

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA DE LA FACULTAD
DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE GRANADA
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIONES QUIMICAS DEL C. S. I. C.
GRANADA

SINTESIS Y PROPIEDADES DE LA QUINALIZARIN
COMPLEXONA. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA
DE Y(III) Y Ni(II)

por

F. CAPITÁN, A. GUIRAÚM y M. SÁNCHEZ

RESUMEN

Se describe la síntesis, identificación y reaccionabilidad cualitativa frente a iones inorgánicos, de la Quinalizarin complexona. Este compuesto origina con Y(III) y Ni(II), reacciones coloreadas que se han usado para la determinación espectrofotométrica de ambos iones, determinándose asimismo en cada caso, la estequiometría y las constantes de estabilidad de los complejos formados.

SUMMARY

The synthesis, identification and reactivity against inorganic ions of Quinalizarin complexan, are described. This compound originated a coloured reactions with Y(III) and Ni(II), which has been used for the spectrophotometric determination of Y(III) and Ni(II).

Te stoichiometry and stability constant of complexes have been determined.

RESUMEE

On décrit la synthèse, identification et reaccionabilité qualitative avec des ions inorganiques de la Quinalizarin complexone. Ce compound produit avec Y(III) et Ni(II) reactions colorées qui nous avons utilisé pour la détermination spectrophotometric les deux ions.

Aussi nous avons déterminé la repport moleculaire et la constant d'stabilité les deux complexes.

Desde 1958, año en que Belcher, Leonard y West (1), obtienen por primera vez una serie de compuestos por introducción del grupo iminodiacético ($-N-(CH_2COOH)_2$) en diferentes derivados hidroxiantraquinónicos, mediante una condensación de tipo Mannich, han sido varias las antraquinon complexonas obtenidas con fines analíticos: Alizarin complexona (1), Quinizarin complexona (2), Antrapurpurin complexona (3), etc.

En este trabajo, tras obtener la Quinalizarin complexona (ácido 1, 2, 5, 8 tetrahidroxiantraquinona 3 metilamino NN diacético), se estudia su reaccionabilidad frente a iones inorgánicos, así como su utilización como indicador ácido-base y se aplica a la determinación espectrofotométrica de Y(III) y Ni(II).

PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION

Disoluciones y aparatos empleados

Disolución de Quinalizarin complexona 10^{-3} M, preparada a partir del reactivo obtenido por nosotros, por pesada de la cantidad precisa, disolviéndola en agua con la cantidad estequiométrica de NaOH para formar la sal disódica.

Disolución de Y(III) $6,43 \cdot 10^{-2}$ M preparada a partir de $(NO_3)_3 Y \cdot 6H_2O$ Merck R. A. y contrastada volumétricamente con EDTA (4).

Disolución de Ni(II) (2,9071 g/l) preparada a partir de $(NO_3)_2 Ni \cdot 6H_2O$ Merck R. A. Su exacta concentración se determinó gravimétricamente mediante Dimetilglioxima, según el método clásico (5).

Disoluciones reguladoras, preparadas a partir de ácido acético, acetato sódico, cloruro amónico e hidróxido amónico Merck R. A. comprobando en todos los casos su pH por medio del pHmetro.

Espectrofotómetro Beckman DU provisto de fotomultiplicador.

Espectrofotómetro Beckman DBGT provisto de registrador pH-metro modelo Radiometer.

Síntesis del reactivo

Se realizó mediante una condensación de tipo Mannich, utilizando como reactivos, Quinalizarina disuelta en NaOH, Formaldehído y ácido Iminodiacético.

La mezcla se calentó durante 3 horas a una temperatura de 75° C. Pasado este tiempo, se enfrió a 45° C y por adición de ClH 5N, precipitó un producto de color rojo, que una vez filtrado, se lavó con una mezcla de Eter:Etanol 1:1 purificándose mediante extracción con agua tamponada a pH = 5 y posterior precipitación con ClH 5N.

El análisis elemental

Encontrado C 54,58 % N 3,33 % H 3,75 %

Calculado para $C_{19}H_{15}NO_{10}$ C 54,68 % N 3,35 % H 3,62 %

La Quinalizarin complexona es débilmente soluble en agua, aumentando su solubilidad en medio alcalino.

En su espectro infrarrojo (pastilla de BrK) —que se obtuvo por medio de un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 337 Infra-cord— por correlación de frecuencias, se asignaron las bandas (cm^{-1}) correspondientes a:

C = O aromático. Vibraciones del esqueleto en el plano: 1575.

Banda de combinación característica del OH del grupo ácido: 3450.

CH- Tensión simétrica: 2850.

COOH Tensión C = O de ácido: 1730.

-CH₂-: 2962, 2853.

C-H aromático, flexión en el plano: 1000.

Posteriormente se registró su espectro de Resonancia Magnética Nuclear, empleando como disolvente D₂O y NaOH y como referencia interna DSS.

De los resultados obtenidos (Gráfica núm. 1) podemos deducir los siguientes datos:

Aparece una señal a 7,2 ppm, equivalente a 1 H.

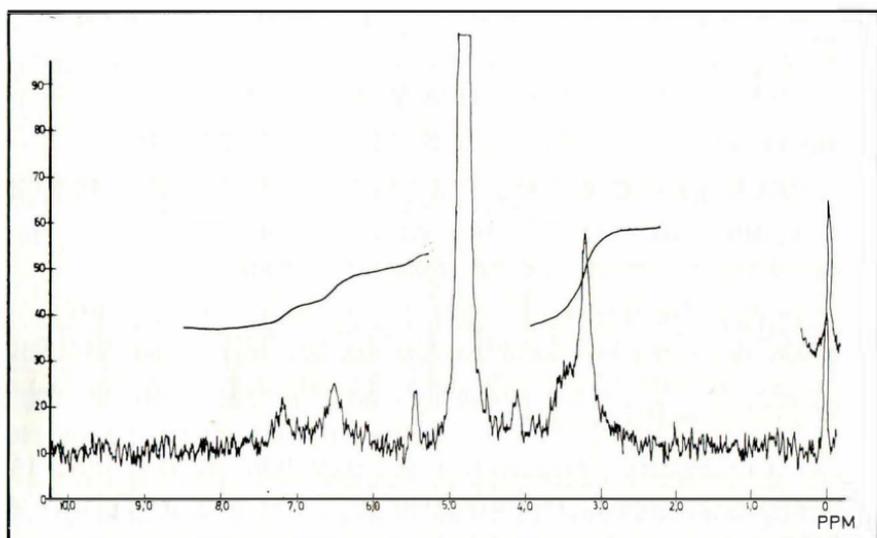
A 6,5 ppm aparece otra señal que equivale a 2 H.

En la región comprendida entre 3,2 y 3,6 ppm aparecen dos señales poco resueltas, que son asignables a los grupos metileno.

El espectro de absorción en el visible (Gráfica núms. 2 y 3), realizado en dos zonas de pH nos muestra:

A pH menor de 4,52 el espectro presenta un solo máximo de absorción a una longitud de onda de 455-460 nm.

Entre pH 4,52 y 7,29, se produce un efecto batocrómico, desplazándose el máximo hacia longitudes de onda más largas, desde 455-460 nm hasta 530-540 nm.



Gráfica nº 1. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de la Quinalizarin complexona

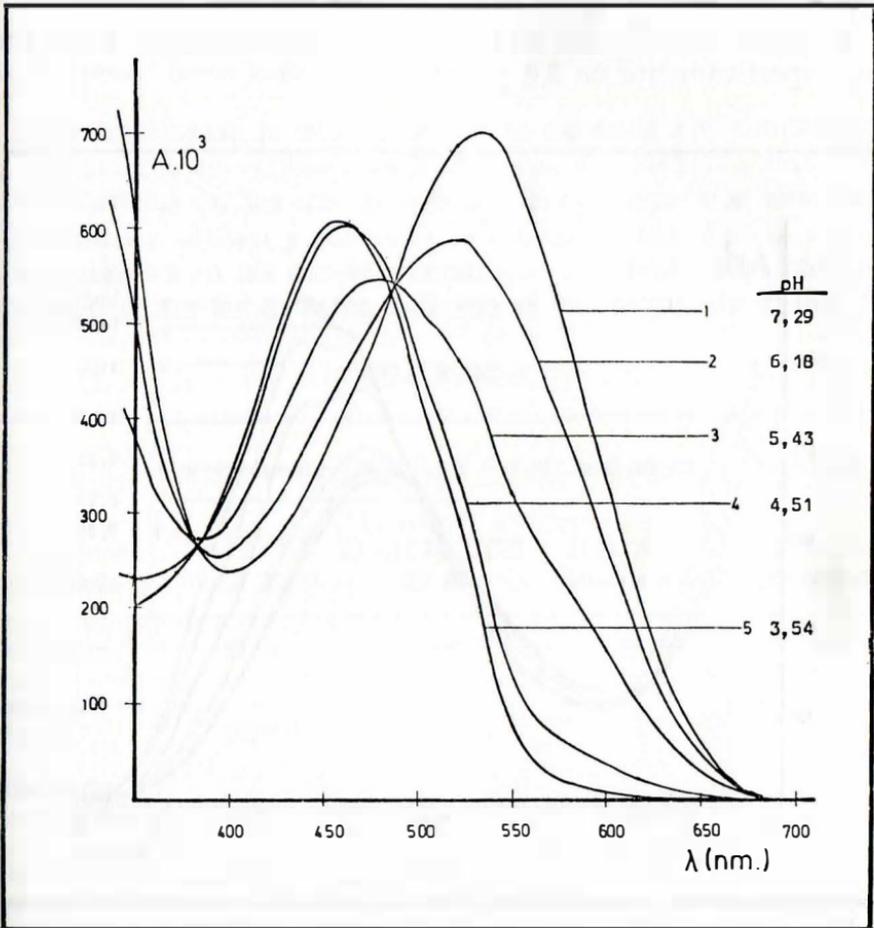
Entre pH 7,29 y 9,22 sólo aparece un máximo de absorción a una longitud de onda de 530-540 nm.

A pH 11,20 aparece otro máximo a 570-580 nm.

En todo el intervalo de pH estudiado, sólo aparece un mínimo de longitud de onda prácticamente invariable (395-405 nm).

Se observa la presencia de dos puntos isobésticos a la longitud de onda de 380-385 nm y 485-490 nm respectivamente, que implicarían la existencia del equilibrio entre las siguientes formas observadas:

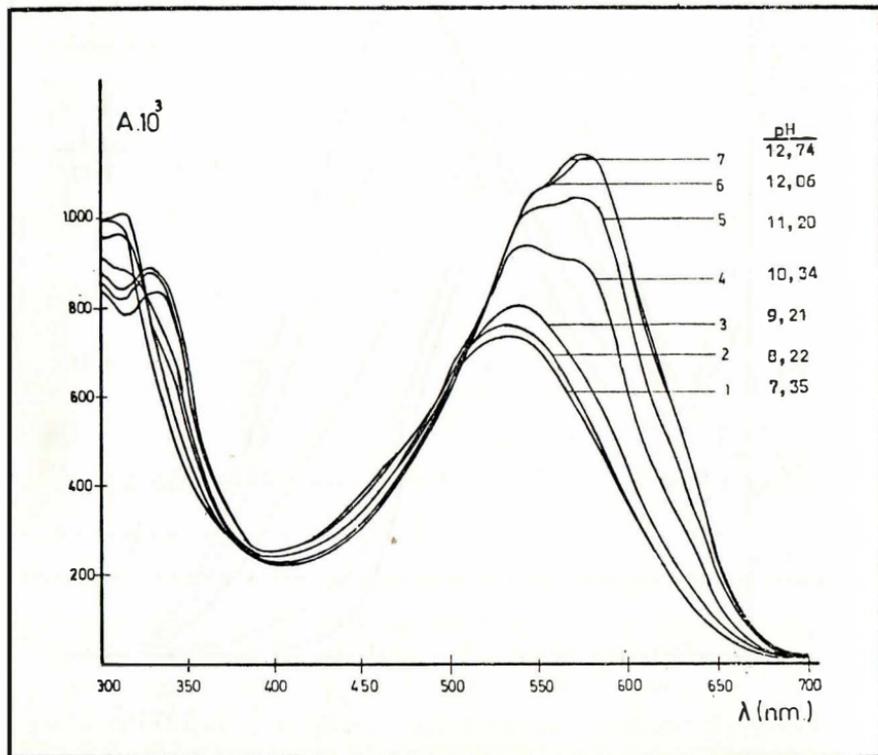
- Una forma amarilla con una roja.
- La forma roja con una violeta.



Gráfica nº 2 Espectros de absorción de la Quinalizarin complexona en función del pH.

Las constantes de ionización en medio acuoso, se han determinado por el método de Pease y Williams (6), operando con una disolución de reactivo de concentración 10^{-4} M, a fuerza iónica 0,1 a 20° C y a las longitudes de onda de 350, 550 y 575 nm.

En estas condiciones, los valores obtenidos para pK_1 y pK_2 fueron respectivamente de 5,6 y 10,25.



Gráfica nº 3 Espectros de absorción de la Quinalizarin complexona en función del pH.

Aplicaciones como indicador de neutralización

Con objeto de establecer el intervalo de viraje visualmente, se realizó una valoración de ClH con NaOH, ambos de concentración conocida empleando como indicador 0,5 ml de disolución saturada de Quinalizarin complexona en alcohol del 99 por 100. Tras cada adición de NaOH, se midió el pH mediante un potenciómetro. En

la Gráfica núm. 4 se representan los resultados obtenidos. De dicha curva de valoración se desprende que el intervalo de viraje está comprendido entre pH 4,6 y 6,4.

VALORACIONES ÁCIDO-BASE

Para determinar la utilización de la Quinalizarin complexona como indicador en volumetrías ácido-base, se realizaron una serie de experiencias en las que se estudió la cantidad más adecuada de indicador a utilizar y el error y la reproducibilidad de una serie de valoraciones en las que se compararon los resultados obtenidos por nosotros con los de otros indicadores de uso común (Tabla 1).

TABLA NUM. 1

Volumen de NaOH 0,1 N $f=0,982$ gastado en la valoración de

<i>Indicador utilizado</i>	<i>20 ml ClH 0,1 N</i>	<i>20 ml CH₃COOH 0,1 N</i>	<i>20 ml ftalato ácido de K 0,1 N</i>	<i>50 ml Ben- zoico 0,01</i>
Fenolftaleína	21,33	21,06	20,23	5,26
Anaranjado de metilo	20,96	—	—	—
Quinalizarin complexona	21,13	21,10	20,33	5,33
Rojo metilo	21,23	20,73	19,10	5,16
Púrpura de Bromocresol	21,26	20,73	20,03	5,13
Azul de Timol	—	21,16	20,43	5,20

Cada dato es promedio de tres valoraciones.

Estos datos demuestran que con este indicador, se consiguen resultados iguales a los producidos por algunos indicadores clásicos, pudiéndose afirmar que el viraje de este indicador es más nítido y acusado que el correspondiente al anaranjado de metilo.

VALORACIONES FOTOMÉTRICAS AUTOMÁTICAS

Se trabajó con un Espectro Electro Valorador Sargent modelo 29700, y a una longitud de onda de 575 nm (longitud de onda de máxima absorción).

Se realizaron una serie de experiencias para conocer la cantidad adecuada de indicador a utilizar, resultando ser esta cantidad de 2,5 ml de disolución alcohólica de Quinalizarin complexona.

En la Tabla núm. 2 se reúnen los datos referentes a la experiencia realizada para establecer el error del método.

TABLA NUM. 2

<i>ml. ClH</i>	<i>mg. ClH puestos</i>	<i>mg. ClH hallados</i>	<i>Error %</i>
1	3,68	3,72	— 1,08
2	7,37	7,56	— 2,60
3	11,06	11,03	0,26
4	14,75	14,65	0,68
5	18,44	18,83	— 2,09
10	36,88	36,39	1,33
15	55,33	54,81	0,92
20	73,77	73,30	0,63
25	92,21	91,57	0,69
30	110,66	110,22	0,39
35	129,10	129,12	— 0,01
40	147,54	147,77	— 0,15

De los datos anteriormente expuestos y una vez realizado el cálculo estadístico se pueden determinar cantidades variables de ClH 0,1 N con NaOH 0,1 N, siendo el error relativo sobre el valor medio, de 0,16 por 100.

VALORACIONES COULOBIMÉTRICAS AUTOMÁTICAS

Utilizando el Valorador mencionado anteriormente, mediante electrodos de Pt y Pt-Rh introducidos en la disolución de ácido a valorar, se generan los iones OH^- .

Se valoró ClH 0,1 N a una longitud de onda de 575 nm, y empleando 1 ml de disolución etanólica de indicador. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla núm. 3.

El error relativo sobre el valor medio es 0,28 por 100.

TABLA NUM. 3

<i>ml. ClH</i>	<i>microeq. puestos</i>	<i>microeq. hallados</i>	<i>Error %</i>
1	107,46	107,96	— 0,55
2	214,92	211,60	1,54
3	322,38	319,00	1,04
4	429,84	423,66	1,43
5	537,30	525,06	2,27
6	644,76	641,46	0,51
7	752,22	741,40	1,43
8	859,68	865,20	— 0,64
9	967,14	952,66	1,49
10	1074,60	1058,40	1,50

Reaccionabilidad frente a iones inorgánicos

Se investigaron las reacciones de la Quinalizarin complexona frente a 48 iones inorgánicos y en cinco medios diferentes. A continuación resumimos brevemente los resultados obtenidos:

- En medio clorhídrico, reaccionan 17 de los cationes ensayados, siendo la mayoría de las reacciones producidas, precipitados de color rojo o anaranjado. Entre las reacciones más sensibles cabe destacar las producidas con: Bi(III), V(V), Mo(VI), Al(III), Y(III) y Ni(II) cuyos pD respectivos son: 5,52; 5,70; 5,52; 6,39; 6,00 y 5,39.
- En medio acético reaccionan 28 de los cationes ensayados, de los cuales 16 ya lo hacían en un medio de mayor acidez. Cabe destacar la elevada sensibilidad de las reacciones con Be(II), Sn(II), Al(III), Bi(III), Y(III), Ga(III) y Ni(II) cuyos pD respectivos son: 6,04; 6,23; 6,39; 5,70; 6,04; 6,04 y 6,39.
- Reaccionan en medio neutro, 20 de los cationes ensayados. De ellos 11 dan coloración y 9 dan precipitados de color rojo o rojo-violáceo. Es de señalar la elevada sensibilidad de la reacción con Sn(II) cuyo pD = 6,3.
- En medio amoniacal reaccionan 30 de los cationes ensayados, originando la mayor parte de ellos, precipitados que pueden ser lacas o acaso simplemente hidróxidos de los cationes, que llevan absorbido el compuesto, que en medio amoniacal, por su elevada sensibilidad las reacciones con Sn(II) (pD = 6,39) y Ga(III) (pD = 6).
- Reaccionan en medio de hidróxido sódico, 25 de los cationes ensayados, produciendo en su mayor parte, precipitados del tipo que mencionábamos en el apartado anterior. Destaca por su elevada sensibilidad la reacción con Be(II) cuyo pD = 6,18.

Dado que la influencia del grupo metilamino NN diacético sobre la reaccionabilidad del compuesto antraquinónico en el que se introduce, no queda perfectamente clara en los trabajos que conocemos, hemos estudiado comparativamente la reaccionabilidad de la Quinalizarina y su correspondiente complexona.

Comparando con los resultados obtenidos por Avila Rosón (7), se pueden deducir las siguientes conclusiones:

1. En todos los medios ensayados, la Quinalizarina se comporta más selectivamente que la Quinalizarin complexona, reaccio-

nando esta última en medio amoniacal con 30 cationes y la Quinalizarina con 20. La Quinalizarina muestra mayor selectividad en medio alcalino, dando reacción con 8 de los cationes ensayados: Pb(II), Sn(II), Au(III), Ru(III), Tl(III), Be(II), Ce(IV) y Mg(II).

2. Excepto en medio alcalino y amoniacal, las reacciones que origina la Quinalizarin complexona, son más sensibles que las correspondientes a la Quinalizarina.

3. La Quinalizarin complexona produce mayor número de reacciones coloreadas, principalmente azules violáceas y amarillas de diversas tonalidades. La Quinalizarina —sin embargo— produce un mayor número de reacciones de precipitación.

Del estudio realizado sobre la acción enmascarante de la Quinalizarin complexona frente a las reacciones de los cationes con los siguientes reactivos generales: NaOH 2M; NH₄OH 2M; CO₃Na₂ disolución saturada; SNa₂ 2M; CrO₄K₂ 0,5N; ClH 2M; SO₄H₂ 2M; CNK 0,5N; IK 0,5N; SCNK 0,5N y Fe(CN)₆K₄ 2N, se deduce que:

En medio de NaOH, se evita la precipitación de los hidróxidos de Pb(II), Hg₂(II) y Bi(III).

En medio de NH₄OH, a pesar de la menor basicidad de éste, no aumenta la acción enmascarante de la Quinalizarin complexona, evitando solamente la precipitación de los hidróxidos de Pb(II), Hg(II) y —parcialmente— el de Hg₂(II).

En medio de carbonato sódico, sólo se evita la precipitación de los carbonatos de Pb(II), Cr(III) y parcialmente, el de Zr(IV).

Con el resto de los reactivos estudiados, sólo se enmascaran las reacciones de formación de cromatos de Pb(II) y Hg₂(II) y los ferrocianuros de Co(II), Ni(II) y Cu(II) total o parcialmente.

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Y(III) Y Ni(II)

El estudio de la reaccionabilidad cualitativa de la Quinalizarin complexona, que figura en la primera parte de este trabajo, nos dio a conocer la elevada sensibilidad de las reacciones que este compuesto origina con las sales de Y(III) (pD = 6,04) y Ni(II) (pD = 4,48). Conocidas estas sensibilidades, pensamos en la posibilidad de utilizar la Quinalizarin complexona en la determinación espectrofotométrica de muy pequeñas cantidades de Y(III) y Ni(II).

Influencia del pH sobre el espectro de absorción de los complejos que forma la Quinalizarin complexona con los cationes Y(III) y Ni(II)

Para el complejo con Y(III), los espectros de absorción se establecieron en el intervalo de pH comprendido entre 3,48 y 9,87 operando con disoluciones $1,13 \cdot 10^{-4}$ M en Y(III) y $2,25 \cdot 10^{-4}$ M en reactivo en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 400 y 700 nm. Además, se ha determinado el espectro del reactivo en las mismas condiciones.

Los resultados obtenidos indican que en el intervalo de pH comprendido entre 3,44 y 6,19 se produce un efecto batocrómico, desplazándose el máximo de absorción desde 525 nm a 560 nm.

La máxima diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo se produce a $\text{pH} = 5$ y a una longitud de onda de 575 nm. Estas serán por tanto, las condiciones experimentales utilizadas posteriormente.

Para el complejo de Ni(II) se establecieron los espectros de absorción en el intervalo de pH comprendido entre 3,21 y 10,07, para disoluciones 10^{-4} M de Ni(II) y $2 \cdot 10^{-4}$ M de reactivo, en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 400 y 700 nm, determinándose además el espectro del reactivo en las mismas condiciones.

Los resultados obtenidos indican que la máxima diferencia de absorbancia entre complejo y reactivo se produce en dos intervalos de pH. El primero corresponde a $\text{pH} = 5$ y a 550 nm y en el segundo se produce a $\text{pH} = 9$ y 625 nm. Para posteriores experiencias elegimos como más adecuada la zona de trabajo de $\text{pH} = 9$ y 625

Estabilidad de los complejos de Y(III) y Ni(II)

Para el complejo de Y(III) se estableció operando con disoluciones conteniendo en un volumen de 25 ml, de 2 a 12 ppm de Y(III) 5 ml de reactivo 10^{-3} M, 5 ml de la disolución de pH 5 y agua desionizada hasta el enrase.

Los datos obtenidos nos permiten deducir que, en las condiciones experimentales empleadas, el complejo se forma instantáneamente y es estable al menos durante una hora, tiempo suficiente para realizar experiencias posteriores.

En el caso del Ni(II) se operó con disoluciones conteniendo en un volumen de 25 ml, de 2 a 12 ppm de Ni(II), cantidades variables de reactivo (10, 12, 15 y 17 ml de la disolución 10^{-3} M), 5 ml de la disolución reguladora de pH 9 y agua desionizada hasta el enrase. De los datos obtenidos podemos deducir que el complejo es inestable cuando se utilizan 10 y 12 ml de reactivo. Sólo es estable durante dos horas, cuando se utilizan 15 y 17 ml de reactivo.

Influencia de la concentración de reactivo. Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer

Para el caso del Y(III) se operó agregando sobre las disoluciones de catión cantidades variables de reactivo, utilizando disolución 10^{-3} M del mismo y la misma cantidad de disolución reguladora de pH 5. De la medida de las absorbancias a 575 nm frente a disoluciones conteniendo las mismas concentraciones de reactivo y tampón, podemos deducir que al aumentar la concentración de reactivo, se produce una disminución en la absorbancia del complejo, sólo en el caso de utilizar 5 ml de reactivo se produce un buen cumplimiento de la ley de Lambert-Beer en el intervalo de concentraciones mencionado de 2 a 12 ppm de Y(III).

Para el complejo de Ni(II), operando en la misma forma que en la experiencia anterior, podemos deducir que, en el caso de utilizar 17 ml de reactivo, es cuando únicamente se produce un buen cumplimiento de la ley de Lambert-Beer en el intervalo de concentraciones de 2 a 12 ppm.

Métodos espectrofotométricos para la determinación de Y(III) y Ni(II)

Después de las experiencias realizadas, los resultados obtenidos nos inducen a proponer la Quinalizarin complexona como reactivo para la determinación espectrofotométrica de Y(III) y Ni(II) mediante los métodos, cuyas principales características resumimos en la siguiente Tabla núm. 4.

TABLA NUM. 4

Catión	Longitud de onda	pH	Concentración reactivo	Rango	Error
Y(III)	575 nm	5	2.10^{-4} M	2-12 ppm	0,54 %
Ni(II)	600,625 nm	9	$6,8.10^{-4}$ M	2-12 ppm	0,54 %

Interferencias

Para conocer las interferencias que pueden causar la presencia de iones extraños en la determinación espectrofotométrica de Y(III) y Ni(II), se prepararon una serie de matraces introduciendo junto a los dos iones a determinar Y(III) (10 ppm) y Ni(II) (8 ppm), el ión cuyo efecto queremos estudiar, procediendo entonces a la determinación de ambos iones, según los métodos propuestos. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Y(III).—De los 39 iones estudiados interfieren Pb(II), Tl(I), W(VI), Sn(II), Cr(III), $UO_2(II)$, Zr(IV), Al(III), La(III), Rh(III), Tl(III), Sr(II), Mg(II), F^- , $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-} , IO_3^- , $B_4O_7^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$ en concentraciones que oscilan entre 10 y 50 ppm. El resto de los iones producen interferencia incluso en concentraciones bajas de 1 ppm.

Ni(II).—De los 34 iones estudiados interfieren Pb(II), Tl(I), As(III), Sb(III), Mo(VI), Cr(III), $UO_2(II)$, La(III), Ba(II), Sr(II), Mg(II), F^- , oxalato, carbonato y fosfato en concentraciones comprendidas entre 10 y 50 ppm. El resto de los iones producen interferencia en concentraciones de 1 ppm.

Determinación de la estequiometría y constantes de estabilidad

La estequiometría se determinó por los métodos espectrofotométricos de Job (modificación de Vosburgh y Cooper) (8), (9), Yoe y Jones (10) y Harvey y Manning (modificación de Venkatesvarlu y Rao) (11), (12).

Los valores de las constantes de estabilidad se determinaron por los métodos espectrofotométricos de Holme y Langmyhr (13) y Rose y Drago (14).

En la siguiente Tabla núm. 5 se encuentran recogidos todos los datos referentes a dichas experiencias.

TABLA NUM. 5

<i>Catión</i>	<i>Condiciones experimentales</i>	<i>Job</i>	<i>Yoe Jones</i>	<i>Harvey Manning</i>	<i>Estequiometria</i>	<i>Constante</i>
	pH	5	5	5		
	Longitud de onda	550, 575 y 600 nm	575 nm	575 nm		Holme Langmyhr
Y(III)	Conc. reactivo	4.10^{-3} — $3,6.10^{-1}$ M	$1,6.10^{-4}$ M 2.10^{-5} — $1,6.10^{-4}$ M	2.10^{-5} — $1,6.10^{-1}$ M 2.10^{-4} M	1R : 1C	$(3,96 \pm 0,48) 10^4$ Rose Drago
	Conc. catión	$3,6.10^{-4}$ — 4.10^{-5} M	2.10^{-5} — $3,2.10^{-4}$ M 2.10^{-4} M	2.10^{-4} M 2.10^{-5} — $1,6.10^{-1}$ M		$1,63.10^4$
	pH	—	9	—		
Ni(II)	Longitud de onda	—	600, 625 y 650 nm	—		Holme Langmyhr
	Conc. reactivo	—	2.10^{-5} — $3,6.10^{-4}$ M	—	1R : 1C	$(1,54 \pm 0,69) 10^3$
	Conc. catión	—	$1,6.10^{-4}$ M	—		Rose Drago $1,66.10^3$

BIBLIOGRAFIA

- 1.—R. BELCHER, M. A. LEONARD, T. S. WEST: *J. Chem. Soc.*, 2390-93 (1958).
- 2.—S. STANKOVIANSKY, V. PODANI, F. JASINGER, P. MAYER: *Chem. Zvesti*, 14, 265-74 (1960).
- 3.—F. CAPITÁN, M. ROMÁN, A. GUIRAÚM: *Rev. Soc. Quim. Mex.*, 14, 4, 169-72 (1970).
- 4.—G. SCHWARZENBACH, H. FLASCHKA: *Complexometric titrations*, pág. 194.
- 5.—F. BERMEJO MARTÍNEZ, A. PRIETO BOUZA: *Aplicaciones analíticas del AEDT y similares*, pág. 408.
- 6.—B. F. PEASE, M. B. WILLIAMS: *Anal. Chem.*, 31, 415-416 (1964).
- 7.—AVILA ROSÓN, J. C. (1976): *Tesina de Licenciatura*. Granada.
- 8.—JOB, P. *Ann. Chim.*, 9, 114. (1927):
- 9.—W. C. VOSBURGH, G. R. COOPER: *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 437 (1941).
- 10.—J. H. YOE, A. L. JONES: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16, 111 (1944).
- 11.—A. E. HARVEY, D. J. MANNING: *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 41, 88 (1950).
- 12.—R. S. VENKATESVARLU, RAGHAWA-RAO S. V.: *Anal. Chim. Acta*, 13, 79 (1955).
- 13.—A. HOLME, F. J. LANGMYHR: *Anal. Chim. Acta*, 36, 383 (1966)
- 14.—N. J. ROSE, R. B. DRAGO: *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 6238 (1959).