2 y dietilditiocarbamato sódico. Por los motivos oportunamente enumerados la reacción buscada debe ser también sencilla y efectuarse con reactivos accesibles y que no presenten problemas de conservación. Aquí el tiocianato es superior a la generalidad de las reacciones estudiadas y especialmente a las del ditiol y xantato de potasio.

De las diversas técnicas propuestas en la bibliografía consultada para la reacción del tiocianato hemos hallado que las que utilizan disolventes para extraer el complejo formado proporcionan mayor sensibilidad.

De los varios disolventes utilizados, el acetato de etilo, acetato de butilo y butanol dan a la reacción alta sensibilidad, separan sin dificultades de la fase acuosa y son de fácil obtención en nuestro medio. De ellos, personalmente preferimos el acetato de butilo que tiene sobre el acetato de etilo la ventaja de su menor volatilidad y la de ser menos fácilmente hidrolizable y sobre el butanol su mayor resistencia a desvanecerse con el correr del tiempo. De todos modos el butanol es interesante y, en realidad, solo lo hallamos mencionado en dos recientes artículos (130--148), en uno de los cuales se propone su mezcla con CCl_4. En nuestro medio está más al alcance del analítico que otros alcoholes propuestos por la bibliografía consultada, a nuestro juicio con menores méritos (alcoholes bencílico, ciclohexílico, isoamílico, isobutílico, etc.).

El acetato de etilo, por su parte, tiene sobre los otros dos solventes, la ventaja de ser el que separa en forma más rápida y neta de la fase acuosa. Empero, los otros dos, no llegan a presentar inconvenientes graves en este sentido.

De los distintos reductores aplicables consideramos más apropiado al Cl_2Sn. El $S_2O_3Na_2$, de acuerdo con los ensayos hechos, precipita azufre, coloreando de amarillo la fase orgánica. El uso del sistema $I^-/SO_3^=$ no permite superar la sensibilidad obtenible con Cl_2Sn y presenta los inconvenientes de no proporcionar un testigo incoloro y del peligro de formación del ácido iodosulfínico.

La técnica finalmente adoptada consiste en agregar a 4,5 ml de la solución a investigar (conteniendo 1 a 1,5 ml de ClH concentrado), 0,5 ml de $Cl_2Sn.2H_2O$ al 10% en ClH 1 N, 1 ml de SCNK 10% y agitar con 2 ml de acetato de butilo.

Pueden interferir los iones de pocos elementos (Ag-Hg-Cu-Fe--Ti-W-V). Centrifugando los precipitados producidos se elimina el inconveniente con los tres primeros. La presencia de cantidad grande de Fe requiere el aumento del Cl_2Sn y es preferible en este caso utilizar solución de Cl_2Sn al 40% en ClH 1 N para no diluír excesivamente la fase acuosa. Hemos ensayado verias maneras de eliminar la interferencia del W. Consideramos preferible el agregado de tartrato de sodio y potasio como complejante del mismo antes de acidular con ClH, ya que los métodos basados en separar el W_2O_5 por centrifugación antes o después de agregar el acetato de butilo, proporcionan una sensibilidad más pobre.

Para el V, en cambio, los complejantes ensayados nos dieron resultados inferiores al método que propone Grigg de lavar la fase orgánica con solución de Cl_2Sn.

En presencia de W y V el acetato de butilo toma menos el color debido a los mismos y su uso proporciona ventajas por tal motivo frente al acetato de etilo ó al butanol. Otro tanto ocurre con Co: el uso de acetato de butilo exento de butanol sin esterificar nos ha permitido eliminar la interferencia de este elemento sin recurrir a modificaciones en la técnica propuesta.

La interferencia del Ti se evita sin dificultades complejándolo con FNa.

La aplicación de la técnica propuesta a varias muestras de suelo no presentó inconvenientes. La determinación colorimétrica sobre

porciones alícuotas del extracto clorhídrico del residuo proveniente de la destrucción de materia orgánica puede efectuarse para cantidades de 0,75 a 100 γ de Mo en las mismas. Se pueden efectuar determinaciones con porciones alícuotas distintas para confirmar los resultados obtenidos.

-----ooo-----

D.- CONCLUSIONES.

El estudio realizado de las diversas reacciones de Mo de importancia analítica nos llevó a señalar la reacción del tiocianato como la más apropiada para la resolución del problema planteado en este trabajo. Sus ventajas son : 1) alta sensibilidad. 2) buena selectividad. 3) sencillez. 4) utilización de pocos reactivos, todos ellos accesibles. 5) necesidad de muy poco material de laboratorio. 6) rapidez.

La técnica que hemos hallado más apropiada puede efectuarse en simples tubos de ensayo y por comparación visual con patrones. La misma consiste en agregar a 4,5 ml del extracto clorhídrico de la muestra a investigar (conteniendo 1-1,5 ml ClH conc.), 0,5 ml de $Cl_2Sn.2H_2O$ al 10% en ClH 1 N, 1 ml de SCNK al 10% y agitarlo con 2 ml de cualquiera de los 3 solventes elegidos. Teniendo los 3 reactivos indicados y el solvente en buretas apropiadas el número de reacciones que puede efectuarse en una jornada de trabajo es extraordinario. La comparación visual con una escala de patrones (eventualmente de Cl_2Co + Cl_3Fe en ClH diluído con pH $\leq$ 2) puede efectuarse inmediatamente.

El límite de identificación así obtenido con cualquiera de los 3 solventes mencionados es de 0,75 γ de Mo.

Considerando que se trabaja con 4,5 ml de extracto clorhídrico, la concentración límite es :

$$CL = \frac{LI\ (\gamma)}{\text{ml de solución} \times 10^6} = \frac{0,75}{4,5 \times 10^6}\ g/ml \cong 1,7 \times 10^{-5}\ g/ml$$

$$\therefore \quad D = p_{CL} = -\log CL = -(0,23 - 5) = 4,77$$

De los 3 solventes seleccionados preferimos en general el acetato de butilo, de acuerdo con la discusión de los méritos de cada uno realizada en el capítulo C. Por otra parte, hemos hallado que

el acetato de butilo permite eliminar la interferencia del Co y facilita la solución de los problemas ocasionados por el V y el W ya que toma el color de todos ellos en mucho menor grado que el acetato de etilo o el butanol.

El método descripto provee un medio rápido, sencillo y práctico de determinar el Mo de una muestra dada de suelos, de acuerdo con el objetivo propuesto.

-----ooo-----

E.- BIBLIOGRAFIA

1.- MELLOR, J.W., A COMPREHENSIVE TRATISE ON INORGANIC AND THEORETICAL CHEMISTRY, volume XI, Longmans, Green & Co., London-New York-Toronto, 1931, pág. 484/672.

2.- REMY, H., TREATISE ON INORGANIC CHEMISTRY, volume II, Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York-Princeton, 1956, pág. 161/74.

3.- KLOCKMANN F. y RAMDOHR, P., TRATADO DE MINERALOGIA, Ed. Gustavo Gili S.A., Barcelona, 1947, pág. 384 y 508/510.

4.- RANKAMA, K. y SAHAMA, T.G., GEOQUIMICA, Aguilar S.A. de Ediciones, Madrid, 1954, pág. 582/87.

5.- TER MEULEN, H., Nature 130, 966 (1932).

6.- KIRK, R.E. & OTHMER, D.F., ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, volume IX, The Interscience Encyclopedia, Inc., New York 1952, pág. 198/99.

7.- FREAR, D.E.H., TRATADO DE QUIMICA AGRICOLA, tomo 2, Salvat Editores S.A., Barcelona-Madrid-Buenos Aires, 1956, pág. 396/98.

8.- BIBLIOGRAPHY OF THE LITERATURE ON THE MINOR ELEMENTS AND THEIR RELATION TO PLANT AND ANIMAL NUTRITION, Chilean Nitrate Educational Bureau, Inc., New York, Volume 1, 1948; volume II, 1951; volume III, 1953; volume IV, 1955.

9.- STOUT, P.R., J. Agr. and Food Chem. 4, 1000 (1956).

10.- WEBB, R.A., J. Sci. Food Agric. 8, Suppl. Issue, 26 (1957).

11.- ANDERSON, A.J., Soil Sci. 81, 173 (1956).

12.- RUBINS, E.J., Soil Sci. 81, 191 (1956).

13.- EVANS, H.J. y PURVIS, E.R., Agron. J. 43, 70 (1951) del CA 45, 4385.

14.- HEWITT, E.J., Intern. Congr. Biochem., Abstrs. of Communs. 1st Congr.,Cambridge, Engl. 1949, pág. 486 del CA 47, 696.

15.- MEAGHER, W.R., JOHNSON, C.M. & STOUT, P.R., Plant Physiol. 27, 233 (1952) del CA 46, 6208.

16.- WESTERFIELD, W.W. & RICHERT, D.A., J. Nutrition 51, 85 (1953) del CA 48, 2194.

17.- BERTRAND, D., Compt. rend. 208, 2024 (1939) del CA 33, 7342.

18.- BARSHAD, I., Soil. Sci. 71, 297 (1951) del CA 46, 673.

19.- BARSHAD, I., Soil. Sci. 71, 387 (1951) del CA 46, 3196.

20.- STOUT, P.R. & JOHNSON, C.M., Soil. Sci. 81, 183 (1956).

21.- STOUT, P.R., MEAGHER, W.R., PEARSON, G.A. & JOHNSON, C.M., Plant & Soil 3, 51 (1951) del CA 45, 8605.

22.- ROBINSON, W.O. & EDGINGTON, G., Soil. Sci. 77, 237 (1954) del CA 49, 7792.

23.- DAVIES, E.B., Soil. Sci. 81, 209 (1956).

24.- ROBINSON, W.O. & ALEXANDER, L.T., Soil. Sci. 75, 287 (1953).

25.- TRELLES, R.A. y AMATO, F.D., An. Soc. Cient. Arg. 149, 93 (1950).

26.- HEWITT, E.J., J. Sci. Food Agric. 8, Suppl. Issue, 6 (1957).

27.- WILLIAMS, A.H., J. Sci. Food Agric. 8, Suppl. Issue, 33 (1957).

28.- NICHOLAS, D.J.D., J. Sci. Food Agric. 8, Suppl. Issue, 15 (1957).

29.- NICHOLAS, D.J.D. & NASON, A., J. biol. Chem. 207, 353 (1954).

30.- EVANS, H.J., Soil. Sci. 81, 199 (1956).

31.- NICHOLAS, D.J.D., NASON, A. & MC ELROY, W.D., J. biol. Chem. 207, 341 (1954).

32.- DUCET, G. y HEWITT, E.J., Nature, London, 173, 1141 (1954).

33.- HEWITT, E.J., AGARWALA, S.C. & JONES, E.W., Nature, 166, 1119/20 (1950).

34.- HEWITT, E.J., Soil. Sci. 81, 159 (1956).

35.- MITCHEL, R. et al, J. Sci. Food Agric. 8, Suppl. Issue, 51

(1957).

36.- LEWIS, A.H., J. Agr. Sci. 33, 52 (1943) del CA 37, 4512.

37.- ALLCROFT, R. y LEWIS, G., J. Sci. Food Agric. 8, Suppl. Issue, 96 (1957).

38.- FERGUSON, W.S., LEWIS, A.H. y WATSON, S.J., Nature, 141, 553 (1938).

39.- DICK, A.T., Nature, 172, 637 (1953).

40.- DICK, A.T., Soil. Sci. 81, 229 (1956).

41.- KLINE, Ch.H., J. Agr. and Food Chem. 2, 404 (1954).

42.- WALSH, T. y O'MOORE, L.B., Nature, 171, 1166 (1953).

43.- SHIRLEY, R.L., OWENS, R.D. & DAVIS, G.K., J. Animal Sci. 9, 552 (1950) del CA 46, 5151.

44.- KRATZER, F.H., Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 80, 483-6 (1952) del CA 46, 10321.

45.- DE RENZO, E.C., Naturwissenschaften 40, 251 (1953) del CA 48, 829.

46.- GRIGG, J.L., New Zealand J. Sci. Technol. A-34, 405 (1953).

47.- FEIGL, F., SPOT TESTS IN INORGANIC ANALYSIS, Elsevier Publishing Co - Amsterdam-London-New York-Princeton, 1958, pág. 110/119.

48.- CHARLOT, G., THEORIE ET METHODE NOUVELLES D'ANALYSE QUALITATIVE, Masson et Cie., Paris, 1949, pág. 132.

49.- GUERRERO, A.H., Chemia, 16, 8 (1950).

50.- KOLTHOFF I.M. y SANDELL, E.B., TRATADO DE QUIMICA ANALITICA CUANTITATIVA GENERAL e INORGANICA, Ed. Nigar, Buenos Aires, 1948, pág. 773.

51.- SNELL, F.D. y SNELL, C.T., COLORIMETRIC METHODS OF ANALYSIS, volume one, Van Nostrand Co., Inc., New York, 1941. pág. 1/6.

52.- VOGEL, A.I., QUIMICA ANALITICA CUALITATIVA, Editorial Kapeluz,

Buenos Aires, 1953, pág. 458/59.

53.- CHARLOT, G., ob. cit., pág. 231.

54.- TREADWELL, F.P., TRATADO DE QUIMICA ANALITICA, TOMO I: ANALISIS CUALITATIVO, Manuel Marin editor, Barcelona-Madrid-Buenos Aires, 1949, pág. 587/89.

55.- SCOTT, W.W., STANDARD METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS, VOLUME ONE. THE ELEMENTS, Van Nostrand Co, Inc, Toronto-New York-London, 1954, pág. 585/93.

56.- SNELL, F.D.y SNELL, C.T., Ob. cit., pág. 380/383 y 392.

57.- SANDELL, E.B., COLORIMETRIC DETERMINATIONS OF TRACES OF METALS, Interscience Publishers, Inc, New York-London, 1950, pág. 453/68.

58.- FLAGG, J.F., ORGANIC REAGENTS USED IN GRAVIMETRIC AND VOLUMETRIC ANALYSIS, Interscience Publishers, Inc, New York-London, 1948, pág. 129/32.

59.- STERLING, C. y SPUHR, W.P., Anal. Chem. 12, 33 (1940).

60.- JEFFERY, P.G., Analyst 81, 104 (1956).

61.- YAGODA, H. y FALES, H.A., J. Am. Chem. Soc. 60, 640 (1938).

62.- YAGODA, H. y FALES, H.A., J. Am. Chem. Soc. 58, 1494 (1936).

63.- KOLTHOFF, I.M. y SANDELL, E.B., ob. cit. pág. 468/72.

64.- CHARLOT, G. y BEZIER, D., METHODES MODERNES D'ANALYSE CUANTITATIVE MINERALE, Masson et Cie, Editeurs, Paris, 1945, pág. 237

65.- NORWITZ, G. y CODELL, M., Anal. Chem. 25, 1438 (1953).

66.- CODELL, M., ANALYTICAL CHEMISTRY OF TITANIUM METALS AND COMPOUNDS, Interscience Publishers, Inc, New York-London, 1959, pág. 141/48.

67.- MC CANDLESS, J.M. y BURTON, J.I., Ind. Eng. Chem. 19, 406 (1927).

68.- FALCIOLA, P., Ann. chim. applicata, 17, 261 (1927) del CA 2633.(1927).

69.- TELEP, G. y BOLTZ, D.F., Anal. Chem. 22, 1030 (1950).

70.- WEISSLER, A., Anal. Chem. 17, 695 (1945).

71.- VOGEL, A.I., ob. cit., pág. 439/41.

72.- FLAGG, J.F., ob. cit., pág. 186.

73.- LANG, R., Z. anal. chem. 128, 165 (1948) del CA 42, 5795 (1948).

74.- HAMENCE, J.H., Analyst. 65, 152 (1940).

75.- NORTH, A.A., Analyst 81, 660 (1956).

76.- JEFFERY, P.G., Analyst 82, 558 (1957).

77.- SHORT, H.G., Analyst. 76, 710 (1951).

78.- WELLS, J.E. & PEMBERTON, R., Analyst 72, 185 (1947).

79.- CLARK, L.J. y AXLEY, J.H., Anal. Chem.. 27, 2000 (1955).

80.- GRANGER, C.O., Analyst 83, 609 (1958).

81.- CLARK, R.E.D., Analyst 61, 242 (1936).

82.- BAGSHAWE, B. y TRUMAN, R., Analyst. 72, 189 (1947).

83.- WILL, F. & YOE, J.H., Anal. Chem. 25, 1363 (1953).

84.- OTTERSON, D.A. & GRAAB, J.W., Anal. Chem. 30, 1282 (1958).

85.- MELLOR, J.W., ob. cit. volumen XI, pág. 517.

86.- SHU CHUAN LIANG & PAO-YUN HSU, Acta Chim. Sinica 22, 171 (1956), del Anal. Abstr. 4, 2591.

87.- CLARKE, B.L. & HERMANCE H.W., Anal. Chem. 9, 292 (1937).

88.- STANFIELD, K.E., Anal. Chem. 7, 273 (1935).

89.- VANOSSI, R., An. Soc. Cient. Arg. 146, 207 (1948).

90.- VANOSSI, R., An. Asoc. Quím. Arg. 43, 151 (1955).

91.- MONTIGNIE, E., Bull. Soc. Chim. 47, 128 (1930).

92.- AYRES, G.H. & TUFFLY, B.L., Anal. Chem. 23, 304 (1951).

93.- PENNEC, L., MUTTE, A. & MONNIER, M., Chim. Anal. 38, 94 (1956).

94.- HAUPTMANN, H. & BALCONI, M., Z, anorg. allgem. Chem. 214, 380 (1933) del CA 28, 430 (1934).

95.- WATERBURY, G.R. y BRICKER, C.E., Anal. Chem., 29, 129 (1957).

96.- BHADURI, A.S. y RAY, P., Science & Culture (India) 18, 97 (1952) del CA 47, 2636 (1953).

97.- SEIFTER, S. y NOVIC, B., Anal. Chem. 23, 188 (1951).

98.- SHAPIRO, M. YA., Zhur, Anal. Khim. 6, 371 (1951) del CA 46, 2956 (1952).

99.- VIOQUE-PIZARRO, A., Anal. Chim. Acta 6, 105 (1952).

100.- ALMASSY, GY., VIGVARI, M., Magyar Kémiai Folyóirat 62, 332 (1956) del Hung. Tech. Abstr. 9, (4), 29 (1957).

101.- NAZARCHUK, T.N., Ukrain. Khim, Zhur. 20, 417 (1954) del CA 50, 5442 (1956).

102.- KHALIFA, H. y FARAG, A., Anal. Chim. Acta 17, 423 (1957)

103.- GILLIS, J., CLAEYS, A. y HOSTE, J., Anal. Chim. Acta 1, 421 (1947).

104.- SZEBELLEDY, L. y JONAS, J., Magyar Gygóyszerésztud Társaság Ertesitöje 12, 412 (1936) del CA 31, 13233 (1937).

105.- KOMAROVSKII, A.S. y POLUEKTOV, N.S., J. Applied Chem. (USSR) 10, 565 (in German 566) (1937) del CA 31, 6138 (1937).

106.- KRUMHOLZ, P. y HONEL, F., Mikrochim. Acta 2, 177 (1937) del CA 32, 877 (1938).

107.- YOE, J.H. & WILL, F., Anal. Chim. Acta 6, 450 (1952).

108.- SHIOKAWA, T., J. Chem. Soc. Japan 71, 1 (1950) del CA 45, 5062 (1951).

109.- SPACU, G. & GHEORGHIU, C., Rev. Chim. Romania 2 (1), 21 (1957) del Anal. Abstr. 5, 2188.

110.- SHU-CHUANG LIANG & SHU-JUNG WANG, Acta Chim. Sinica 24, 117 (1958) del Anal. Abstr. 5, 4089.

111.- DUTTA, R.L., J. Indian Chem. Soc. 35, 243 (1958) del Anal. Abstr. 6, 561.

112.- KIBOKU, M. & YOSHIMURA, Ch., Japan Analyst 7, 488 (1958) del Anal. Abstr. 6, 2144.

113.- GOLDSTEIN, G., MANNING, D.L. & MENIS, O., Anal. Chem. 30, 539 (1958).

114.- NICHOLAS, D.J.D. & FIELDING, A.H., Nature 166, 342 (1950).

115.- KING, W.J., Ind. Eng. Chem. 15, 350 (1923).

116.- JOHNSON, C.M. y ARKLEY, T.H., Anal. Chem. 26, 572 (1954).

117.- BABKO, A.K., J. Gen. Chem. (USSR) 17, 642 (1947) del CA 42, 476.

118.- HISKEY, C.F. & MELOCHE, V.W., J. Am. Chem. Soc. 62, 1565 (1940).

119.- KRAUSKOPF, F.C. & SWARTZ, C.E., J. Am. Chem. Soc. 48, 3021 (1926).

120.- HURD, L.C. & ALLEN, H.O., Anal. Chem. 7, 396 (1935).

121.- MARKLE, G.E. & BOLTZ, D.F., Anal. Chem. 25, 1261 (1953).

122.- GINZBURG, L.B. & LURYE, Yu. Yu., Zavod. Lab. 14, 538 (1948) del Analyst 74, 281 (1949).

123.- JAMES, L.H., Anal. Chem. 4, 89 (1932).

124.- CHARLOT, G., BEZIER, D. y GAUGUIN, R., Rapid detection of cations, Chemical Publishing Co., Inc., New York, 1954, pág. 39.

125.- NICHOLS, M.L. & ROGERS, L.H., Anal. Chem. 16, 137 (1944).

126.- EVANS, H.J., PURVIS, E.R. & BEAR, F.E., Anal. Chem. 22, 1568 (1950).

127.- CROUTHAMEL, C.E. y JOHNSON, C.E., Anal. Chem. 26, 1284 (1954).

128.- KARSTEN, P. & VAN MOURIK, J.H.C., Rec. trav. chim. 71, 302 (1952).

129.- HOPE, R.P., Anal. Chem. 29, 1053 (1957).

130.- SADZHAYA, N.D. y PETRUZASHVILI, L., Trudy Tbilissk. Gosudarst, Pedagog. Inst. Nº 11, 673 (1957); Referat. Zhur, Khim., Abstr. 77265 (1958) del Anal. Chem. 32, 199R (1960) y del Anal. Abstr. 6, 2124.

131.- ELLIS, R. & OLSON, R.V., Anal. Chem. 22, 328 (1950).

132.- MESHCHERYAKOV, A.M., Izvest, Otd. Estestv. Nauk. Akad. Nauk. Tadzhik S.S.R. 3 (1956); Ref. Zhur. Khim. 57.811 (1957) del Anal. Abstr. 5, 1836.

133.- LAZAREV, A.I. & LAZAREVA, V.I., Zavod. Lab. 24, 798 (1958) del Anal. Abstr. 6, 1718.

134.- BARSHAD, I., Anal. Chem. 21, 1148 (1949).

135.- GRIMALDI, F.S. & WELLS, R.C., Anal. Chem. 15, 315 (1943).

136.- KAPRON, M. & HEHMAN, P.L., Anal. Chem. 17, 573 (1945).

137.- WRANGELL, L.J., BERNAM, E.C., KUEMEL, D.F. & PERKINS, O., Anal. Chem. 27, 1966 (1955).

138.- MAAG, O.L., & MC COLLAM, C.H., Ind. Eng. Chem. 17, 524 (1925).

139.- CUNNINGHAM, T.R. & HAMNER, H.L., Anal. Chem. 3, 106 (1931).

140.- SANDELL, E.B., Anal. Chem. 8, 336 (1936).

141.- PARKS, R.Q., HOOD, S.L., HURWITZ, CH. & ELLIS, G.H., Anal. Chem. 15, 527 (1943).

142.- MARMOY, F.B., J. Soc. Chem. Ind. 58, 275 (1939).

143.- HURD, L.C. & REYNOLDS, F., Anal. Chem. 6, 477 (1934).

144.- PURVIS, E.R. & PETERSON, N.K., Soil Sci. 81, 223 (1956).

145.- WARD, F.N., Anal. Chem. 23, 788 (1951).

146.- VANOSSI, R., Anales Asoc. Quím. Arg. 40, 176 (1952).

147.- VANOSSI, R., An. Soc. Cient. Arg. 134, 193 (1942).

148.- SUGAWARA, K., TANAKA, M. & OKABE, S., Bull. Chem. Soc. Japan

32, 221 (1959) del Anal. Abstr. 6, 4989.

149.- GRIGG, J.L., Analyst 78, 470 (1953).

150.- BERMEJO MARTINEZ, F. & PRIETO BOUZA, A., Quím. e Ind. Bilbao 3, 168 (1956) del Anal. Abstr. 4, 2615.

151.- BERMEJO MARTINEZ, F. & PRIETO BOUZA, A., Chemist Analyst. 46, 66 (1957) del Anal. Abstr. 5, 2611.

152.- TANANAEV, N.A. & PANCHENKO, G.A., Ukrainskii Khem. Zhur. 4, Sci. Pt. 121 (1929) del CA 24, 566.

153.- FUJIMOTO, M., Bull. Chem. Soc. Japan 29, 595 (1956) del Anal. Abstr. 4, 1527.

154.- SCAIFF, J.F., Anal. Chem. 28, 1636 (1956)

155.- HILLEBRAND, W.F., LUNDELL, G.E.F., BRIGHT, H.A. & HOFFMAN, J.I., APPLIED INORGANIC ANALYSIS WITH SPECIAL REFERENCE TO THE ANALYSIS OF METALS, MINERALS AND ROCKS, John Willey & Sons, Inc, New York, Chapmand & Hall, Ltd, London, 1953, pág. 314.

156.- CHARLOT, G. & BEZIER, D., ob. cit. pág. 244/45.

157.- CALAMARI, J.A., HUBATA, R. & ROTH, P.B., Anal. Chem. 15, 71 (1943).

158.- DOBRITSKAYA, Yu. I., Pochvovedenie (3), 91 (1957) Ref. Zhur. Khim., Abstr. Nº 21.176 (1958) del Anal. Abstr. 5, 3931.

159.- JACKSON, M.L., SOIL CHEMICALS ANALYSIS, Constable & Co, Ltd, London, 1958.

160.- ROBINSON, W.O., EDGINGTON, G., ARMINGER, W.H. & BREEN, A.V., Soil Sci. 72, 267 (1951).

----000----