

El Cálculo en los métodos corrientes de Análisis Químico Cuantitativo

Por el Dr. JUAN F. SAREDO

Director del Instituto de Química, y Profesor de Análisis Químico Aplicado en la Fac. de Q. y Farmacia. — Montevideo.

Resumen: Se hace un estudio general sobre cálculo analítico con la expresión $C = f(M)$, que concreta la finalidad del análisis cuantitativo.

C , representa cantidad o concentración de la sustancia a dosificar.

M , representa el valor numérico de la medida de una propiedad física, química o biológica en función de la cual es posible calcular C .

Se establece que M debe reunir dos condiciones: una intrínseca, por ser una medida, justifica todas las operaciones que conducen a establecer un valor numérico correcto; y otra de orden analítico, que debe servir para calcular C , lo cual justifica todas las operaciones y artificios que conducen a tener un valor de M que corresponde invariablemente a determinado valor de C .

Se dividen los métodos analíticos en racionales y empíricos, según sea posible o no, establecer una ecuación de cálculo sobre la base de leyes físicas o químicas.

Se destaca que la fórmula de cálculo $C = k M$ que es la ecuación más simple que define la expresión $C = f(M)$; es una fórmula bastante general de cálculo para los métodos más corrientes: gravimétrico, hidrovolumétrico, gasovolumétrico, polarimétrico y absorciométrico. Se hace una rá-

pida revisión de estos métodos y de los métodos empíricos.

Este trabajo tiene por base una disertación que ofrecí en la Facultad de Q. y Farmacia con motivo de la inauguración del curso para post-graduados, realizado en julio de 1949. Traté de enfocar en conjunto el estudio del cálculo en los métodos corrientes de análisis cuantitativo, con el fin de establecer relaciones que faciliten el ordenamiento y la retención de las fórmulas de cálculo en los métodos racionales; destacando por otra parte la forma de cálculo de los métodos empíricos como forma general y amplia de cualquier cálculo de análisis cuantitativo.

El análisis cuantitativo tiene por finalidad determinar la cantidad o concentración de uno o varios constituyentes en un compuesto o mezcla. Para cumplir esa finalidad, el analista aplica métodos o procedimientos que lo conducen a medir una propiedad física, química o biológica, en función de la cual puede luego calcular la cantidad o concentración de la sustancia a dosificar.

Si llamamos: C , a la cantidad o concentración del constituyente o sustancia a dosificar; y M , a la magnitud medida; teniendo en cuenta que la finalidad de todo procedimiento analítico cuantitativo es poder calcular C en función de M , podemos resumirla en esta expresión:

$$C = f(M) \quad (1)$$

Vamos a hacer algunas aclaraciones complementarias:

C puede representar indistintamente, según el procedimiento de análisis, cantidad o concentración de un constituyente a dosificar; en cualquier forma que se exprese, siempre queda definido el problema.

M tiene por finalidad permitir calcular C; para cumplir dicha finalidad, deben llenarse dos condiciones: una intrínseca, exigida por su propia calidad: ser una medida; otra, por su finalidad en el análisis cuantitativo: permitir calcular C. Teniendo en cuenta esas condiciones quedan en general justificadas todas las etapas de un procedimiento analítico.

M por su propia calidad: ser una medida, exige que su determinación se ajuste a condiciones específicas obligando al analista a realizar un conjunto de operaciones con los debidos cuidados en condiciones propias de cada medida (pesar, medir volúmenes, densidades, acciones fisiológicas, etc.) para obtener un valor numérico de M lo más exacto posible. La condición de que M permita calcular C se cumple cuando una determinada medida M corresponde invariablemente a una cantidad C.

Frente a un problema, el analista debe conocer todos los factores que pueden afectar a M en forma independiente de C para luego aplicar los procedimientos analíticos o los artificios necesarios para ir eliminando, anulando o compensando todos los factores de modo que pueda determinar y ajustar el valor de M para que siempre, en las condiciones establecidas, un valor numérico de M corresponda invariablemente a una cantidad o concentración C del constituyente a dosificar.

Para mayor aclaración, voy a dar dos ejemplos: Supongamos que queremos determinar alcohol por densimetría en un medio muy complejo donde hay muchos factores capaces de modificar la densidad; si se conoce la naturaleza de las otras sustancias volátiles, es factible establecer condiciones para destilar una mezcla hidroalcohólica pura en la cual una vez precisada

la temperatura, factor que también modifica la densidad, es posible establecer las equivalencias entre la densidad y la concentración alcohólica de la solución; si el medio fuera poco complejo, de composición relativamente constante, podría mediante el empleo de tablas especiales o factores de corrección, hacer la determinación directa.

Algo semejante pasa en una dosificación de sodio en una mezcla; de las alternativas posibles vamos a pesarlo al estado de sulfato de sodio. Puedo eliminar todos los elementos capaces de dejar un residuo fijo por calcinación después de tratar con ácido sulfúrico, pesando luego el sulfato de sodio puro; podría no separar ninguno o solo separar algunos de los elementos capaces de dejar residuos fijos, y del peso total, deducir el peso del sulfato de sodio restando la cantidad que corresponde a los restantes elementos determinados previamente; y por último, eliminar todos los elementos menos uno; podría ser el más difícil de separar, en el caso corriente el potasio, pesar la mezcla de sulfatos habiendo pesado previamente la mezcla de cloruros, y luego mediante el artificio del análisis indirecto, planteando las ecuaciones correspondientes, es fácil deducir la cantidad de sodio.

Es evidente en los dos ejemplos que el analista ha buscado y establecido las condiciones para que la magnitud medida permita calcular la substancia a dosificar.

Queda ahora por establecer cómo es posible determinar o calcular C en función de M. Tomando como base la expresión (I), $C = f(M)$, podemos establecer en términos generales lo siguiente:

Si los valores C y M varían de acuerdo a alguna ley química o física, puede ser posible de acuerdo con la misma, establecer ecuaciones racionales que servirían de base para el cálculo analítico; si los valores C y M varían irregularmente, no siendo posible deducir una ecuación racional es necesario emplear fórmulas empíricas o mejor emplear tablas o gráficos donde se

establece para cada valor de M , el valor correspondiente de C .

Desde ese punto de vista, podemos dividir los métodos analíticos en dos grandes grupos: racionales y empíricos.

Serán racionales, los métodos que se ajustan al primer caso, o sea cuando se puede aplicar una fórmula racional de cálculo; como sucede en general con los métodos: gravimétrico, hidrovolumétrico, gasovolumétrico, polarimétrico y absorciométrico.

Consideramos métodos empíricos, a los métodos en los cuales la variación de C y M no se ajusta a leyes que permitan deducir ecuaciones racionales de cálculo; son métodos típicamente empíricos: el método densimétrico, refractométrico, viscosimétrico, cronométrico, etc.

La división de los métodos analíticos en racionales y empíricos se hace a los efectos de un estudio general y debe dárseles un valor relativo y elástico; considerar los métodos gravimétrico, hidrovolumétrico, gasovolumétrico, polarimétrico y absorciométrico, como racionales puede justificarse porque en los tratados de química analítica y pedagógicamente, el cálculo analítico se desarrolla sobre la base de un cálculo químico estequiométrico fundamentado en una reacción química como sucede con los métodos gravimétricos, hidrovolumétrico y gasovolumétrico, o en leyes físicas como sucede con los métodos polarimétricos y absorciométrico; además, las técnicas analíticas se desarrollan para colocarse en los límites en los cuales la reacción química o la ley física se cumplen estableciendo condiciones experimentales necesarias, ya sea para obtener un precipitado de composición definida, que se cumpla determinada reacción, límites de concentraciones, temperaturas, etc.

Pero la necesidad de un procedimiento de análisis no puede quedar limitada por la aplicación de una fórmula racional para el cálculo y como veremos luego, hay casos

dentro de los métodos racionales, donde aunque se sigue aplicando la fórmula racional deben corregirse empleando factores empíricos más o menos limitados; ya en vía de transición, se puede ir más lejos y existen procedimientos analíticos que corresponden genéricamente a esos métodos, en los cuales la fórmula racional es absolutamente inapelable, debiendo ser estudiados como métodos típicamente empíricos.

El cálculo analítico en los métodos racionales.

La ecuación matemática más simple, que define la expresión $C = f(M)$, es:

$$C = k M \quad (1)$$

Un punto especial de mi exposición consistirá en poner en evidencia que esa ecuación (1) tan simple, sirve como fórmula general, salvo raras excepciones, para el cálculo numérico de los métodos racionales corrientes, es decir: para el análisis gravimétrico, hidrovolumétrico, gasovolumétrico, polarimétrico y absorciométrico.

Para hacer un cálculo con la fórmula (1) bastará multiplicar la magnitud M (un peso un volumen de solución, un volumen de gas, una desviación polarimétrica, una extinción) por una constante "k"; para obtener C ; que representa cantidad de constituyente en una toma de ensayo o concentración del constituyente en la solución a dosificar.

Para precisar el valor de la constante "k" en la ecuación (1) hacemos $M = 1$ y tenemos:

$$\text{Para } M = 1 \quad k = C$$

Entonces podemos definir k , como el valor de una unidad de la magnitud medida (1 gr. de precipitado, 1 ml. de solución valorada, 1 grado polarimétrico, etc.) en función del constituyente a dosificar.

Voy a realizar un repaso de los métodos corrientes de análisis para mejor precisar los conceptos y definir el límite de aplicación de la ecuación: $C = k M$ (1).

I. — METODO GRAVIMETRICO

La magnitud medida es un peso "p" de precipitado; o una diferencia de pesos, en un método por diferencia.

Si en la fórmula (1) sustituimos M por "p" tenemos:

$$C = k p \quad (2).$$

(2) es la fórmula general del método gravimétrico, donde C represente cantidad de constituyente en la toma de ensayo en que se determinó "p".

$$k = \frac{C}{p} \quad (3) \quad \text{para } p = 1 \quad k = C_1$$

"k" es el conocido factor de análisis, que definimos como la cantidad de constituyente a dosificar, que corresponde a un gramo de substancia pesada.

Generalmente el valor de k se deduce por un simple cálculo estequiométrico en función de la relación del constituyente a determinar con el compuesto pesado.

Cualquier compuesto de azufre, orgánico o inorgánico, se puede dosificar llevándolo al estado de sulfato y previa precipitación, pesarlo al estado de SO_4Ba . Teniendo en cuenta que cada molécula de SO_4Ba contiene un átomo de azufre, podemos deducir estos factores:

$$\text{Determinación de S; } k = \frac{S}{\text{SO}_4\text{Ba}}$$

$$\text{Determinación de } \text{As}_2\text{S}_3; k = \frac{\text{As}_2\text{S}_3}{3 \text{SO}_4\text{Ba}}$$

Conviene recordar que para facilitar el cálculo del análisis gravimétrico, los libros y las tablas (B. 1) traen calculados los factores de análisis más corrientes. Es lógico que el factor valdrá mientras se cumpla la relación estequiométrica tomada para el cálculo; cuando un precipitado no tiene una composición molecularmente definida, pero su composición se mantiene constante dentro de límites amplios, es posible —determinando el peso de precipitado (p) para una cantidad conocida (C) de constituyente y aplicando la expresión (3)— calcular

un factor empírico válido para determinado límite.

Si la composición del precipitado varía mucho, la determinación gravimétrica es posible pero entonces debe ser considerado como un procedimiento netamente empírico cuyo estudio haremos más adelante.

Observación general: Cuando C expresa cantidad de constituyente en determinada forma de ensayo, como sucede en este caso, en la hidrovolumétrica y otros que puedan presentarse; si se quiere expresar el resultado en porcentaje (riqueza por 100 gr.) o en un volumen determinado (100 ml.; 1 lt.) lógicamente deberá hacerse el cálculo complementario; si C representa concentración, de hecho indica una cantidad de constituyente en un determinado volumen; cuando se refiere a 1 ml. se puede considerar como el valor de la solución.

II. — METODO HIDROVOLUMETRICO

Vamos a considerar la hidrovolumetría corriente (hidrovolumetría directa). Siendo la magnitud medida un volumen de solución valorada, en la fórmula general (1) sustituimos M por V, y tenemos:

$$C = k V \quad (4)$$

C = cantidad de constituyente en la toma de ensayo que se empleó en la dosificación.

V = volumen de solución valorada en mililitros (ml).

$$k = \frac{C}{V} \quad \text{para } V = 1 \quad k = c, \quad \text{o sea}$$

cantidad de constituyente a dosificar que corresponde a 1 ml. de solución valorada; a esa cantidad la llamamos en análisis hidrovolumétrico: valor de la solución en el constituyente a dosificar; o generalmente: valor empírico de la solución.

Sustituyendo a "k" por "c" en (4) tenemos la fórmula general de la hidrovolumetría directa

$$C = c.V. (5)$$

Es posible simplificar y agilizar todo el

cálculo hidrovolumétrico operando con soluciones normales.

Si llamamos "N", el volumen de una solución normal; y "n" al valor de una solución normal expresado en el constituyente a dosificar; la expresión (5) se transforma:

$$C = n N \quad (6)$$

El valor "n" se deduce conociendo el peso normal (P.N.) del constituyente a dosificar:

$$n = \frac{\text{P.N.}}{1000}$$

y la única dificultad frente a cualquier problema es saber definir el P.N. de un constituyente en función de la reacción química de la dosificación.

Si llamamos "F" al factor que transforma un volumen de solución "V" a solución normal podemos expresar:

$$F \cdot V = N \quad (7)$$

Ese factor es llamado corrientemente: factor de normalidad; sustituyendo en la expresión (6) tenemos:

$$C = n \cdot F \cdot V \quad (8)$$

Igualando las expresiones (5 y 8) para una misma cantidad "C"; tenemos:

$$C = c V = n F V \quad \text{de donde:}$$

$$c = n F \quad (9) \quad \text{también:} \quad F = \frac{c}{n} \quad (9 \text{ bis})$$

Recordamos que "c" es el valor de la solución expresada en una determinada sustancia, llamada generalmente: valor empírico; y "n", es el valor normal expresado en esa misma sustancia.

Siendo tan fácil deducir "F" y teniendo en cuenta que su conocimiento agiliza el cálculo de transformación de valores (9) debe recomendarse deducirlo siempre y anotararlo en la etiqueta de todas las soluciones valoradas.

Teniendo presente ese conjunto de expresiones (5-6-8-9 y 9 bis) es posible resolver fácilmente cualquier problema de transformación de valores y los cálculos de la hidrovolumetría directa.

Debo destacar que "F" representa estrictamente un factor de normalidad; de

modo, que si se opera con soluciones de normalidad fraccionada (0.1 N; 0.2 N; 0.5 N; etc.) y se quiere emplear las expresiones anteriores; las fracciones 0,1; 0,2; 0,5; etc., deben considerarse factores de normalidad (F). Así una solución 0,1N con un factor de transformación 1.048 el valor F será igual a:

$$0,1 \times 1.048 = 0.1048$$

Si se quiere emplear factores de normalidad fraccionada F. 0,1N; F. 0,2N; F. 0,5N; etc., es necesario emplear en las expresiones 8-9 y 9 bis; en lugar del valor "n", los valores fraccionados correspondientes: 0,1n; 0,2n; 0,5n; etc.

Las fórmulas hidrovolumétricas (5-6-8) pueden aplicarse a cualquier determinación de hidrovolumetría directa en las que la magnitud medida es la solución valorada, sea cualquiera el método empleado para la determinación del punto de equivalencia (final de reacción) ya sea indicadores externos o internos (B2) indicadores coloreados, de adsorción, fluorescentes, eléctricamente (conductométrico - potenciométrico (B3) amperométrico) etc., lo mismo sucede con todas las variantes de la hidrovolumetría que cumplen la condición donde la magnitud medida es una solución valorada tal como sucede en las técnicas por diferencia o retorno y doble retorno; en estos casos, la única dificultad es definir el valor de V o N que indica siempre solución consumida por el constituyente o dosificar en una determinada toma de ensayo. En el método por retorno o diferencia el valor de V o N sale por una simple diferencia entre un volumen total (en exceso) de una solución valorada, menos el volumen de la solución valorada empleada para determinar el exceso. Uniformando los cálculos con soluciones normales y llamando:

V₁) Volumen de solución valorada de factor de normalidad F_i empleada en exceso.

V₂) Volumen de solución valorada de fac-

tor de normalidad F_2 empleada para valorar el exceso.

$$\text{Tenemos que } N = V_2 F_2 - V_1 F_1 \quad (10)$$

En el caso del doble retorno, después de emplear en exceso una solución reaccionante, se agrega un exceso de otra solución y luego se retorna generalmente con la propia solución reaccionante. Con el fin de precisar la fórmula de cálculo voy a dar un ejemplo:

Tenemos un reductor a dosificar (materia orgánica en un agua).

A una toma de ensayo determinada agregamos un exceso V_1 de solución valorada de $MnO_4 K$ de F_1 (factor de normalidad) hacemos reaccionar; luego agregamos un exceso de solución reductora valorada (sol Fe^{+++}) sea V_2 el volumen de la solución intermediaria y F_2 su factor de normalidad; finalmente se retorna con la misma solución de $MnO_4 K(F_1)$ empleando v_1 mililitros.

Lógicamente: si al total de $MnO_4 K$ empleado $(V_1 + v_1)F_1$, le resto, el reductor adicionado $(V_2 F_2)$; la diferencia, dará el permanganato consumido por el reductor a dosificar: y la fórmula será:

$$(V_1 + v_1) F_1 - V_2 F_2 = N \quad (11)$$

En todas las variantes técnicas de la hidrovolumetría que hemos estudiado se aplican las fórmulas generales (5, 6, 8) la única dificultad ha sido precisar el volumen de la solución valorada consumida por la toma de ensayo del constituyente a dosificar. Se justifica la aplicación de fórmulas generales, pues todas las variantes tienen como característica que la determinación se realiza empleando una toma de ensayo fija y la magnitud medida es siempre un volumen de solución valorada; pero modificándose esa característica como sucede en la hidrovolumetría inversa, donde la magnitud medida es un volumen de solución a dosificar, esas fórmulas de cálculos son inaplicables.

El cálculo en la hidrovolumetría Inversa. la hidrovolumetría inversa, contrariamente al caso anterior, consiste en operar con un

volumen definido (fijo) de solución valorada y luego determinar el punto de equivalencia dejando caer de una bureta la solución a dosificar; por lo tanto la magnitud medida es un volumen de solución a dosificar. Llamando "T" al volumen fijo de solución valorada de valor "t" en el constituyente a dosificar y V al volumen empleado de la solución a dosificar, cuyo valor es desconocido "X".

En el punto de equivalencia podemos formular:

$$T \cdot t = V \cdot X \quad (13)$$

despejando X tenemos:

$$X = \frac{T \cdot t}{V} \quad (14)$$

conviene tener presente que X representa cantidad de constituyente en un mililitro; de modo que, si se quiere expresar la riqueza por 100 ml, o por lt. deberá multiplicarse por 100 o por 1000.

Teniendo en cuenta que "T" y "t" son cantidades determinadas, para una misma técnica, su producto es constante. Haciendo: $T \cdot t = K$

La fórmula (14) se simplifica:

$$X = \frac{K}{V} \quad (15)$$

Es decir: que el cálculo de la hidrovolumetría inversa es un caso de excepción de la fórmula general (1).

Hidrovolumetría con factores empíricos.

En la hidrovolumetría como en gravimetría se trata en general de evitar el empleo de factores empíricos prefiriéndose ajustar las condiciones de experiencias para que se cumpla la reacción química que permita calcular k, c, n; pero existen casos que no es posible y al no cumplirse la reacción, es necesario emplear constantes empíricas o factores de corrección como por ejemplo en la dosificación cianimétrica del Hg y Cu (B4).

III. — METODO GASOVOLUMETRICO

Las fórmulas de cálculo son muy seme-

jantes a la del Análisis Hidrovolumétrico Directo.

Siendo la magnitud medida un volumen de gas que llamaremos V (expresado en centímetros cúbicos); si en la fórmula general sustituimos M por V tenemos:

$$C = K V. \quad (16)$$

C = cantidad de constituyente en la toma de ensayo.

V = volumen de gas (en c.c.) desprendido por la toma de ensayo.

$$K = \frac{C}{V} \quad (17) \quad \text{Para } V = 1 \text{ c.c. } K = c$$

$K = c$ representa: el valor expresado en constituyente a dosificar, de 1 c.c. de gas medido en las condiciones experimentales de V .

Cuando K se refiere a 1 c.c. de gas en condiciones normales lo llamaremos: n .

El valor n se puede hallar estequiométricamente teniendo en cuenta el volumen de gas desprendido por molécula gramo (mol.) del constituyente. Así una mol. de CO_3Ca desprende una mol. de CO_2 que ocupa en condiciones normales 22.400 c.c. Según (17) tenemos:

$$n = \frac{\text{P.M.}(\text{CO}_3\text{Ca})}{22.400}$$

Es lógico que si K está expresado en n , debe igualmente expresarse V en condiciones normales (o sea: 0 grado de temperatura y 760 m.m. de presión) que representamos por V_n y la fórmula (16) se transforma:

$$C = n \cdot V_n \quad (18)$$

Como V en la práctica es medido en otras condiciones es necesario reducirlo a condiciones normales aplicando la conocida fórmula de reducción:

$$V_n (\text{a } 0^\circ \text{ y } 760 \text{ m.m.}) = V \frac{H}{(1 + \alpha t) \cdot 760}$$

$$\text{haciendo } \frac{H}{(1 + \alpha t) \cdot 760} = F_R \text{ tenemos:}$$

$$V_n = V \cdot F_R \quad (19)$$

El factor F_R que llamamos factor de reducción, queda definido una vez fijada la temperatura (t) y la presión (H); el cálculo se ve simplificado por existir tablas (B.11) de doble entrada, donde se encuentran calculados los valores F_R y sus logaritmos para distintas presiones y temperaturas.

Teniendo presente que $V_n = V \cdot F_R$ (19) podemos sustituir en (18) y tenemos:

$$C = n \cdot V \cdot F_R \quad (20)$$

Fórmula corriente para gasovolumetría, semejante a la hidrovolumetría (8) con factores de transformación a normales pero de distinto significado.

La fórmula (16) es aplicable directamente en análisis gasovolumétrico comparativo, pues el valor de K es deducido empíricamente en las condiciones de V . Como se sabe, el método comparativo consiste en hacer reaccionar en las mismas condiciones, casi al mismo tiempo, por un lado la operación problema, y por otro lado, una determinada cantidad de constituyente (C_1). Lógicamente si la cantidad C_1 desprende un volumen V_1 de gas, aplicando la fórmula (17) tenemos:

$$K = \frac{C_1}{V_1}$$

En este caso K , se determinó en las condiciones de V y la fórmula (16) es perfectamente aplicable. Conviene recordar que el método comparativo tiene positivas ventajas. 1.º — El valor K deducido comparativamente es un valor más real que n que puede ser erróneo, porque la ecuación estequiométrica no considera posibles reacciones incompletas o secundarias; (B.5); 2.º Evita la reducción del volumen a condiciones normales.

IV. — METODO POLARIMETRICO Y SACARIMETRICO

El cálculo de este método está basado en

la conocida fórmula (21) deducida de las leyes de Biot.

$$D = \frac{[\alpha]_D \cdot l \cdot p}{V} \quad (21)$$

En análisis cuantitativo interesa el valor "p"

$$p = D \frac{V}{[\alpha]_D \cdot l} \quad (22)$$

p = indica cantidad de constituyente contenido en el volumen V.

D = desviación en grados polarimétricos (de círculo).

$[\alpha]_D$ = poder rotatorio específico para la raya (D) en grados polarimétricos.

l = Longitud del tubo de observación (en decímetros).

El factor $\frac{V}{[\alpha]_D \cdot l}$ puede transformarse en constante, especificando los valores de V y l; haciendo: V = 100 ml. y l = 2 dm;

tenemos: $\frac{V}{[\alpha]_D \cdot l} = \frac{100}{[\alpha]_D \cdot 2}$ de donde:

$$K = \frac{50}{[\alpha]_D} \quad (23)$$

La expresión (22) se transforma:

$$p = K \cdot D \quad (24) \text{ de donde } K = \frac{P}{D} \quad (24 \text{ bis})$$

La expresión (24) es idéntica a la simple (1).

p = constituyente a dosificar contenido en 100 ml. de solución.

K; de acuerdo a la expresión (24 bis) representa: el valor de 1.º polarimétrico, en constituyente a dosificar en 100 ml. de solución, cuando D es observado en tubo de 2 dm. de longitud.

Teniendo en cuenta que el método sacarimétrico es una variedad de la polarimetría, que se diferencia en detalles técnicos en los aparatos que han sido adaptados a la determinación de azúcares y empleando escalas empíricas graduadas generalmente "en sacarosa"; de ahí, la denominación de sacarímetros y grados sacarimétricos.

La fórmula general (24) se puede transformar:

$$p = K_1 \cdot D_1 \quad (25) \text{ de donde: } K_1 = \frac{P}{D_1} \quad (25 \text{ bis})$$

p = tiene el mismo significado.

D_1 = desviación en grados sacarimétricos.

K_1 = es el valor de 1.º. sacarimétrico en azúcar a dosificar disuelto en 100 ml. y observando D_1 en tubo de 2 dm.

$$\text{Según (23); } K_1 = \frac{50}{[\alpha]_D \cdot n}$$

n = representa en este caso, el factor de transformación de grados polarimétricos a sacarimétricos.

Como se ve: los valores K y K_1 se calculan fácilmente en función del poder rotatorio específico, pero como en muchos casos varía con la temperatura y concentración, en los cálculos exactos, deben tenerse en cuenta los valores corregidos para las condiciones de experiencia.

En muchas obras técnicas corrientes: (B.6) además de fórmulas correctivas de $[\alpha]_D$; traen calculados valores de K y K_1 .

Para más detalles sobre este método analítico véase (B.7).

V. — METODO ABSORCIOMETRICO

Voy a emplear el nombre de método absorciométrico, para involucrar todas las técnicas de análisis cuantitativo basadas en la propiedad que tienen muchas sustancias (generalmente disueltas o dispersas en un medio inactivo o conveniente) de absorber determinadas radiaciones. Las radiaciones más empleadas son las luminosas, luego las ultravioletas, infrarrojas y rayos X.

Las diferencias de las técnicas son debidas a las propiedades especiales de cada tipo de radiación; así para la absorciometría en el ultravioleta será necesario una fuente luminosa rica en ese tipo de radiaciones, el sistema óptico y cubetas donde se colocan las muestras a estudiar deberán ser de cuarzo u otro material no absorben-

te y por último el equipo de comparación o medida será a base de células fotosensibles para esas radiaciones o pantallas fluorescentes.

Por detalles amplios de equipos y técnicas véase (B 8-9-10).

La razón fundamental que justifica el estudio en conjunto de todas las técnicas basada en la absorción de las diversas radiaciones en un solo método, es que las leyes de Lambert y Beer que rigen la absorción son de amplia aplicación lo que permite emplear para el estudio en general del método absorciométrico una ecuación única.

La expresión de las leyes de Lambert-Beer más empleada en análisis es:

$$E = K_1 \cdot l \cdot C \quad (26)$$

Además $E = \log \frac{I_0}{I_t}$ (27); $T = \frac{I_t}{I_0}$ (28);

$$E = \log \frac{1}{T} \quad (29).$$

E = llamada extinción; a veces densidad óptica y representada por la letra "D"; actualmente se recomienda sustituida por la "A" llamada absorbencia; de donde $E=D=A$.

I_0 = Intensidad de la radiación incidente

I_t = Intensidad de la radiación transmitida o emergente

l = longitud que recorre la radiación en el medio absorbente; (espesor interno de las cubetas)

C = concentración del constituyente en el medio observado. (generalmente en solución)

Para expresar la absorción se han empleado otros valores: T (28) es llamado transmisión o transmitancia, empleándose también un valor: $T \times 100 = \% T$. Teniendo en cuenta que los valores en T y $\% T$ guardan relación logarítmica con la concentración (C), en el cálculo analítico conviene emplear el valor E o sus iguales (D, A).

Como dato ampliatorio debo agregar que de acuerdo a normas recomendadas por instituciones Norteamericanas (B 11), la notación actual debe ser modificada.

En lugar de E ; emplear A (absorbencia) K_1 (coeficiente de extinción); emplear "a" absorcividad, coeficiente de absorbencia l (espesor); sustituirlo por la letra "b"

La ecuación $E = K_1 \cdot l \cdot c$ (26) pasaría a ser: $A = a \cdot b \cdot c$ (30)

Además (B 11) se recomienda el empleo de valores relativos llamados absorbencia (símbolo "As") y transmitancia de la muestra (símbolo "Ts").

Aunque es recomendable el ajuste de las nomenclaturas, desgraciadamente en la práctica, por olvido, por no ser aceptada o no comprendida, el hecho real es que el número de símbolos tienden a aumentar pues a los ya impuestos se agrega el nuevo; creo que en este caso sería conveniente mantener un solo símbolo para expresar el valor numérico de la absorción diferencial tal cual se realiza por las técnicas más corrientes. En general se opera: poniendo primeramente frente al haz luminoso una cubeta con agua (o solución en blanco, sin el reactivo colorante) ajustando el dispositivo de medida a una posición determinada (por ejemplo $E = 0$; $T\% = 100$); luego se coloca en el haz, la cubeta que contiene la muestra a medir, un ajuste posterior, ya sea accionando un diafragma, ya sea por la desviación de una aguja galvanométrica, graduados por el fabricante, da la medida de la absorción generalmente en valores E o $\% T$; es lógico, que en la práctica esos valores, que de acuerdo con la técnica son relativos a una prueba en blanco, son luego empleados directamente para el cálculo numérico o trazar gráficas. El estudio sistemático del método absorciométrico se complica no sólo porque puede incluir técnicas muy variadas y elásticas, sino porque puede encararse desde distintos puntos de vista.

Una división fundamental es de acuerdo

con la naturaleza de la radiación empleada: infrarroja-luminosa-ultravioleta-rayos X; con diferencias netas, no sólo por la técnica y los equipos, sino que el alcance científico y práctico exige para el dominio del problema una especialización bastante definida.

Teniendo en cuenta que la absorciometría más empleada es a base de radiaciones luminosas, región visible del espectro aproximadamente de 400 a 700 $m\mu$, en adelante voy a referirme particularmente a esta clase.

Una división corriente de la absorciometría está basada en el grado de selectividad del haz luminoso empleado; entre un haz de radiación pura o sea de una sola longitud de onda, hasta el empleo de luz blanca pueden haber muchísimos matices; en la práctica se destacan tres: espectrofotometría, filtrofotometría o espectrofotometría simplificada y colorimetría. La espectrofotometría debe reservarse a la técnica con aparatos que fraccionan el espectro producido por un prisma o red dando haces muy selectivos; estos aparatos, espectrofotómetros, dada la gran selectividad del haz luminoso permiten hacer medidas de absorción muy específicas, por lo general son de construcción compleja y muy costosos. El nombre de filtro-fotometría debe reservarse cuando se emplean equipos que seleccionan el haz luminoso mediante un filtro coloreado, generalmente de vidrio; el grado de selección está dado por la capacidad de absorción del juego de vidrios; estos equipos permiten hacer una absorciometría bastante buena dentro de las exigencias del análisis técnico corriente, ayudando su difusión el hecho de ser de costo moderado. El nombre de colorimetría quedaría reservado cuando se emplea luz blanca.

Dada la naturaleza de la presente exposición, es sobre la base de la magnitud medida, que voy a dividir el método absorciométrico en dos clases: 1.º) — Método

Absorciométrico Directo, cuando la magnitud medida es una medida de absorción E , T , $T\%$, que luego sirve de base para el cálculo. 2.º) — Método Absorciométrico Indirecto, cuando la magnitud medida que sirve de base para el cálculo es otra magnitud (espesor, volumen, etc.)

1.º — Método absorciométrico directo: he descrito ya en la página (13), la técnica corriente del método. Obtenida una medida de absorción E , T o $T\%$ (muchos aparatos están graduados en dos escalas de valores relacionados, E y $T\%$). Para el cálculo conviene tomar valores E , pues el empleo de valores T o $T\%$ que guardan una relación logarítmica con " C ", traen la consiguiente complicación tanto para el cálculo numérico, como para la representación gráfica.

Despejando C en la ecuación (26) tenemos:

$$C = E \frac{1}{K_1 l} \quad (31)$$

Siendo K_1 una constante y operando a determinado espesor, " l "; podemos hacer: $\frac{1}{K_1 l} = K_2$. Simplificando la ecuación (31) tenemos:

$$C = K_2 E \quad (32) \quad K_2 = \frac{C}{E} \quad (33)$$

Como se ve llegamos a una ecuación simplificada (32) semejante a (1). El valor de K_2 , se deduce experimentalmente haciendo una determinación de E operando con una solución del constituyente a dosificar de concentración conocida (C); aplicando luego la fórmula (33).

En la práctica corriente del método absorciométrico directo, se le da preferencia al cálculo gráfico, trazado con valores E/C . Si la expresión (32) se cumple, el gráfico es una línea recta; pero muchas

veces, hay desviaciones por no cumplirse la ley de Beer, y la línea de la representación gráfica de valores E/C es una curva.

2.º — Método absorciométrico indirecto. Comprende las técnicas en las cuales la magnitud medida no es una absorción, empleándose una medida indirecta de la absorción. Queda incluida en este grupo toda la colorimetría visual, pues no teniendo nuestra vista capacidad para medir con mediana precisión diferencias de intensidades luminosas, la colorimetría visual solo es posible igualando colores (matiz e intensidad).

La igualación se hace comparando la solución problema con una solución tipo; observadas a igualdad de iluminación (I_0) y llegando a igualdad de intensidad transmitida (I_1). Aplicando la ecuación (26) a las dos soluciones, siendo l y C el espesor y concentración de la solución tipo; y l_1 y C_1 el espesor y concentración del problema, tenemos:

$$E = K_1 l C \quad E_1 = K_1 l_1 C_1$$

Igualadas las coloraciones ($E=E_1$) y siendo K_1 un mismo coeficiente de absorción, tenemos:

$$l C = l_1 C_1 \quad (34)$$

Antes de proseguir voy a destacar: que a los métodos de igualación colorimétrica, se pueden aplicar con las ventajas conocidas, haciendo la igualación con un equipo fotométrico en lugar de hacerlo visual.

Las técnicas corrientes de igualación tienen dos formas clásicas de aplicación: (B 12).

I. — Igualación a espesor constante.

II. — Igualación a espesor variable.

I. — Técnicas de igualación a espesor constante

Si las dos soluciones son observadas bajo un mismo espesor, o sea $l = l_1$, según la

ecuación (34) resulta que $C = C_1$.

Vamos a considerar las tres técnicas clásicas:

Escalas colorimétricas, valoración colorimétrica e igualación por dilución.

Voy a hacer un estudio resumido para destacar la magnitud medida base del cálculo analítico.

Escala Colorimétrica: la solución problema se define comparándola con una escala de valores de concentraciones conocidas y el valor del elemento de la escala que coincide con el problema, determina la concentración del mismo; de modo que, la magnitud medida es directamente "C".

La dificultad de esta técnica, que es de aplicación general, está en obtener tipos estables; pero en la práctica corriente tiende a emplearse como tipos de comparación, no sólo en esta técnica sino en todas las técnicas colorimétricas que son necesarios tipos de comparación, soluciones con colorantes estables, vidrios y aún papeles coloreados, lógicamente que estos tipos sustitutos han sido calibrados con soluciones tipos de sustancias a determinar; en esta forma es posible desarrollar técnicas simples para dosificaciones de mediana precisión que se han divulgado mucho.

Valoración colorimétrica: técnicamente es una dosificación hidrovolumétrica cuyo final de reacción lo da el color de la solución problema:

Se opera colocando un volumen determinado (toma de ensayo) de solución problema en un tubo o probeta; en otra probeta de igual diámetro se pone un volumen igual de agua o prueba en blanco (solución con todos los reactivos menos la sustancia que dará la coloración): luego se deja caer de una bureta solución valorada (c) del constituyente a dosificar, hasta igualar la coloración de la solución problema que se ha diluido con agua para compensar la dilución de la prueba en blanco. Si llamamos "V", el volumen de solución valorada; "c" su valor en constituyente a dosificar; y C,

la cantidad de constituyente en la toma de ensayo; la dosificación ha sido hidrovolumetría directa y la fórmula de cálculo será igual a (5); semejante a (1) $C = c V$ (35).

En este caso la magnitud medida es un volumen de solución valorada.

Esta técnica colorimétrica además de su sencillez es una de las que ofrece más amplias y generales aplicaciones; aún en los casos más difíciles como en la dosificación colorimétrica de los cianuros al estado de tiocianato férrico, donde es difícil tener escalas de buena conservación, donde la influencia de otras sustancias como también el exceso de reactivo influyen en la coloración, siendo además inaplicable la ley de Beer. Como en esta técnica es posible compensar todos esos factores, pues basta en la prueba en blanco agregar las cantidades convenientes de correctores; y luego, como se opera a igualdad de concentración de reactivo y de constituyente a dosificar es posible obtener excelentes resultados como lo he puesto en evidencia en un trabajo que he publicado (B 13-14) sobre dicho tema.

Igualación por Dilución. Consiste en igualar la coloración de la solución problema y una solución tipo, adicionando agua a la más concentrada hasta igualar la coloración de la más diluída. Puede tener dos alternativas según la solución problema o la tipo sean las más concentradas; prácticamente a mi juicio, conviene operar teniendo en el laboratorio una solución tipo concentrada que frente a un problema se diluye para que quede más diluída; sea "t" el valor de la solución tipo a emplear que se pone en un tubo o probeta; en otro tubo o probeta de igual diámetro se pone la solución problema; sea V, su volumen inicial y x su valor; luego se agrega agua hasta igualar la coloración (y la concentración de la tipo); sea "v" el volumen de agua. La cantidad de constituyente a dosificar no varió en el problema: al principio era: $V \cdot x$; después de diluído: $(V + v) \cdot t$. Por lo

cual tenemos: $V \cdot x = (V + v) \cdot t$ de donde

$$x = \frac{(V + v) t}{V} \quad (36)$$

La magnitud medida fué un volumen de agua. La fórmula se puede simplificar pues el producto $V \cdot x$, es cantidad de constituyente o sea "C" y puedo formular:

$$C = (V + v) t \quad (37)$$

y haciendo $(V + v) = M$ y $t = K$ llegamos a la fórmula básica (1) $C = K M$.

II) **Igualación a espesor variable.** Consiste esta conocida técnica en comparar una solución tipo y la problema observándolas a espesor variable; obtenida la igualación, se aplica la fórmula (34) y tenemos:

$$C_1 = \frac{l c}{l_1} \quad (38)$$

Siendo: C y l concentración y espesor de la solución tipo; C_1 l_1 concentración y espesor de la solución problema.

La fórmula (38) se puede simplificar trabajando con una solución tipo definida y a determinado espesor: entonces podemos hacer: $l c = K$ y tenemos:

$$C_1 = \frac{K}{l_1} \quad (39)$$

La magnitud medida es un espesor.

Como puede verse encontramos un segundo caso de desviación de la fórmula básica (1) y la fórmula (39) es igual a la fórmula de la hidrovolumetría inversa (15); en aquel caso, se empleaba un volumen fijo de solución valorada; en este caso, empleamos una solución tipo (valorada) a determinado espesor.

Las fórmulas (38) y (39) se han derivado de la expresión (26) de las leyes de Lambert y Beer; de modo que si la reacción colorimétrica se desvía, resultan inaplicables; más adelante veremos que la dosificación es igualmente factible, como método empírico (Pág. 18).

MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS EMPIRICOS

De acuerdo a lo expuesto al principio no

es posible delimitar bajo las expresiones racionales y empíricas a los métodos analíticos; los métodos racionales quedarían limitados por la posibilidad de emplear una ecuación racional; pero no todos los procedimientos analíticos que corresponden genéricamente a esos métodos se adaptan a la ecuación racional y entonces diríamos que son procedimientos empíricos por su forma de cálculo.

Hay todavía que hacer otro subgrupo entre los métodos empíricos; serían los métodos o procedimientos analíticos que en condiciones ideales, técnicamente muy limitadas y difícil de precisar, se podrían aplicar una ecuación racional, de cálculo; en este caso, podríamos citar como ejemplo la turbimetría y la nefelometría.

Luego tendríamos el grupo de los métodos típicamente empíricos donde deben incluirse todos los métodos físicos en los cuales no pudiendo precisarse leyes capaces de llevarnos a una fórmula racional de cálculo, deberá emplearse para el mismo: ya sea fórmulas empíricas, ya sea hacer tablas o trazar gráficos donde se establecen las equivalencias entre una medida y una concentración de constituyente; por lo general, se excluyen las fórmulas empíricas por ser muy difícil de precisar o resultar complejas, limitadas o poco precisas; dándose preferencia en el cálculo corriente de los métodos y procedimientos empíricos a las tablas o gráficas.

Entre los métodos físicos típicamente empíricos merecen destacarse entre otros (B 15) el densimétrico y el refractométrico; métodos muchas veces olvidados por el analista, pero de amplias y generales aplicaciones como lo prueban el sinnúmero de tablas confeccionadas (B 11) y el empleo corriente en los laboratorios técnicos; pues permiten resolver prácticamente problemas complejos con una determinación sencilla como son la densidad y el índice de refracción.

La inclusión de la turbimetría y la ne-

felometría y otros métodos menos corrientes como la espectroscopia de emisión (B 16-17), y la mayoría de los métodos físicos modernos (B 18) entre los métodos empíricos, se justifica por razones técnicas, pues sólo ajustándose a condiciones bien determinadas se pueden obtener resultados analíticos aceptables.

Como se sabe la turbimetría y la nefelometría tienen por objeto deducir la cantidad de constituyente por formación de una suspensión coloidal producida generalmente por una reacción de precipitación; en la turbimetría se toma como base la disminución de intensidad de un haz luminoso incidente (I_0) al atravesar la suspensión; pudiendo estudiarse como método absorciométrico, pues en condiciones ideales son aplicables las fórmulas derivadas de las leyes de Lambert y Beer. En la nefelometría se toma como base la intensidad luminosa del haz reflejado (I_R) por las partículas en suspensión (efecto Tyndall).

La técnica más corriente para ambos métodos es obtener una igualación luminosa comparando la solución problema en igualdad de iluminación con una solución tipo del constituyente a determinar preparada en forma idéntica, siendo la dificultad básica de estos métodos, obtener suspensiones perfectamente reproducibles.

La técnica de igualación más empleada es la igualación a espesor variable pero como la expresión (38) resulta por lo general prácticamente inaplicable es necesario operar en la forma especial para esos casos, que describiré más adelante.

En el método empírico debemos incluir, todos los procedimientos analíticos, que por la magnitud medida corresponden genéricamente a los métodos estudiados en general como métodos racionales, pero que no siendo aplicable una ecuación más o menos racional, su forma de cálculo es a base de tablas o gráficos.

Teniendo en cuenta la expresión $C = f(M)$: podemos establecer en términos gene-

rales que puede efectuarse una dosificación gravimétrica, hidrovolumétrica o cualquier otro de los métodos racionales sin que se cumpla una reacción química determinada o las leyes físicas correspondientes. Para hacer una dosificación, la condición fundamental es establecer condiciones experimentales bien definidas para que determinada medida, peso de un precipitado, volumen de solución, desviación polarimétrica, espesor de una solución, etc., corresponda, invariablemente en esas condiciones, a determinada cantidad de constituyente, pudiendo así construirse tablas o gráficas.

Haciendo una revisión general de procedimientos analíticos encontraría muchos casos, pero a título de ejemplo voy a citar dos corrientes.

La dosificación clásica de azúcares por el método de Fehling no se ajusta a una ecuación química definida y es bastante variable con la concentración, sin embargo, han surgido procedimientos bastante buenos; una de las modificaciones más exactas consiste en operar con determinada solución de Fehling, con cantidades limitadas del azúcar a dosificar y en determinadas condiciones experimentales; el óxido cuproso obtenido, ya pesado al estado de cobre (B 19) ya determinado hidrovolumétricamente, permite establecer tablas de equivalencias (B 20) donde en función del cobre precipitado se establece la cantidad de azúcar.

Otro caso interesante es la posibilidad de hacer dosificaciones por igualación colorimétrica a espesor variable cuando no se cumple la expresión (38). En general no se cumple en la nefelometría y turbimetría, pero también en muchas reacciones que conducen a dar compuestos coloreados que luego se tratan de determinar por dicha técnica; un ejemplo concreto, es la dosificación de impurezas en las bebidas alcohólicas destiladas (aldehído, furfurolo, alcoholes) (B 21-22). La técnica es completamente simple: se coloca determinada solución

tipo a determinado espesor fijo en el colorímetro, luego se establecen los espesores que corresponden para la igualación de distintas concentraciones del constituyente a dosificar y con los valores obtenidos se hacen tablas o gráficas; si al efectuar dicha operación se tiene cuidado de utilizar una determinada vasija y reservando un lado del colorímetro para la solución tipo; empleando la otra vasija y lado del colorímetro para las soluciones de calibración y luego las soluciones problemas, es posible anular los errores en las medidas de espesor muy comunes en estos aparatos.

LAS TABLAS Y GRAFICAS COMO FORMA GENERAL DEL CALCULO ANALITICO

Como hemos visto las tablas y gráficas deben considerarse la forma corriente del cálculo analítico de los métodos y procedimientos empíricos; pero, por razones prácticas se ha generalizado en los laboratorios técnicos como forma general de cálculo; pues el cálculo numérico aun el más sencillo, $C = K M$ admite una posibilidad de error y el empleo de tablas y gráficos no solo tiende a evitarlos sino que además agilitan la ordenación de los resultados cuando se deben hacer numerosos análisis.

Si se dispone de una fórmula ya sea racional o empírica que une la magnitud medida con la cantidad o concentración de constituyente, la confección de una tabla o gráfico puede resultar una tarea cómoda de escritorio; pero si no se dispone de esa fórmula, como es el caso corriente en los métodos y procedimientos empíricos, obliga a una tarea ardua de laboratorio para determinar experimentalmente la cantidad de constituyente que corresponde para cada medida; el número de determinaciones dependerá del grado de precisión y la irregularidad de la variación.

El último caso, solo se produce cuando se va a estudiar un procedimiento nuevo o desconocido; pues frente a una aplicación

conocida, la tarea del químico se reduce en saber localizar la tabla que necesita; ya sea en las tablas generales de uso corriente (B 1) ya sea en las obras técnicas especializadas (B 23-24-25) o cualquier otra publicación relacionada con la posible aplicación.

Teniendo en cuenta las ventajas y facilidades que reportan en el trabajo de un laboratorio, se llaman en general: tablas, o gráficos de trabajo; a las tablas o gráficos donde se establecen las equivalencias o relaciones numéricas entre la magnitud medida y la cantidad o concentración del constituyente a dosificar.

B I B L I O G R A F I A

Señalada con la letra: B.

1) — Se citan las tablas relativamente generales de que dispone la Biblioteca de la Facultad de Química y Farmacia.

I — Küster Thiel — Tablas Logarítmicas Para usos de químicos, etc.

II — Handbook of Chemistry and Physics — Chemical Rubber Pub. Co.

III — Handbook of Chemistry (Lange's).

VI — International Critical Tables. National Research Council U.S. (8 Vol.)

V — Landolt Bornstein (Roth-Scheel) Physikalisch Chemisch, Tabellen (8 V.)

2) — I. M. Kolthoff. — E. B. Sandell. — Text of Quantitative Inorg. An. N. Y. 1943. 432-434.

3) — M. M. R. de Menafrá. — An. de Asoc. de Química y Farm. Montevideo, 1937 (1-2) 27

4) — G. Denigés. L. Chelle. A. Labat — P. de Chimie analytique. París, 1930. T. I. 834-844.

- 5) — F. P. y W. Treadwell. — T. de Química Analítica. 3a. Edic. Española 1933, T. II-745.
- 6) — G. V. Villavecchia. — T. Chimica An. Aplicata. Milano, 1937, T. II, 148.
- 7) — L. P. Romero. — "Ph" Montevideo, 1949 — (2) - 5.
- 8) — R. H. Müller. — And. Ed. (Ind. Eng. Chem.) 1941 (10) 684.
- 9) — Varios. — Analytical Chemistry. 1949 (1) Número especial.
- 10) — M. I. Ardao. "Ph" Montevideo, 1943 (3 y 4).
- 11) — M. G. Mellon. — Analytical Chemistry 1949 (1) 4 y E. J. Rosenbaum — misma Pág. 17.
- 12) — L. L. de Koninck. — T. de Chimic. An. Minerale. 1910 (Lieja) T. 1.º 420.
- 13) — J. F. Saredo. — "Ph" Montevideo. 1936 (2) 26.
- 14) — J. F. Saredo. — Contribución Uruguay. 3er. Cong. Sud. Am. de Química (pág. 102).
- 15) — I. M. Kolthoff. — Ya citado. — Pág. 680.
- 16) — Brode-Chemical Spectroscopy — N. Y. 2a. Ed. 1943 — 127.
- 17) — Scott's-Standard. Meth. of Chem. An. 5a. Ed. Tomo II — 2609.
- 18) — G. Patterson y M. G. Mellon. — J. of Chem. Educ. 1949 (9) 468.
- 19) — Wiley — Princip. and Pract. Agricultural Analysis. — 2a. Ed. 1941 - T. III — 202.
- 20) — G. Denigés — Ya citado. T. I-692.
- 21) — M. A. Kling. — Met. Actuelles d'expertises Matieres Alimentation, París 1922 T. IV — 436.
- 22) — A.N.C.P. — Folletos de Leyes, decretos, etc. 1944 — Montevideo, 153.
- 23) — A.O.A.C. — Meth. of Analysis de Assoc. Off. Agricultural Chem. 6a. Ed. 1945 — 811.
- 24) — A.S.T.M. — Am. Soc. Test. Mat. (Standard Methodes) Varios tomos.
- 25) — Allen's Commercial Organic. Analysis. 5a. Ed. (de 10 tomos).