



EL

ORGANO OFICIAL

DE LA

ASOCIACION

ESTUDIANTES DE QUIMICA

Epoca IV

Año XI

Montevideo, Abril de 1939  
(Uruguay)

Nº 1

# Investigación de los metales alcalino y alcalino terreos, sin separación de estos últimos bajo forma de carbonatos

por el Doctor JUAN F. SAREDO

Prof. Agregado de Análisis Cualitativos

Este trabajo fué iniciado con uno que presenté al Congreso de Química de Río Janeiro (1); donde limitaba la investigación a los metales alcalinos térreos, suponiendo hecha la separación al estado de carbonato. Las técnicas clásicas las podemos dividir en dos grandes grupos: los que comienzan separando el bario precipitándolo al estado de cromato (2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7) y los que comienzan separando el calcio basados en la solubilidad de su nitrato en disolventes apropiados (8 - 9 - 10 - 11 - 12 - 13 - 14 - 15).

La técnica más generalizada del primer grupo es: disolver los carbonatos en ácido acético y separar el bario al estado de cromato; si la cantidad de ácido es mucha la precipitación es incompleta; por eso Noyes (2) evapora a sequedad y el residuo lo disuelve en una mezcla de ácido acético y acetato de amonio que regula la acidez. Eliminado el bario, se pueden seguir dos técnicas en la investigación del estroncio; los que emplean la solución saturada de sulfato de calcio y los que precipitan el estroncio en medio amoniacal y alcohólico al estado de cromato. La primera técnica es mala, es una reacción bastante sensible cuando el estroncio está sólo pero fracasa en presencia de cantidades regulares de calcio. Así lo hacen notar R. Fresenius (8), Raguet (19) Baethger (20). Con esta sencilla experiencia se comprueba fácilmente: en un tubo de ensayo se colocan 20 mgrs. de calcio y 2 mgrs. de estroncio y en otro 2 mgrs. de estroncio solo; el volumen debe ser de 2 cc. en los dos tubos; se agrega 4 c.c. de solución saturada de sulfato de calcio y se calienta a ebullición; sólo el segundo tubo se enturbia neta-mente.

La técnica de separación del estroncio, bajo forma de cromato regulando bien las condiciones de precipitación como lo hace Noyes (2), es bastante buena; el autor operando a una dilución de 30 c.c. con exceso de acetato de amonio y amoniaco obtiene reacciones positivas para 1 mgr. de estroncio y negativa para 500 mgrs. de calcio, pero aquí también se hace sentir la interferencia del calcio aunque en menor proporción; así la investigación de 2

mgrs. de estroncio en presencia de 200 mgrs. de calcio pueden pasar inadvertido, pues sólo al cabo de un tiempo alrededor de 1 hora se observa un enturbiamiento nítido.

Comprobado que el calcio ejerce una acción perturbadora en la investigación química del estroncio, podemos entrever la superioridad de las técnicas que tienden a eliminar primeramente el calcio; en estas técnicas se disuelven los carbonatos en ácido nítrico y se evapora a sequedad, luego los nitratos se tratan por disolvente adecuado habiéndose propuesto varios: la mezcla alcohol-éter (9), el alcohol absoluto sólo (14), el ácido nítrico concentrado (11); la mayor dificultad se presenta cuando hay un gran exceso de calcio, el cual tiende a arrastrar vestigios de estroncio; después de estudiar las diversas técnicas me incliné por una técnica mixta a las propuestas por Rawson y Fresenius, es decir que el residuo seco de los nitratos los humedecía con un exceso de ácido nítrico concentrado y luego agregaba rápidamente un exceso de alcohol absoluto; así pude fácilmente efectuar la separación y caracterización de 2 mgrs. de un metal alcalino -térreo en presencia de 200 mgrs. de los otros dos y la técnica completa haciendo uso de la centrifugación demoraba un par de horas.

El problema se complica cuando se estudia la separación de los metales alcalino térreos, precipitándolos al estado de carbonato por intermedio de una solución de carbonato de amonio; en ese aspecto, la técnica clásica tiene deficiencias notorias pues la precipitación es incompleta aun regulando la cantidad de sales amoniacaes a 2 grs. de cloruro de amonio en una solución de 30 c.c. Como lo destaca Greene (12), pueden pasar inadvertida de 2 a 3 mgrs. de estroncio y bario, respectivamente; es de hacer notar que la coprecipitación facilita la investigación de vestigios de metales alcalinos térreos en presencia de grandes cantidades de uno de ellos, exceptuando el magnesio que en cantidades apreciables (250 mgrs.) en las condiciones establecidas no sólo es capaz de precipitar sino que perturba la precipitación de vestigios relativamente apre-

ciables de estroncio y bario, pudiendo pasar inadvertidos 5 y 8 miligramos, respectivamente; esta causa de error del procedimiento clásico no la he visto citar por ningún autor. Como consecuencia de esos defectos fundamentales de la técnica clásica, surge la necesidad de hacer precipitaciones posteriores con sulfato y oxalato de amonio para eliminar los vestigios de metales alcalino térreos que, luego pueden perturbar la investigación de los metales alcalinos.

Entre las modificaciones a la técnica clásica que traté de estudiar, está la de Noyes (2), quien operando sobre soluciones más concentradas y en presencia de grandes excesos de carbonato de amonio y en medio hidro-alcohólico precipita cuantitativamente todos los metales alcalino térreos inclusive el magnesio. Desgraciadamente la precipitación es penosa y la técnica resulta demasiado larga, defectos ya señalados por el autor americano Greene (12).

#### TECNICA DE INVESTIGACION DE LOS METALES ALCALINOS Y ALCALINO-TERREOS SIN EFECTUAR LA SEPARACION CLASICA AL ESTADO DE CARBONATO

Teniendo en cuenta las dificultades y deficiencias de la técnica clásica y que los metales más corrientes que llegan al final de la marcha sistemática, son sólo seis (Ca - Ba - Sr - Mg - Na - K), pero acompañados por lo general con cantidades apreciables de sales amoniacales; para eliminar estas últimas, la técnica de evaporar con exceso de ácido nítrico y calcinación posterior da excelentes resultados, teniendo al mismo tiempo el efecto de llevarnos los elementos al estado de nitratos o de óxidos por la descomposición parcial o total de los mismos; se me ocurrió efectuar la separación directa basándome en el hecho que los nitratos de bario y estroncio son insolubles en ácido nítrico concentrado (D. 1,40), siendo los demás solubles, de modo que el problema queda limitado a investigar el bario y estroncio en el residuo; separando el bario al estado de cromato precipitando con cromato de amonio en medio acético y luego el estroncio haciendo el medio amoniacal y agregando alcohol.

La solución de ácido nítrico, se evapora a sequedad, se disuelve en agua y se precipita el calcio en medio alcohólico con ácido sulfúrico al estado de sulfato de calcio y la solución depurada de metales alcalino térreos, se evapora a sequedad, se calcina y el residuo se disuelve en agua, efectuando la investigación cualitativa en distintas fracciones: el Mg, al estado de fosfato amónico magnesiano; el K, al estado de cobaltinitrito de potasio; y el

Na, al estado de acetato triple de uranilo, magnesio y sodio.

La aplicación de la técnica exige que los metales estén al estado de nitratos; a esta altura de la marcha sistemática casi todos los aniones primitivos han desaparecido; unos se han volatilizado (aniones volátiles), otros pueden quedar precipitados (ácido silícico, fosfórico, arsénico, ctr.); pudiendo pasar el anión sulfato y borato, el primero cambia fundamentalmente el problema, pues la existencia del bario y estroncio pueden considerarse como vestigios sin mayor importancia y la cantidad de calcio es limitada; la marcha se puede abreviar en la forma que luego indicaré; con respecto al anión borato, veremos que no ofrece ninguna dificultad.

#### DETALLES DE LA TECNICA ADOPTADA

Después de una serie de ensayos que sería largo enumerar, he adoptado la siguiente técnica que me permito recomendar; para facilitar el estudio la dividiremos en 8 operaciones. Las 3 primeras están destinadas a obtener los nitratos secos de los metales y las otras 5 son destinadas a la separación y caracterización de los mismos.

1ª Operación. — El filtrado del grupo del sulfuro de amonio (según la sensibilidad que se quiera obtener, se puede operar sobre la mitad o la tercera parte), se acidula con ácido clorhídrico y se concentra a un volumen de unos 15 c.c. Se filtra. (Sobre 1 c.c. se investiga el anión sulfato. Si existe sulfato la investigación se prosigue por una técnica cuyos detalles describiré al final).

2ª Operación. — Se pasa a una cápsula de porcelana y se evapora casi a sequedad; se agregan 6 c.c. de ácido nítrico y se evapora a sequedad; se calcina al principio moderadamente, luego con toda la intensidad de un buen mechero que se desplaza con la mano sobre el fondo de la cápsula, se calienta hasta que cese el desprendimiento de vapores. (Cuando hay mucho magnesio se descompone el nitrato y se desprenden vapores rutilantes; se sigue calcinando hasta que desaparezcan). Los demás nitratos pueden llegar a fundirse, pero no se descomponen en forma ostensible, (especialmente los nitratos de Na - K y Ca).

3ª Operación. — El residuo se trata por 6 c.c. de agua y 6 gotas de ácido nítrico; se calienta ligeramente. Si queda mucho residuo sin disolverse, (caso que se produce en presencia de mucho magnesio, ya denunciado en la operación anterior), se filtra. (En las operaciones minuciosas se lava el residuo y filtro con un poco de agua). Si la disolución es total o queda un pequeño residuo sin disolver, la solución acuosa se evapora a sequedad sobre una tela de amianto; al final, se debe evaporar a temperatura baja evitando la fusión de

los nitratos. Operando en la forma indicada, se elimina el exceso de magnesio que luego tiende a perturbar la marcha.

4ª Operación. — Se deja enfriar. Se agrega de 4 a 8 c.c. de ácido nítrico concentrado cuya densidad debe ser de 1,40. Se agita unos 3 minutos, se abandona en reposo igual tiempo; y se agita nuevamente por espacio de 1 minuto. En esta forma se disuelven totalmente los nitratos de calcio, magnesio y potasio. El nitrato de sodio, si hay mucho, puede quedar una parte sin disolverse que no molesta mayormente en la investigación de bario y estroncio, cuyos nitratos son insolubles. La solución se filtra o se centrifuga. Para lo primero se puede utilizar papel de filtro, pues el ácido nítrico de esa concentración y frío no lo ataca; (en todo caso verificarlo). La centrifugación se puede realizar con una simple centrifuga de mano; los nitratos insolubles se decantan con facilidad aún centrifugando con moderación; las roturas y proyecciones son raras, pero deben cubrirse la cara con una hoja de cartulina que tenga una pequeña abertura, cerrada con mica o cualquier substancia transparente, sirviendo de ventana.

5ª Operación. — Investigación del bario y

estroncio en el residuo insoluble. El residuo se trata con 5 c.c. de agua caliente y luego por 5 c.c. de ácido clorhídrico concentrado; se deja enfriar; si existe mucho bario se deposita en gran parte al estado de cloruro, que se separa por filtración o centrifugación. La solución se pasa a una cápsula y se concentra a un volumen de  $\frac{1}{2}$  a 1 c.c.; si se deposita algún residuo se deja decantar; sobre el líquido se hace un ensayo a la llama. (Si hay estroncio, aun en presencia de cantidades grandes de bario y regulares de sodio, es posible ver la llama rojo carmesí característica de ese elemento. El bario da coloración verde cuando está solo o acompañado por cantidades proporcionalmente pequeños de estroncio o sodio). Se evapora todo a sequedad, calcinando luego en forma moderada. Se deja enfriar. El residuo se toma por 7 c.c. de agua y 2 gotas de ácido acético al 20 %. Se calienta ligeramente y se filtra. Se deja enfriar y se agrega 2 gotas de solución de cromato de amonio al 4,4 %. (Se debe utilizar el cromato de amonio y no el de potasio; la presencia del ión amonio es conveniente para la caracterización posterior del estroncio). Un enturbiamiento prueba la presencia del bario; se agregan 10 gotas más de reactivo; el enturbiamiento debe ser intenso (si es tenue,

# Laboratorios QUIRON

Reparaciones Galíneas y Magistrales  
Especialidades Farmacéuticas

**JOSE J. VALLARINO**  
Sociedad Comercial

**Avda. 8 de Octubre 2720**

U. T. E. { 4 - 64 - 85 - Escrit.  
          { 4 - 65 - 00 - Ventas

**MONTEVIDEO**

**CUADRO PARA LA INVESTIGACION DE LOS METALES ALCALINOS Y ALCALINOS - TERREOS. SIN SEPARAR ESTOS ULTIMOS AL ESTADO DE CARBONATOS**

- 1ª Operación: El filtrado del grupo del S ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub> se acidula con HCl — se concentra a 15 c.c. y se filtra. Sobre 1 c.c. del filtrado investigar sulfato (1).
- 2ª Operación: Evaporar casi a sequedad. Agregar 6 c.c. de  $\text{HNO}_3$  (D. 1.4). Evaporar - Calcinar intensamente hasta que no se desprendan más vapores (blancos o rutilantes).
- 3ª Operación: Al residuo agregar 6 c.c. de agua y 6 gotas de  $\text{HNO}_3$ . Calentar suavemente. (Si queda mucho residuo, filtrar). Evaporar a sequedad.
- 4ª Operación: Tratar el residuo por 4 a 8 c.c. de  $\text{HNO}_3$  (D.1.4). Dejar actuar varios minutos agitando. Filtrar o centrifugar.

**RESIDUO INSOLUBLE** (Nitratos Ba y Sr.).

5ª Op.: Disolver con 5 c.c. de agua. Agregar 5 c.c. de H Cl. Filtrar. Evaporar a sequedad y calcinar ligeramente. Disolver con 7 c.c. de agua y 2 gotas de ácido acético. Filtrar. Agregar 2 gotas de solución de cromato de N H<sub>4</sub>, luego 10 gotas más. Filtrar.

Precipitado: Solución: Alcalinizar con  $\text{NH}_3$ . Agregar 7 c.c. de alcohol.  
Precipitado: Cr O<sub>4</sub> Sr.

Ba ————— Sr. —————

**SOLUCION.** (Nitrato de calcio, magnesio, sodio y potasio).

6ª OPERACION: Evaporar a sequedad. Disolver con 7 c.c. de agua. Agregar: de 20 a 30 gotas de H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> al 1/5 y luego 12 c.c. alcohol.

**PRECIPITADO.**

7ª OP.: Tratar de disolver el precipitado en 30 c.c. de agua. Neutralizar con  $\text{NH}_3$ . Agregar: 3 c.c. de A. acético al 20 % y 1 c.c. de A. oxálico al 2 %.  
Precipitado de Oxalato de Calcio.

Ca. —————

**SOLUCION**

8ª OPERACION: Evaporar a sequedad. Calcinar intensamente. Disolver en 3 ó 4 c.c. de agua. Filtrar. Sobre fracciones de 0,5 c.c. de filtrado se agrega:

10 gotas de solución de cobaltinitrito de Na.	1 c.c. de R. Blanchetiere con exceso de A. Acético.	5 c.c. de agua y 10 gotas reactivo fosfatado.
Precipitado amarillo de cobaltinitrito de K.	Precipitado cristalino de Acetato de UO <sub>2</sub> Mg. y Na.	Precipitado cristalino de fosfato de N H <sub>4</sub> y Mg.

Na. —————

K. —————

Mg. —————

(1) En el caso que exista sulfato, al resto del filtrado se le agrega 20 c.c. de alcohol a 96° y si se forma precipitado, investigar el calcio de acuerdo a la 7ª operación; al nuevo filtrado se agrega 20 c.c. más de alcohol. Se filtra. La solución se trata de acuerdo a la 8ª operación.

debe considerarse vestigios sin importancia); si el precipitado es abundante, agregar unas gotas más de reactivo. Se deja en reposo unos instantes y se filtra. El color del filtrado debe indicar que existe cromato en exceso; luego se agrega amoníaco hasta que el cambio de coloración (del naranja al amarillo verdoso) indique alcalinidad; se termina segregando un exceso de 2 gotas de amoníaco (el medio debe ser netamente alcalino). Se agregan 7 c.c. de alcohol a 96° lentamente por las paredes, de modo que forme una capa superpuesta que se deja unos 15 segundos. Se agita. Un enturbiamiento apreciable prueba la presencia del estroncio. Aunque las sales amoníacales impiden la precipitación del cromato de calcio, cuando existe mucho puede originar débil enturbiamiento; entonces, conviene efectuar la verificación por la coloración a la llama; ya sea como se indicó más arriba, ya sea dejando depositar el precipitado de cromato de estroncio, disolviéndolo en ácido clorhídrico diluido y haciendo el ensayo a la llama. También puede verificarse en igual forma la presencia del bario, operando sobre el precipitado del cromato en medio acético.

6ª Operación. — La solución nítrica se pasa a una cápsula y se evapora a sequedad. Se toma con 7 c.c. de agua, se calienta ligeramente y se pasa a un pequeño matraz. Se agregan de 20 a 30 gotas de ácido sulfúrico al  $\frac{1}{2}$  (4 volúmenes de agua y 1 volumen de ácido concentrado). Se enfría la mezcla; si existe mucho calcio se produce un precipitado abundante y entonces se agregan 2 o 3 c.c. más de agua. A la mezcla se agregan unos 11 c.c. a 15 c.c. de alcohol a 96° (a razón de 1  $\frac{1}{2}$  c.c. por 1 c.c. de la solución acuosa). Se agita intensamente y se deja unos minutos en reposo. Se filtra. El precipitado puede estar formado por sulfato de calcio, pero en presencia de mucho potasio también precipita parcialmente; al filtrado pasan el K, Na y Mg. en cantidad apreciable para el análisis cualitativo.

7ª Operación. — El precipitado que quedó en el filtro se trata por 15 c.c. de agua que se pasa dos veces, recogiendo en un pequeño matraz; luego se trata en igual forma por otros 15 c.c. de agua y se mezclan las soluciones. Si en la operación 6ª se presume que hay mucho calcio (la solución ha precipitado antes de agregar alcohol), entonces para caracterizar el calcio basta tomar un poco de precipitado y disolverlo directamente en 30 c.c. de agua. La solución se neutraliza con amoníaco, luego se acidifica con ácido acético al 20 %, asegurando la acidez con un exceso de 3 c.c. (el exceso es conveniente, para dar especificidad al ensayo); luego se agrega 1 c.c. de solución de ácido oxálico al 2 %. Se agita; un enturbiamiento apreciable antes de los 2 minutos prueba la presencia del calcio. Un enturbiamiento

débil después de ese tiempo debe considerarse vestigios sin importancia.

8ª Operación | — Investigación del K - Na y Mg. La solución proveniente de la precipitación del sulfato de calcio se pasa a una cápsula y se evapora sequedad; luego se calcina fuertemente hasta que cese todo desprendimiento de vapores. Se deja enfriar y el residuo se trata por 3 o 4 c.c. de agua calentando ligeramente para facilitar la disolución. Se filtra. Las reacciones se realizan sobre c.c. 0,5 de filtrado.

Investigación del K. — A 0,5 de filtrado se agregan 10 gotas de solución de cobaltinitrito de sodio. Fórmula de Koninch (Obra citada. Tomo IV. Pág. 458). Se agita. Si a los 5 minutos se obtiene un precipitado amarillo prueba la presencia del potasio.

Investigación del Na. — A 0,5 de filtrado se agrega 1 c.c. de R. de Blanchetière acético. (Fórmula transcrita por Deniges. Obra citada. Tomo I. Pág. 80. A 40 c.c. de reactivo se agregan 10 c.c. de ácido acético concentrado, se agita y se filtra a las 48 horas).

El reactivo así preparado es de sensibilidad moderada y más específico frente al potasio. Se agita 30 segundos y se deja en reposo 10 minutos; un depósito cristalino prueba la presencia de sodio. Si es muy tenue se agita otros 30 segundos; a los 10 minutos el depósito cristalino debe ser perfectamente apreciable.

Investigación del Mg. — 0,5 de filtrado se diluyen con 5 c.c. de agua y se agregan 10 gotas de reactivo fosfotado (fosfato de amonio 5 gr., cloruro de amonio 1 gr., amoníaco al 20 %, 5 c.c. agua 100 c.c.).

Se agita intensamente unos segundos. A los 5 minutos un precipitado cristalino de fosfato amónico magnesiano prueba la presencia de magnesio. Un tenue enturbiamiento debe ser considerado reacción negativa.

La técnica como ha sido descripta, es aplicable con fines pedagógicos y para los trabajos de mediana precisión; se puede acusar con toda nitidez la presencia de 3 mgrs. de cualquier elemento en presencia de 200 mgrs. de otro cualquiera del grupo; operando con cuidados moderados y con cierta destreza, se invierte un tiempo menor a 3 horas para realizar las 8 operaciones; haciendo todas las separaciones por centrifugación y disolviendo los residuos en menos agua por ejemplo: los nitratos insolubles en 5 c.c., el sulfato de calcio en 15 c.c. en vez de 30 c.c. y el residuo final de los metales alcalinos en sólo 2,5 c.c., es posible hacer las operaciones en menos tiempo, y la sensibilidad llevarse a 1 y medio milígramo en presencia de 200 mgrs. de exceso de cualquier otro.

Creo que con la base de la técnica esbozada, es fácil desarrollar una excelente técnica de análisis micro-químico cualitativo para estos seis metales.

La marcha en presencia al anión borato es perfectamente aplicable; el residuo de la calcinación (Operación 2ª) tiende a dejar un residuo insoluble de metaboratos, pero que se disuelven fácilmente por el tratamiento indicado en la Operación 3ª. Además, al tratar en la Operación 4ª con ácido nítrico concentrado, queda un residuo insoluble de ácido bórico que no perturba la investigación química del estroncio y bario.

La presencia del anión sulfato acusable en la 1ª Operación, si ya no se hizo antes en la marcha sistemática, origina modificaciones en la técnica, acortándola visiblemente, pues la investigación del estroncio y bario pueden descartarse, es decir los mismos metales cuyos nitratos son insolubles, de modo que se puede pasar directamente de la Operación 1ª a la Operación 6ª en la siguiente forma: el filtrado de la 1ª operación que ocupa unos 15 c.c. se le agrega 1 c.c. de ácido sulfúrico al quinto y luego 20 c.c. de alcohol a 96º; se agita y se observa por espacio de 3 minutos si la solución permanece límpida puede descartarse la presencia del calcio; si la solución se entubia o precipita es necesario caracterizar el calcio, pues puede ser debido a grandes excesos de otros sulfatos (1 gr. de  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$  10

$\text{H}_2\text{O}$  y 1 gr. de  $\text{SO}_4 \text{Mg}$ . 7  $\text{H}_2\text{O}$  no precipitan a esa concentración, pero 1 gramo de  $\text{SO}_4 \text{K}_2$  anhidro precipita intensamente). El calcio se caracteriza de acuerdo con la técnica 7ª; es decir filtrando la solución, disolviendo el precipitado con agua y precipitándolo bajo forma de oxalato en medio acético, si la reacción es nega-

tiva y hay verdadero interés en caracterizar vestigios de calcio debe tenerse presente que en presencia de mucho potasio (caso de 1 gr. de  $\text{SO}$  y  $\text{K}_2$ ) éste impide la precipitación en medio acético; entonces se alcaliniza la solución con amoníaco; el precipitado se disuelve en ácido clorhídrico, se evapora y luego se calcina ligeramente; se disuelve en 10 c.c. de agua acidulada con ácido sulfúrico, se calienta y se filtra lavando 2 veces con 10 c.c. de agua, se neutraliza con amoníaco y luego se acidificar con un exceso de 3 c.c. de ácido acético al 20 %, se agrega 1 c.c. de solución de ácido oxálico al 1 %; en presencia del calcio se obtiene un precipitado apreciable.

El filtrado correspondiente a la separación del sulfato de calcio antes de someterlo a la operación 8ª, conviene agregarle 20 c.c. más de alcohol a 96º, agitar y filtrar después de 5 minutos de reposo; en esta forma se precipitan los excesos de sulfatos y los últimos vestigios de calcio. Este filtrado se trata de acuerdo a la operación 8ª para investigar el magnesio, el potasio y sodio.

En general, si no interesa la investigación de vestigios de calcio, al filtrado de la 1ª operación se le agrega 1 c.c. de ácido sulfúrico al quinto y luego 40 c.c. de alcohol a 96º (aproximadamente 2 c.c. de alcohol por cada 1 c.c. de solución), se agita y se filtra después de 5 minutos. El filtrado se trata directamente de acuerdo a la operación 8ª.

Como se ve, la presencia del anión sulfato simplifica la investigación de los cationes indicados.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.—Act. 3er. Cong. Quím. Río de Janeiro 1937, Tomo IV, Pág. 458
- 2.—Noyes, Qualt. Chem. Anal. N. Y. 1937 " 113
- 3.—Denigés - P. de Chim. Anal. 1930, Tomo I " 80 y 123
- 4.—Curtman An. Quim. Cualt. Edición Esp. 1935 " 358
- 5.—Viliers Tab. An. Qualt. 1924 " 131
- 6.—Caron y Raquet - Bullt. Soc. Chem. de Franc. 1906 " 1061
- 7.—I. M. Kolthoff Chem. Abst. 1930 " 3381
- 8.—R. Fresenius T. de An. Chim. Qualt. Edic. Franc. 1891 " 122
- 9.—R. Fresenius T. de An. Chim. Qualt. 1905 " 157
- 10.—R. Fresenius T. de An. Chim. Qualt. 1922 " 147
- 11.—S. I. Rawson J. Soc. Chem. Ind 1897 " 113
- 12.—Ch. Greene. Ind. And Eng. Chem. (Anl. Edt.), 1936 " 347
- 13.—Treadwell T. de Chim. Anl. Edic. Esp. Tomo I, 1936 " 520
- 14.—Konick T. Chim. Anl. Min. Edic. Franc. Tomo II, 1911 " 234/42
- 15.—Carnot T. d'An. de Sub. Min. 1898 " 273
- 16.—Baubigny Bull. Soc. Chim. Franc. Tomo I, 1907 " 1061
- 17.—Dumesnil An. Chem. Phys. Tomo XX, 1920 " 121
- 18.—Robin C. R. Tomo 137, 1903 " 258
- 19.—D. Raquet An. de Chem. An. 1926 " 3
- 20.—M. Boettger An. de Chim. An. 1926 " 280
- 21.—E. Galey. Ind. and Eng. Chem. (An. Edit.) Vol. VI, 1936 " 347
- 22.—Willard y Goodspeed. Ind. And Eng. Chem. (An. Edit.) Vol. VI, 1936 " 414
- 23.—Indices de Chem. Abst. desde 1918 hasta 1938.