

Tesis de Posgrado

Estudio de la destrucción de materia orgánica con agua oxigenada y ácidos nítrico y sulfúrico, y aplicación a la determinación de sodio y potasio en alimentos

Marin, Fulgencio R.

1941

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Marin, Fulgencio R.. (1941). Estudio de la destrucción de materia orgánica con agua oxigenada y ácidos nítrico y sulfúrico, y aplicación a la determinación de sodio y potasio en alimentos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0258_Marin.pdf

Cita tipo Chicago:

Marin, Fulgencio R.. "Estudio de la destrucción de materia orgánica con agua oxigenada y ácidos nítrico y sulfúrico, y aplicación a la determinación de sodio y potasio en alimentos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1941.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0258_Marin.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Buenos Aires, Marzo 31, 1941
Presentada en la Junta. En este
Ejemplar



Buenos Aires, Marzo 31, 1941
Dado a la Comisión examinadora Expte
23, para que se sirva considerar la presente
tesis.

Esis: 258

Buenos Aires,
Los miembros de la Comisión examinadora
respectiva que se sirva tener presente en consideración
la presente tesis y aceptarla.

Ramón Ferrer *presidente*
Juan Estrella
Arnoldo Ruspini

Buenos Aires, marzo 31 de 1941.

Al Sr. Decano de la Facultad de C. Exactas, Físicas y Naturales,
Ingeniero Lus M. Ygartúa.

S/D.

En la fecha, y de acuerdo con las disposiciones del Digesto, hago entrega en la Secretaría de esta Facultad, del original y cuatro copias del trabajo de tesis que presento para optar al grado de Doctor en Química, e intitulado : " Estudio de la destrucción de materia orgánica con agua oxigenada y ácidos nítrico y sulfúrico, y aplicación a la determinación de sodio y potasio en alimentos".

Saludo al Sr. Decano con mi distinguida consideración


Fulgencio R. Marín

1934

Al presentar este trabajo a la consideración de los Señores Profesores que deben juzgarlo, considero mi deber expresar públicamente mi agradecimiento al Doctor Reinaldo Vanossi, por la generosidad con que en todo momento me brindó ayuda y consejo.

J. A. M.

Tesis presentada para optar al grado de Dr. en Química por Fulgencio R. Marin

Tema: Estudio de la destrucción de materia orgánica con agua oxigenada y ácidos nítrico y sulfúrico, y aplicación a la determinación de sodio y potasio en alimentos.

PLAN DEL TRABAJO

I. La mineralización para la determinación de sodio y potasio. Inconvenientes de la calcinación. Ventajas de la vía húmeda.

II. Revista bibliográfica de algunas técnicas de destrucción de materia orgánica. Sus inconvenientes. Descripción y estudio de la técnica original propuesta.

III. Consideraciones sobre la determinación de sodio y potasio, con especial referencia al sodio. Métodos indirectos y directos. La determinación de sodio como acetato triple. Revista bibliográfica. El método de Barber y Kolthoff. Discusión de la técnica. Elementos que interfieren en la determinación de sodio. Separación del fósforo. El potasio: estudio experimental de su coprecipitación. Conclusiones.

IV. Descripción de la marcha analítica. Ensayos de recuperación de sodio y potasio. Comparación de resultados de la técnica del autor y la calcinación. Resumen y conclusiones.

Apéndice. I. Determinación de Na y K en agua oxigenada. Indicaciones sobre destilación de agua oxigenada a presión reducida.

II. Recuperación de acetato de uranilo en los líquidos residuales de la determinación de sodio con el reactivo de Barber y Kolthoff. (En colaboración con el Dr. H.A. Puente).

Trabajo realizado en la División Química del Instituto Nacional de la Nutrición. Director General: Profesor Dr. Pedro Escudero.

Tesis: 258.

En la determinación de sodio y potasio en los alimentos y productos biológicos, debe tenerse en cuenta su gran volatilidad, que origina importantes pérdidas cuando se incinera para destruir la materia orgánica.

Este hecho ha sido reconocido, aunque no de un modo general, y se han propuesto diversas técnicas para evitarlo. El A. O. A. C. (1) recomienda la calcinación en presencia de ácido sulfúrico, para fijar dichos elementos como sulfatos, poco volátiles. Blumenthal y colaboradores, (2) después de ensayar comparativamente diversas técnicas de incineración, aconsejaron para el potasio el humedecimiento previo de las muestras con ácido sulfúrico y nítrico. Observaron, además, que de los diversos compuestos del potasio, eran los más volátiles el cloruro y el carbonato, siguiéndoles el óxido e hidróxido, que puedan ser los términos finales de la calcinación, según las condiciones experimentales y el contenido mineral de las muestras. Citan la opinión de Rose (3), según la cual, cuando los metales alcalinos se encuentran al estado de cloruros, la pérdida suele ser total, si se opera sin precauciones; y que, además, la incineración al aire incrementa las pérdidas, que son mayores que en sufla.

E. Kahane propuso para la determinación de sodio sus métodos de mineralización con ácido perclórico. Comparó sus dos técnicas (nitro-sulfo-perclórica y nitro-perclórica) encontrando preferible esta última (4). No hay en estos trabajos ninguna consideración referente a la volatilización del sodio, ni ensayos comparativos por vía seca.

J.E. Sieseking y colaboradores (5), aplicaron la mineralización nitro-perclórica de Kahane a la determinación de potasio, entre otros elementos, comparándola a la vez con la calcinación según A. O. A. C. (6). Salvo para el fósforo, encontraron por vía húmeda, resultados sistemáticamente más altos, que en el caso del potasio, atribuyeron a su volatilización en la vía seca. Además, obtuvieron recuperaciones satisfactorias con la destrucción húmeda.

Examinado el problema de la mineralización con estos antecedentes, aparece como más ventajosa la vía húmeda, con respecto a los elementos que consideramos. La calcinación directa da en muchos casos resultados evidentemente malos, lo que ha exigido técnicas especiales para determinar cenizas en materiales como el pan, que contie-

ne cloruros agregados (7). Nosotros tenemos la experiencia de algunas muestras, en que la suma de los elementos minerales, determinadas con técnicas de mineralización que reducen a un mínimo las pérdidas, superaba las cifras de las cenizas. Este hecho, dado que muchos de los elementos se encuentran en las cenizas como combinaciones oxigenadas, y otros por su escaso interés biológico, (aluminio, silicio), no se determinan, demuestra la importancia de tales pérdidas.

Como conclusión de lo expuesto, interesa señalar el escaso valor de la ^{J.H.V.} determinación de cenizas en los alimentos, puesto que es apenas un índice del contenido mineral. Por la misma razón, debe considerarse un criterio equivocado realizar el análisis de las cenizas identificando su composición con la de la muestra, como algunos autores recomiendan (8). Cada elemento plantea un problema particular, que comienza en la mineralización, debiendo estudiarse cual es la más adecuada en cada caso, aunque éllo exija varias destrucciones de materia orgánica.

Volviendo a nuestro objeto, haremos notar un motivo más para elegir la vía húmeda en la destrucción de materia orgánica. El contenido de sodio de los vegetales, es en general exiguo; por lo cual es preciso destruir a veces cantidades de materia orgánica del orden de los cien gramos. En tales casos, la mineralización por vía húmeda resulta extremadamente más rápida que la calcinación.

Las técnicas de mineralización de R. Kahane y sus colaboradores (9), fundadas en el uso del ácido perclórico, dan buenos resultados analíticos, pero presentan el grave inconveniente de que, incorrectamente aplicadas, pueden acarrear accidentes. R. Balke y O. Wehrmann (10), describen los efectos de una explosión en una oxidación perclórica, comparando los efectos mecánicos a los de un explosivo "brisant". El mismo autor reconoce esa posibilidad de accidentes e indica los medios de evitarlos, (11), consistentes en un pre-tratamiento con ácido nítrico prolongado y eficaz, el uso de gran exceso de ácido perclórico que obra como diluyente, etc.. Por lo demás, la técnica de Kahane es sumamente engorrosa, dado el precio del ácido perclórico entre nosotros; por todas estas razones la hemos desechado.

El método de A. Neumann (12), fundado en el uso de los ácidos sulfúrico y nítrico en volúmenes iguales, tiene el inconveniente, "a priori", de dar como término de la destrucción, una solución con gran volumen de sulfúrico. No es posible eliminar este ácido como sulfato de bario sin enormes pérdidas de los metales alcalinos contenidos en el precipitado; conclusión en que concuerdan, cuando se trata de grandes cantidades de sulfúrico, E. Schulze (13) y Hager y Kern (14). Queda sólo el recurso de la evaporación, extremadamente lento y engorroso.

La técnica sulfo nítrica de G. Dénigés (15), transcrita casi literalmente en su "Précis de Chimie Analytique", presenta, aunque en grado menor, el mismo inconveniente. El uso del permanganato de potasio como catalizador, la hace inaplicable a la determinación de potasio. En la mineralización del sodio, nos condujo a buenos resultados, pero decidimos modificarla, para generalizar su aplicación a dicho elemento.

El examen de la bibliografía muestra que los agentes de oxidación que utilizamos han sido ampliamente aplicados al mismo objeto. Además de Neumann y Dénigés, usan los ácidos nítrico y sulfúrico G.V. Bordeianu (16), con permanganato de potasio; M. Wagenaar (17), con sulfato de potasio; K.K. Jarvinen (18), digestión nítrica primero y sulfo-nítrica después. Por otra parte, L. Revol y . Ferrand (19), utilizan agua oxigenada y ácido nítrico; G. Magnin (20), agua oxigenada en medio neutro o alcalino; Vorbrödt (21), agua oxigenada; M. Dayster (22), mezcla de 30 volúmenes de ácido sulfúrico concentrado

y 60 de agua oxigenada al 30%. P. Hald (23), dice haber usado la técnica de mineralización de Neumann con agua oxigenada y ácido nítrico y sulfúrico, como se describe en Peters y Van Slyke. La cita es incorrecta, porque estos autores describen el método de Neumann que hemos mencionado.

No es nuestro objeto examinar el mecanismo de destrucción de materia orgánica por los agentes oxidantes que hemos adoptado, los ácidos nítricos y sulfúrico y el agua oxigenada de 30 a 40 volúmenes de oxígeno.

La formación de moléculas sencillas y volátiles, a partir de otras complejas como los carbohidratos y las proteínas, proceso que E. Kabanec compara a un "cracking", y mediante el cual interpreta la acción del ácido perclórico, no constituye una explicación que permita caracterizarla. Mas bien señala una modalidad, no específica de la oxidación perclórica, sino común a todos los procesos destructivos húmedos. Podríamos adoptar esa misma interpretación, que por ser imprecisa se acomoda igualmente bien al proceso que estudiamos.

Generalmente, poco conocemos sobre la acción de estos agentes en la oxidación de la materia orgánica. Se sabe que el ácido nítrico transforma los carbohidratos en ácido oxálico, y descarboxila los aminoácidos dando aminas (proceso que también realiza el ácido sulfúrico), que el agua oxigenada transforma los azúcares en ceceas, etc.-

Más interesa examinar el comportamiento de cada agente con los distintos tipos del material.

El agua oxigenada al 30 % (100-110 volúmenes de oxígeno) tiene sobre los tejidos animales, de gran predominio proteico, una acción destructora manifiesta. Su eficacia, deducida del tiempo necesario según G. Magnin (loc. cit.), doce horas, para la destrucción de 50 g. de vísceras, no la hace aparecer como muy recomendable. Cuando se la emplea sola, su acción sobre los vegetales, en que predominan los carbohidratos, es poco apreciable. Verhredt (loc. cit.) la encontró eficaz en algunas ocasiones y en otras no obtuvo buenos resultados. Conocemos este trabajo a través de un resumen, así que ignoramos a que caso fué aplicada con éxito.

El ácido nítrico es un agente oxidante enérgico; de su acción eficaz se saca provecho en numerosas técnicas de mineralización. La

digestión nítrica de algunos materiales como carne, vegetales verdes, etc., no comporta inconvenientes y dá resultados satisfactorios. En cambio, su reducción en presencia de otros materiales es extremadamente violenta. Basta a veces un ligero calentamiento inicial para provocar una reacción que comienza con lenta emisión de vapores nitrosos, acelerándose con la propia elevación de temperatura correspondiente al proceso, y alcanzando muy pronto a un desprendimiento instantáneo de gases tan intenso, que provoca el desbordamiento de la mezcla.

En cuanto al ácido sulfúrico, es sabido que como agente oxidante obra muy lentamente; por lo cual se le emplea con catalizadores en el proceso Kjeldahl (mercurio, cobre, selenio).

Ensayada la digestión con agua oxigenada de 30 volúmenes de oxígeno y ácido nítrico, se observó como primera ventaja, que la destrucción se realizaba más rápidamente que con cualquiera de ambos agentes simultáneamente.

El comportamiento de los materiales de origen animal era siempre más favorable. En el caso de los vegetales, sobretudo los materiales muy concentrados, se presentaron dificultades que malograron muchas veces la destrucción; fué preciso estudiar la acción de cada agente en el proceso para poder llegar a gobernarlo.

En los ensayos realizados pudimos comprobar que el agua oxigenada, además de una acción coadyuvante, tenía un efecto moderador de la reacción de reducción del ácido nítrico. En los casos en que ésta alcanza gran violencia, no es posible moderarla convenientemente, ni aún diluyendo con un poco de agua. Sólo podíamos gobernar el proceso tratando el material con pequeñas cantidades de ácido nítrico, calentando hasta el agotamiento y añadiendo nuevas porciones, hasta obtener una parcial desgregación y un comportamiento regular. En esta forma, la destrucción se hacía muy lenta y engorrosa, requiriendo una vigilancia constante. En cambio la digestión con ácido nítrico y agua oxigenada se realiza con menor violencia, sobretudo si se tiene la precaución de añadir poco ácido y mucho peróxido. En los materiales muy concentrados, la desproporción entre ambos agentes debe ser grande al comienzo, como veremos más adelante en un ejemplo, y hay conveniencia en iniciar el tratamiento con sólo una parte mínima del ácido nítrico requerido, con lo cual esta etapa inicial, tiene el carácter de un pretratamiento con peróxido, que permite luego seguir sin tropiezos la técnica general.

Otra ventaja del agua oxigenada consiste en que conserva el ácido nítrico, permitiendo proleugar la digestión con este agente todo lo que convenga a los fines de la destrucción. Probablemente ambos efectos, de conservación del ácido nítrico y de regulación de la reacción se deban a una reoxidación del ácido reducido.

Una vez regularizado el proceso destructivo, la presencia del agua oxigenada no es indispensable, pudiendo continuarse la destrucción con la digestión nítrica pura.

La oxidación de la materia orgánica con ácido nítrico y agua oxigenada no es completa. Algunos materiales, como las grasas o sus productos de hidrólisis resisten prácticamente inalterados. Lo mismo ocurre con la celulosa, que permanece suspendida en copos en el líquido de reacción. Se requiere una etapa ulterior sulfo-nítrica análoga a la de Dénigés, para oxidarlas completamente. Otros materiales, cuya destrucción es factible, requerirían para élle grandes cantidades de ambos reactivos, así que en todos los casos se impone la etapa sulfo-nítrica final. La fijación de los metales alcalinos también hace necesaria la adición de ácido sulfúrico.

Las grasas merecen algunas consideraciones. Cuando abundan, conviene separarlas por decantación. Basta la presencia de uno o dos gramos para la formación en la etapa sulfo-nítrica, de un residuo carbonoso abundante, a veces compacto, difícil de quemar, y que requiere gran consumo de ambos ácidos. Pero un inconveniente más grave es la formación de espuma, que puede acarrear desbordamiento y pérdida si se opera en recipientes de capacidad inadecuada, o no se vigila el proceso muy cuidadosamente.

El fenómeno de formación de espuma se presenta en su forma más molesta en las leguminosas, y probablemente responde a una característica de sus proteínas. La espuma que se forma en tales casos es tan inasible que ni aún enfriado con agua helada el balón laboratorio se consigue reducirla. El único recurso eficaz es la adición de alguna substancia que aumente la tensión superficial, como los alcoholes octílico, anfílico o butílico, de eficacia decreciente en ése orden, añadidos en porciones de uno o dos ml., que deben reemplazarse a medida que se evaporan, hasta que no se produzca mas espuma (en general durante la primera media hora de tratamiento). Otras substancias como la parafina, sobre ser menos eficaces, no son volátiles, y por lo tanto tienen el inconveniente de ser materias "extra", que deben también

destruirse.

Conviene advertir sobre un hecho que hemos observado con relativa frecuencia en las destrucciones. En la digestión nítrico-peróxido, que se realiza sin emisión de vapores nitrosos, el agotamiento del agua oxigenada se señala por un intenso desprendimiento de esos vapores, que enseguida se regulariza. El fenómeno es tanto más violento y prolongado, cuanto menos desagregado se encuentra el material, y suele provocar proyecciones de sustancia si aún no se ha logrado licuarlo. Para evitar este inconveniente conviene añadir, al iniciar la operación, una cantidad de agua oxigenada que asegure una digestión prolongada, de por lo menos cuarenta minutos, para que su agotamiento encuentre el material perfectamente licuado, con lo que se evitarán las consecuencias mencionadas.

A modo de ejemplo se describirán dos destrucciones: una de materiales húmedos (70 a 90% de agua) y otra de materiales concentrados (cereales y harinas, leguminosas y frutas desecadas, etc.).

Destrucción de materiales húmedos. La cantidad de muestra a destruir para el análisis, debe ser tal, que tomadas partes alícuotas, contengan aproximadamente unos dos miligramos de sodio y diez mg. de potasio. Se introduce el material en un balón Kjeldahl de 500-600 ml., añadiendo por cada tres g. de materia seca 10 ml. de ácido nítrico d. 1,40 y 20 ml. de agua oxigenada de 30 volúmenes de oxígeno (30 ml. de agua oxigenada al 30% llevados a 100). Se agita mezclando bien, de modo que no se formen grumos. El contenido del balón en ningún caso deberá superar los dos tercios de su volumen.

Se fija el balón a un soporte, con una inclinación de unos 30°, se tapa con un embudite, o mejor con un tubo de seguridad cuyo extremo se sumerja casi hasta el fondo del recipiente, suspendido mediante una varilla de vidrio de 2 mm. acodada en V, para dejar un resquicio de escape a los gases. Al mismo soporte se fija algo más arriba un arco de hierro para sostener una ampolla de decantación, el extremo de cuyo tubo doblemente acodado estará en contacto con el embudo.

Se calienta suavemente con llama directa de un mechero Bunsen o Tirrill de 2 - 2,5 cm. de largo. Poco después, la masa se hincha formándose un poco de espuma y se inicia una ebullición con gran desprendimiento de gases incoloros, acompañada de la licuación progresiva del material, proceso de duración variable entre veinte y cuarenta minutos, al cual resiste la celulosa, como hemos expresado. Si la

espuma formada molestara, se añadirá alcohol etílico o amílico para cortarla.

Transcurrido un período de tiempo de media a una hora, se produce un oscurecimiento del líquido, que pasa de amarillento a pardo rojizo, acompañado de un desprendimiento más intenso de gases; instante que señala el agotamiento del agua oxigenada y el comienzo de la etapa nítrica pura, con emisión de vapores nitrosos. Este cambio de comportamiento del líquido de reacción debe vigilarse para evitar pérdidas según hemos indicado en la discusión general.

Si el líquido contuviera grasas en cantidad apreciable, suspéndese el calentamiento, deja enfriar y pásase el contenido del balón a una ampolla de decantación de capacidad apropiada.

Se decanta la solución nítrica volviéndola al balón, y se lava el residuo graso agitándolo cuatro veces con porciones de ácido nítrico al 10% calentado a unos 60° C. No debe realizarse este lavado con agua, porque no se obtiene una buena separación, emulsionándose o suspendiéndose las grasas en gotas algo grandes, distribuidas en toda la masa. Los líquidos de lavado de las grasas se añaden a la solución nítrica, prosiguiéndose el calentamiento hasta reducción a pequeño volumen. En ningún caso debe llevarse a sequedad; la evaporación de las últimas porciones de ácido nítrico se produce acompañada de la ignición de la masa carbonosa residual; el balón se ennegrece por destilación de alquitrán y se proyecta al exterior gran cantidad de cenizas.

Cuando el volumen es de unos 10 ml. (o antes si se observara carbonización), se suspende el calentamiento, deja enfriar dos minutos y añade 10 a 12 ml. de ácido sulfúrico concentrado mezclándolo bien. Se calienta hasta que el líquido se hincha y carboniza ligeramente, formando algo de espuma. Se añade mediante la ampolla de decantación ácido nítrico de d. 1,40 con lento geteo (unas 20 e D gotas por minuto). Si la digestión nítrico-peróxido ha sido realizada correctamente, se forma poco carbón, requiriéndose a veces menos de 10 ml. para decolorar el residuo. Otras veces, por no haber separado las grasas como hemos recomendado, o por haber escatimado los reactivos en la etapa anterior, se forma un abundante residuo carbonoso. En tal caso se deja enfriar el balón, se añade 20 ml. de ácido nítrico diluido con 10 de agua y se hierve repitiendo el tratamiento las veces que sea preciso para desagregar el carbón compacto y transformarlo en una fina suspensión que se oxida mediante agregado de ácido nítrico gota a gota como en el caso anterior. De todos modos conviene evitar esta situación que

obliga a mayor consumo de reactivos y dilata extremadamente el proceso, procurando ceñirse a las indicaciones dadas para obtener una digestión nítrico-peróxido eficaz.

Destrucción de materiales concentrados. Tomaremos como ejemplo la destrucción de 70 g. de una fruta desecada, con 70% de materia seca.

El material se introduce en balón Kjeldahl de 900 ml.. Se añade 160 ml. de agua oxigenada de 30 volúmenes y 20 ml. de ácido nítrico d. 1,40. Se calienta suavemente sobre llama directa de un mechero Bunsen de 2 cm. de largo. Transcurridos 10 minutos de iniciada la ebullición se añaden otros 160 ml. de agua oxigenada y 15 ml. de ácido nítrico, prosiguiendo el calentamiento otros 15 minutos más, al cabo de los cuales se añaden 60 y 35 ml. respectivamente, y por último 60 ml. de agua oxigenada y 40 ml. de ácido nítrico. Si aún después de esta adición y el subsiguiente calentamiento no se hubiera licuado el material, (siempre quedará una suspensión de celulosa inalterada) añadir una vez más un poco de agua oxigenada con el resto del ácido nítrico requerido para la destrucción (unos 80 ml.). A partir de este momento continuar el calentamiento hasta evaporar a volumen reducido, añadiendo el ácido sulfúrico y terminando la operación como en el caso general.

Conviene en estos casos, lo mismo que en el de materiales espumigantes, operar en recipientes de un volumen en ml. unas 20 veces mayor que el peso en gramos tomado para destruir. Puede realizarse sin inconvenientes la primera etapa del proceso en matraces de Erlenmeyer de 1 ó 2 litros; pero en la etapa sulfonítrica es necesario operar en balones Kjeldahl.

Al término de la destrucción se tendrá una solución amarillenta en caliente, practicamente incolora en frío. Conviene calentarla hasta producir humos blancos de anhídrido sulfúrico, manteniéndola así durante unos cinco minutos para verificar si la destrucción es completa, en cuyo caso no debe oscurecerse. De lo contrario se vuelve a agregar ácido nítrico hasta lograrlo.

Un indicio seguro de que la destrucción ha llegado a su término, se tiene en la formación del ácido nitrosilsulfúrico, que al añadir agua se descompone dando vapores nitrosos. Esta observación ya la había hecho Dénigés (loc. cit.).

La destrucción que hemos descripto permite realizar sin in-

convenientes las determinaciones de sodio y potasio, pero en la generalidad de los casos no es completa. Por alcalinización del líquido residual con una base fija como cal o magnesia, se revela la presencia de aminas volátiles que desprenden olor a pescado característico. También hemos probado su presencia con las reacciones de Messler (que puede deberse también a sales amónicas), y de las carbilaminas de Heffmann (24).

El tiempo requerido para una destrucción se aproxima a las 4 horas. Resulta algo mayor para los materiales concentrados que exigen el pre-tratamiento con agua oxigenada. Podría abreviarse considerablemente el proceso con un calentamiento más enérgico durante la digestión nítrica pura, pero eso necesariamente incrementa las pérdidas porque provoca el arrastre de pequeñas gotas de líquido. Es conveniente por lo tanto, sacrificar la rapidez a la precisión de los resultados, trabajando como hemos indicado. Por otra parte, esta mineralización no exige mayores cuidados que los de una destrucción Kjeldahl corriente, de modo que puede trabajarse en serie destruyendo a la vez 4 ó 5 muestras.

Hasta hace relativamente poco tiempo, se usaba para la determinación de sodio y potasio un método indirecto, todavía bastante corriente, que consistía en la separación al estado de cloruros o sulfatos. El dosaje de cloro o sulfúrico en el residuo permitía fijar por cálculo las proporciones de dichos elementos.

Cuando se tienen altos valores de la relación K/Na (como ocurre en los vegetales, hacen notar Bértrand y Perietzeann (25) que el método carece de valor cuantitativo: "Si el residuo es de cloruros, "la dificultad de eliminar todo el calcio y el magnesio, la volatilidad de los cloruros y su descomposición por el vapor de agua, dan resultados altos para el potasio, encontrándose a veces contenidos negativos de sodio. Inversamente, en el caso de los sulfatos, la dificultad de transformación de los bisulfatos alcalinos en sulfatos neutros, "puede dar resultados altos para el sodio, e incluso, hallarlo aunque "no exista".

La determinación directa de potasio, como cloroplatinato o perclorato, representa una ventaja, pero no resuelve enteramente el problema. En efecto, el sodio se encuentra por diferencia; y en los casos de poco sodio y mucho potasio, errores relativos insignificantes en ambos términos afectan en forma muy marcada los resultados obtenidos para el sodio.

Esta situación explica los resultados contradictorios de los diversos autores que investigaron la composición mineral de los vegetales, o mejor dicho, la ignorancia sobre este tema. Durante mucho tiempo, se dudó de la presencia constante de sodio en aquéllos, admitiéndose conclusiones como las de Péligot (26), quién afirmó la carencia de sodio en numerosos vegetales en los cuales actualmente realizamos corrientemente su dosaje.

En 1923, Blanchetiere (27), adaptó el reactivo uranil-magnésico que Streng (28) había propuesto para la investigación cualitativa del sodio a la determinación cuantitativa. La aplicación ulterior de este método no dió buenos resultados, debido a algunos importantes errores que luego analizaremos, pero de todos modos, el trabajo de Blanchetiere tuvo la virtud de movilizar a numerosos investigadores, que estudiando y perfeccionando la técnica original, o proponiendo nuevos reactivos fundados en análogo principio, resolvieron este importante problema de la química analítica.

En lo que respecta al conocimiento de la composición mineral

de los vegetales, significó este método un señalado progreso. Así, Bértrand y Perietzeanu (loc.cit.) lo utilizaron para determinaciones sistemáticas de sodio y analizaron 35 vegetales demostrando su presencia constante. En un estudio posterior, (29) comprobaren la exigüidad de su contenido con relación al de potasio, demostrando la prevalencia de éste aún en la flora marina. Los valores de la relación K/Na alcanzaron en un caso a más de 1000. Estos números son evidentemente exagerados, por el escaso valor cuantitativo del método de Blanchetiere; pero sirven como índice que permite calificar las dificultades de la determinación de sodio en los vegetales.

El reactivo de Blanchetiere es una solución concentrada de acetatos de uranilo y magnesio que produce con las sales sódicas un precipitado cristalino, al cual Blanchetiere, siguiendo a Streng (loc.cit.) y a Rummelsberg (30), atribuyó la composición: $3(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Este compuesto es el tipo de una familia de acetatos triples en los cuales el Mg puede substituirse por Cd, Co, Ni, Mn^{II} , Zn , Fe^{II} , etc. Todos ellos tienen igual hábito cristalino, como puede comprobarse examinando las microfotografías del trabajo de Chanet y Bedient (31), y Blanchetiere afirma que son isomorfos.

El contenido de agua de cristalización de los acetatos triples ha sido muy discutido. Miholic, (32) en 1920, intentó adaptar el reactivo de Streng a los fines cuantitativos, desechándolo por la gran solubilidad en agua del acetato triple (4,62 g. en 100 ml. a 20 C.). Además, estudiando este compuesto llegó a la conclusión de que la fórmula admitida entonces, que hemos citado, era probablemente incorrecta, y que los acetatos triples carecían de una composición constante y definida. Chanet y Bedient se adhirieron a esta conclusión, manifestando su fracaso en la preparación de acetatos triples con 9 moléculas de agua. Crepas (33) fué también del parecer de Miholic.

E. Kahane (34) estudió el acetato triple magnesiano, demostrando que tenía composición definida y contenía sólo 6 moléculas de agua. Caley y Foulk encontraron en cambio 6,5 moléculas, aunque en el análisis que presentan, los valores no corresponden definitivamente a ese supuesto, pudiendo deducirse igualmente, que contiene sólo 6. Por otra parte, se contradicen los autores al afirmar que el acetato triple magnesiano es isomorfo del cíncoico, ya que Barber y Kolthoff demostraron la presencia en éste de 6 moléculas (36). También las determinaciones de uranilo en el acetato triple magnesiano, en el trabajo de H. Farnham, E. Caley y J.J. Schooner (37) dan en promedio números más próximos a

6 moléculas que a 6,5 y aún los exceden ligeramente a veces (54,48% en vez del valor teórico 54,24% para 6 de agua). No obstante eso los autores mantienen su afirmación. Es evidente que la diferencia resulta despreciable en un compuesto de tan elevado peso molecular (1494); teniendo sólo interés teórico.

También encontraron 6 moléculas de agua en el acetato triple manganeso Chang y Tsang (38) y E. Caley en el de cobalto, propuesto para fines cualitativos; aunque su composición le parece variable. Feldstein y Ward (39), que recomendaron el acetato doble de uranilo y níquel para ensayos cualitativos, encontraron resultados analíticos que no permiten discriminar entre un contenido de 6 y 6,5 moléculas de agua. H. Schoerl (40), ^{en desecador a vacío J.H.M.} determinó agua de cristalización por pérdida de peso a 80 C. durante 24 horas; y encontró así contenidos de agua variables entre 6 y 7 moléculas; con la única excepción del acetato triple magnesiano precipitado con reactivo hidrealcohólico de Kabane, al cual asigna su autor 8 moléculas de agua, y que dió en el análisis 8,6, diferencia que atribuye Schoerl a la retención de un poco de alcohol por el precipitado.

Debe aceptarse que los acetatos triples son hexahidratados. La perfecta concordancia de los resultados obtenidos, dentro de los errores experimentales, con este supuesto, autoriza a sacar esta conclusión. Además, de prepararse el isomorfismo enunciado por Blanchetiere, bastaría con demostrar que uno de ellos contiene 6 moléculas de agua de cristalización, para que quedase probado para los demás. Haría excepción únicamente el acetato triple magnesiano precipitado según Kabane.

En otros aspectos, el método de Blanchetiere se sometió a un prolijo estudio. Kling y Lassieur (41), encontraron satisfactorios sus resultados, aunque como hacen notar Barber y Kolthoff el examen de ellos revela errores de - 6,0 a \pm 3,0 %, que estos autores encuentran mayores aún. A Fontés y Thivolle les pareció ventajoso modificar el reactivo añadiéndole alcohol, con lo cual se aceleraba la filtración del precipitado (42). No dan indicación alguna sobre la influencia de esta modificación en los resultados obtenidos. Laudat (43), fundándose en el contenido de acetato de uranilo en el reactivo, y en la solubilidad de dicha sal en agua y ácido acético diluido, arguyó que el reactivo era sobresaturado y dejaba con el tiempo precipitar la mencionada sal, fenómeno al que atribuyó también algunos resultados altos obtenidos. Como casi todos los autores de la época Laudat usaba en los cálculos el coeficiente analítico de Blanchetiere, fundado en el supuesto

de que el acetato triple perdía su agua de cristalización cuando se calentaba en estufa a 105 C. Fué demostrado por Barber y Kolthoff y Kahane (44) que este criterio era erróneo y este último autor cita también en su apoyo el trabajo de Wyrouboff (45), quien probó que hasta 200 C. el acetato triple no se deshidrataba; haciendo notar además que sólo una compensación fortuita de errores condujo a Blanchetiere a suponer que su reactivo daba resultados correctos.

Haremos ahora una breve revista bibliográfica de los métodos propuestos para determinar sodio.

Métodos gravimétricos. Barber y Kolthoff (loc.cit.) desecharon el reactivo de Blanchetiere y propusieron en cambio el acetato doble de uranilo y cinc. Estudian en este trabajo las condiciones de precipitación del acetato triple, su fórmula y propiedades, y el efecto de algunas cationes, sobre todo el potasio. En un trabajo posterior (46), consideran la influencia de otros cationes y estudian en forma especial la interferencia de fosfatos y arseniats, litio y potasio, formulando también métodos de separación.

E. Caley y C.W.Fouk (loc.cit.), recomendaron un reactivo magnésico análogo al de Blanchetiere, con 15% menos uranilo y 50% mas magnésico. Señalan la importancia de algunos detalles de técnica, como la agitación, la temperatura, tiempo de precipitación, etc.. Estudian la composición del acetato triple magnésico y algunas de sus propiedades.

E. Kahane (44), propuso un reactivo magnésico hidrocálcico. El precipitado obtenido en las condiciones que recomienda, contiene 8 moléculas de agua. En un estudio posterior en colaboración con H.K. Dument (47), considera su aplicación a productos biológicos y estudia las dificultades provenientes de la presencia de sales insolubles en alcohol. Examina comparativamente diversas técnicas de separar fosfatos, recomendando la precipitación con cal. Considera el problema de la mineralización, encontrando preferible la destrucción nitro-perclórica a la nitro-sulfo-perclórica, debido a dificultades que la presencia de ácido sulfúrico ocasiona en la marcha analítica ulterior.

Chang y Tseng (loc.cit.), recomendaron la precipitación de sodio como acetato triple manganeso; asegurando que el reactivo era más sensible y específico que el de cinc. El potasio y el litio no interfieren más que en cantidades considerables, como tampoco el amonio y los metales alcalino térreos.

A.M.Butler y E.Tuthill (48), aplicaron el método de Barber y

Kolthoff a productos biológicos. Proponen técnicas de desproteínización, mineralización y separación de fosfatos con hidróxido de calcio.

Métodos volumétricos. Son en su mayor parte de óxido-reducción, fundándose en la reducción del uranilo del acetato triple a uranio tetravalente, y su reoxidación con distintos agentes valorados.

Nau (49), recomienda la reducción con cinc en medio sulfúrico y permanganimetría. Furman, Caley y Schoonover proponen el método potenciométrico estudiado por Furman y Schoonover para determinación de uranio (50), consistente en la reducción de uranio hexavalente a tetra y trivalente con reductos de Jones, oxidación con exceso de sulfato cármico y retroceso con sulfato ferroso, en presencia de un gas inerte; también estudiado por Ewing y Wilson (52). Kolthoff y Lingane (53), adoptan la misma técnica de reducción, pero oxidan con pasaje de aire el uranio tri a tetravalente, de acuerdo a las indicaciones de Lundell y Knowles (54). Como agente oxidante usan dicromato, y difenilamina o difenilaminosulfonato como indicador, en presencia de sales férricas que catalizan la oxidación de éste y permiten un viraje neto. Ball y Sadusk (55), aplicaron ese mismo método a la determinación en materiales biológicos. Holmes y Kirk (56), recomendaron para esos mismos casos reducción con amalgama de cadmio y valoración con sulfato cármico, usando como indicador sulfato ferroso-fenantrolina. Blenkinsop (57), propuso un método fundado en la reducción con cloruro titanoso y valoración del exceso de éste con sal férrica en presencia de sulfocianuro como indicador. Kahane (44), al proponer su reactivo hidroalcohólico, estudió también una técnica permanganimétrica. Como agentes reductores usó aluminio, que requiere un blanco por el contenido de hierro, y cobre electrolítico. Otros métodos volumétricos, fundados en distintos principios, son: el de Dobbins y Byrd (58), por disolución en agua del precipitado y valoración con hidróxido sódico. Un mol de acetato triple requiere 10 equivalentes de álcali. ^{J. A. K.} Weisbach (59), también propone un método acidimétrico, pero encuentra que un mol de acetato triple equivale a 8 de hidróxido. Caley (60), propone la valoración con fosfato, usando como indicador externo papel de ferrocianuro.

Métodos colorimétricos, fotométricos, etc. Caley y Foulk (loc. cit.), estudiaron también la colorimetría directa de uranilo comparando con soluciones de contenido conocido de sodio. Kahane, propuso colorimetría con ferrocianuro, siguiendo a Barrechehen y Messirer, y de acuerdo a las indicaciones de Tissier y Bernard (61). Esa misma reacción es el fundamento del método propuesto para materiales biológicos por Ne

Cance y Shipp (62). El método es de ejecución extremadamente delicada y está presentado en dos trabajos. También se funda en la misma reacción el método de Salit (63), propuesto para materiales biológicos y estudiado entre nosotros por Marensi (64). Hoffman y Osgood (65), realizaron la colorimetría directa de uranilo con fotómetro, usando filtro azul. Estabilizan la coloración disolviendo en sulfocianuro 0,1 N. Darnell y Walker (66) se fundan en la coloración obtenida al añadir ácido sulfocalicoflico a las soluciones de uranilo, según la observación de Müller (67). La absorción máxima está en 490 milimicrones, con una irregularidad en la curva en 450. El color no sigue la ley de Beer. Weelfel (68) precipita con el reactivo de Chang y Tseng, y extrae la sal triple en solución con paraperiodato, haciendo colorimetría delión peranganíco formado. Entre nosotros A. Elías (69), propone la colorimetría de uranilo con solución de salicilato de sodio al 20/o

El método de Barber y Kolthoff. De los métodos de determinación de sodio, fundados en la formación de acetatos triples, los que han adquirido mayor desarrollo son los de magnesio y de cinc. El de níquel y el de cobalto sólo se han propuesto para fines cualitativos; el de manganeso, sólo ha sido usado por Chang y Tseng y Weelfel.

Kahane afirma que el reactivo magnesiano es el más conveniente, por la menor solubilidad en agua del acetato triple. Reprocha además a Barber y Kolthoff, el haber incrementado la concentración del reactivo originalmente propuesto por éste último para fines cualitativos, con lo cual, si bien se obtienen precipitaciones más completas, se acentúan las dificultades originadas en la presencia de potasio. Maphé (70), encuentra en cambio, que el reactivo cincico es el más conveniente en tales situaciones, aunque las condiciones de precipitación deben adaptarse a cada caso, según el valor de la relación K/Na ; pero de todos modos, es posible determinar sodio con un error de 2% para un valor de dicha relación igual a 200.

En cuanto a la determinación de pequeñas cantidades, Caley y Fouk afirman que el reactivo de Barber y Kolthoff es más ventajoso, aunque el magnesiano propuesto por ellos, es el más conveniente para cantidades mayores. La comparación de los resultados obtenidos por Kolthoff y Lingane (loc.cit.) con el reactivo cincico y Caley con el magnesiano (71), confirman la primera parte de esta afirmación; el primero de ellos resulta todavía útil para la determinación de cantidades del orden de la décima de miligramo; mientras que el segundo es

inaplicable.

Feldstein y Ward encuentran otras ventajas en favor del reactivo cínico: mayor sensibilidad, (aún usándolo en concentración equivalente al magnésico); y precipitados de grano más grande.

3 Per su parte, afirma Woelfel que el reactivo manganeso es el más específico, haciendo mínimas las dificultades que origina la presencia de potasio.

Ball y Sadusk afirman categóricamente que el mejor reactivo para sodio es el de Barber y Kolthoff. Pero el testimonio más significativo lo constituye el favor que la mayoría de los químicos analistas le ha dispensado. Sin pretender hacer una enumeración completa, bastará indicar que en su uso se fundan los métodos de: Butler y Tuthill, Ball y Sadusk, Dobbins y Byrd, Weigbach, Blenkinsop, Hoffman y Osgood, Darnell y Walker. También los propuestos por Salit y Mc Cance y Shipp, deben considerarse variantes del método de Barber y Kolthoff.

Discusión de la técnica. Teóricamente, este reactivo, como todos los demás acetatos dobles propuestos, debe dar resultados bajos. El acetato triple es algo soluble en los reactivos, aunque no sabemos que nadie haya determinado esta solubilidad. Por ese motivo, todos los autores reconocen por igual la necesidad de usar reactivos saturados de acetato triple, y en volumen 10 veces mayor que el de solución, para encontrar resultados aceptables; y algunos como Dobbins y Byrd, Mc Cance y Shipp, Salit, Holmes y Kirk, etc., han puntualizado además la necesidad de un riguroso control de la temperatura, para ponerse a cubierto de los errores que las variaciones térmicas introducirían en las determinaciones, por precipitación de sal triple disuelta en el reactivo, cuando desciende, o solubilización de los precipitados cuando aumenta.

Si suponemos que la constancia de temperatura se mantiene, debemos reconocer de acuerdo a este razonamiento, que la dilución del reactivo con 1/10 (o algo menos) de su volumen por la solución problema, destruye el estado de saturación; por lo tanto, las precipitaciones no serán nunca cuantitativas, disolviéndose algo de la sal triple formada.

Chanet y Bedient, al estudiar las condiciones de precipitación del acetato doble de uranilo y sodio, que ha sido también propuesto para la microdeterminación cualitativa, originando cristales

tetraédricos, dicen que el fracaso de esta reacción en soluciones de múltiple contenido mineral, se deben a la tendencia de los acetatos triples, que eventualmente pueden formarse con los metales bivalentes presentes, a dar soluciones sobresaturadas y compuestos metaestables. Esta última propiedad, también la presentan los acetatos dobles que se forman con uranio y los demás metales alcalinos, y a ella se debe que el potasio, rubidio, cesio y amonio no den como el sodio, precipitados de acetato doble, o requieran para ello, condiciones que vuelven el ensayo impracticable.

Estas observaciones nos permitirán discutir mejor la precipitación de los acetatos triples. La tendencia a dar soluciones sobresaturadas, se comprueba por los largos períodos de contacto requeridos para obtener resultados cuantitativos; por lo menos de media hora en las condiciones más favorables. Cuando es preciso operar con soluciones de sodio muy diluidas, este período debe prolongarse considerablemente; Dwonak y Friedrich-Liebenberg, (72), recomendaron 16 horas de contacto. Además, los resultados, en tales condiciones, son generalmente muy bajos, porque se acentúa el efecto de la dilución del reactivo, despreciable cuando se trabaja con mayores concentraciones.

Salit formuló observaciones sobre la técnica de Butler y Tuthill, que aplicaron con ligeras modificaciones la de Barber y Kolthoff en materiales biológicos, haciendo notar que los resultados con cantidades de 0,1 a 0,5 mg. de sodio, eran malos, debido al efecto de dilución del reactivo que hemos señalado. Reconoce que el uso de exceso grande de reactivo y el control de la temperatura, puede mejorarlos; aunque si no es muy riguroso, acarrea desviaciones en cualquiera de ambos sentidos: valores altos si se enfría demasiado, o bajos en caso contrario. En consecuencia, propone un reactivo no saturado; y para obtener resultados cuantitativos, precipita por adición de sucesivas porciones de alcohol. Esta técnica al parecer, da resultados rigurosos en los fluidos del organismo, pero la composición de éstos es prácticamente constante, y por lo tanto puede operarse en condiciones reproducibles; es dudoso que ocurra lo mismo con los vegetales, donde las concentraciones de sodio y potasio varían entre grandes límites. El volumen de reactivo a añadir está condicionado por el de solución, pero también por la cantidad de potasio presente, debiendo añadirse 10 ml. de reactivo por cada 25 mg. de K. Como por otra parte, es imposible obtener reactivos sin algo de sal triple disuelta, aunque no estén saturados, debe esperarse que la adición de alcohol provoque errores incontralables, por precipitación de sal

~~triple disuelta, aunque no estén saturados, debe esperarse que la adición de alcohol proteja errores incontrolables, por precipitación de sal triple del reactivo en cantidades muy variables en cada caso.~~

Por lo tanto, la técnica original de precipitación en medio acuoso, tiene una validez más general que la de precipitación por alcohol, aunque ésta dé resultados mejores en algunos casos bien definidos.

Con respecto a la técnica de lavado, fué también Salit quien primero puntualizó una deficiencia del método de Barber y Kolthoff. El alcohol de 96% saturado de acetato triple, lo descompone con el tiempo, más rápidamente bajo la acción de la luz, dejando un residuo de color dorado y perdiendo su estado de saturación, lo que se traduce en resultados bajos. Por lo tanto, Salit recomendó como líquido de lavado, el ácido acético de 99,6% en el cual la sal triple añadida para saturarlo, no se descompone. Ball y Sadusk (loc.cit.), reconocieron la exactitud de esas observaciones, y adoptaron la modificación. P. Hald (loc.cit.), recomendó en cambio saturar el alcohol media hora antes de su uso, con exceso de sal triple. Según nuestros ensayos, el alcohol no alcanza su estado de saturación hasta después de 2 a 3 horas de contacto; el lavado según esas recomendaciones nos dió resultados peores que con alcohol mantenido en contacto mucho tiempo con sal triple. En cambio, obtuvimos buenos resultados, igualmente correctos ^{F.A.M.} que con ácido acético, añadiendo a este alcohol un poco de acetato triple media hora antes de usarlo, y agitándolo bien.

El exámen más completo y acertado de la técnica de lavado y su influencia sobre las determinaciones, lo hemos encontrado en Hoffman y Osgood (loc.cit.). Observaron estos autores que la aplicación, sin modificaciones, de la técnica de lavado de Butler y Tuthill (que es substancialmente la de Barber y Kolthoff), en escala microquímica, daba siempre errores por exceso, que se incrementaban al disminuir las cantidades de sodio. Supusieron que el hecho de que esa técnica diera resultados ajustados en macroescala, se debía a la compensación de dos errores, cuyo desequilibrio acarrea desviaciones en la microtécnica: uno, negativo, debido a la incompleta precipitación; otro, positivo, originado en la precipitación "extra" de sal triple, al poner en contacto el precipitado con los líquidos de lavado.

El error negativo es inherente al método, según hemos expresado. El positivo, se debe a la retención por el precipitado y el filtro, de ligeras cantidades de reactivo, que al añadir el alcohol sa-

turado, ocasiona la precipitación de una cantidad de la sal triple que lleva disuelta. Comprueban los autores que el supuesto es correcto, porque los líquidos puros no ocasionan este fenómeno, y además que esta precipitación es abundante con alcohol, y despreciable con acético, saturados. Preponen como líquido de lavado una solución de alcohol con 15% de ácido acético, en la cual la sal triple que se añade para saturarla se conserva sin alteraciones, y que dá en las condiciones de su método, los mejores resultados.

Para terminar con esta discusión, haremos unas consideraciones sobre la técnica de secado del precipitado y el efecto de la agitación.

Barber y Kelthoff recomendaron el secado del precipitado y del filtro con éter o acetona y ulterior pasaje de aire hasta eliminarlos totalmente. Si el secado de los crisoles filtrantes, previo a la verificación de su tara, se ha realizado en estufa, como ha sido nuestra costumbre, los resultados obtenidos con dicha técnica son siempre algo altos, debido a que el enfriamiento provocado por la rápida evaporación de estos disolventes, determina una apreciable condensación de humedad. En algunos días húmedos, realizando un segundo secado en estufa, hemos encontrado condensaciones de agua de hasta 23 mg. Wolfel hizo observaciones análogas y recomendó para el secado, acetato de etilo, pero el fenómeno se produce igualmente con este disolvente. Por lo tanto, conviene terminar el secado en estufa a 100 C. El uso de estos disolventes está de todas maneras justificado, porque reduce a breves minutos dicha operación.

El efecto de la agitación para favorecer precipitaciones cuantitativas, ha sido señalado por muchos autores; pero Barber y Kelthoff no lo mencionan. El uso de este recurso está justificado teóricamente por la facilidad con que los acetatos triples dan soluciones sobresaturadas, y abrevia el tiempo requerido para que la mezcla alcance el equilibrio de saturación, como nos lo ha demostrado la experiencia.

Como resumen de esta exposición, interesa destacar:

1. Que los reactivos propuestos para determinar sodio, no producen precipitaciones cuantitativas, siendo tanto mayores los errores, cuanto más diluida la solución de sodio.
2. Que en el caso general, ^{Dr. A.H.} es aconsejable la adición de alcohol, como lo recomienda Salit, porque puede provocar precipitaciones de la sal triple disuelta en el reactivo, en forma incontrolable.

3. Que el contacto del precipitado con los líquidos de lavado saturados, sobretodo del alcohol, origina precipitaciones "extra", que eventualmente pueden compensar las pérdidas debidas a precipitación incompleta.

4. Que es conveniente terminar el secado de los precipitados, lavados con algunos de los disolventes volátiles recomendados, en estufa a 100 C., para obtener resultados más seguros.

5. Que la agitación no debe omitirse en ningún caso para favorecer precipitaciones cuantitativas.

La coprecipitación del potasio. La presencia de potasio acarrea inconvenientes en la determinación de sodio, debido a que cuando se encuentra en cantidades apreciables, precipita con el reactivo.

Sobre el caracter de este precipitado ha existido durante mucho tiempo cierta confusión. Kolthoff (73), afirmó en un trabajo que se trataba de un acetato doble de uranilo y potasio, ya descrito por Chamet y Bedient. En otra publicación (74), dijo en cambio que es una sal triple, análoga a la de sodio. Feldstein y Ward, fundándose en el color del precipitado obtenido con reactivo de uranilo y níquel, afirmaron que se trataba de acetato doble de uranilo y potasio, cristalizado en agujas y de aspecto idéntico al obtenido con reactivo de Barber y Kolthoff.

Caley y Baker (75), aclararon definitivamente el asunto, encontrando que los diversos reactivos daban un precipitado idéntico, de composición $(\text{CH}_3\text{CO})_3\text{UO}_2\text{K}$. En cuanto a los precipitados obtenidos con litio, que también estudiaron, comprobaron que eran sales triples.

Cuando los diversos autores consideran la determinación del sodio en presencia de potasio, plantean el problema en los términos más dispares. Blanchetière estableció simplemente que una concentración normal de potasio no interfería en la determinación. Krassilchik (76) que estudió el reactivo de Kahane, consideró como éste, que la influencia del potasio era una función de la relación K/Na. Encontró que la técnica de lavado de Kahane daba grandes errores: 1% para un valor igual a 2; 5% para un valor igual a 5, y 20% para un valor igual a 10 de dicha relación. Con algunas modificaciones de esa técnica, que involucraban el lavado con reactivo de Blanchetière, obtuvo buenos resultados.

Dwonsak y Friedrich-Liebenberg plantearon en términos análogo-

gos al problema, y encontraron que la presencia de 8 veces más potasio que sodio, originaba errores del 20%. Otro tanto dígame de Japhé (loc.cit.), cuyas conclusiones a este respecto ya hemos citado. Mulwani y Pollard (77), también examinaron el problema bajo ese aspecto, encontrando que la volumetría según Blenkinsop, con relaciones $K/Na = 12$, y la colorimetría según Mc Cance y Shipp hasta relaciones iguales a 4, permitían buenas determinaciones. Interpretaron esa diferente sensibilidad al potasio, por el hecho de realizarse la precipitación según Mc Cance y Shipp en medio alcohólico, mientras que con la técnica de Blenkinsop, se precipita en medio acuoso.

Esta interpretación contradice las conclusiones del trabajo de C.H.Greene (78), quien encontró, mediante determinaciones de tiempo de precipitación, que la adición de alcohol era favorable, porque incrementaba más la sensibilidad del sodio que la del potasio hacia el reactivo, haciéndolo más específico.

Caley y Foulk establecieron simplemente que el volumen de reactivo a añadir es una función de la cantidad de potasio presente.

Barber y Kolthoff contemplaron el problema en forma más lógica, estableciendo que concentraciones de potasio superiores a 25 mg/ml originan coprecipitaciones; y además, que un mayor incremento de esta concentración determina precipitaciones muy incompletas de sodio; por lo cual aconsejaron que además de los 10 volúmenes de reactivo añadidos por volumen de solución, debía agregarse 10 ml. supletorios por cada 25 mg. de potasio presentes.

Feldstein y Ward confirmaron también esa acción inhibitoria de las sales potásicas en la precipitación de sodio.

Estudio experimental. En algunas experiencias de carácter previo que realizamos, manteniendo la concentración de potasio de una serie de soluciones constante, e igual a 25 mg/ml, y con relaciones K/Na . variables entre 62,5 y 202, encontramos grandes errores, al parecer independientes de dicha relación, pero que progresaban con el tiempo de contacto; de un modo tal, que después de 30 horas se obtuvo un 84% más que el valor teórico. La heterogeneidad del precipitado obtenido en este caso, era ya visible a simple vista, habiendo cristales finos verdosos, y otros granulares más amarillentos. El ácido acético de 99,7% saturado nos dió en estas experiencias desviaciones algo menores que el alcohol saturado.

En vista de los grandes errores observados, decidimos estudiar

este problema en forma sistemática, en relación con tres factores: concentración de potasio, tiempo de contacto, y volumen de reactivo añadido, según que éste fuera estrictamente 10 veces mayor que el de solución o se agregara además la cantidad correspondiente al potasio presente, según la indicación de Barber y Kolthoff (10 ml. por cada 25 mg. de K.)

Soluciones empleadas. 1) ClNa aproximadamente decinormal, obtenido disolviendo ^{sal p.a.} con certificado Merck. 50 ml. de esta solución se evaporan ^{en baño maría}, se secó en estufa 3h. a 105 C y 6 h. a 180 C. Peso del residuo: 2,942 g., correspondiente a una concentración de 2,3149 mg. de sodio/ml.

2). Solución de ClK , preparada a partir de producto p.a. Merck. 10,0 ml. de esta solución, evaporada y secada como en el caso anterior, dieron un residuo de 0,9544 g., que corresponde a 50,05 mg. de K/ml. La determinación como cloroplatinato dió 49,91 mg/ml. Se adoptó para la experiencia el valor 50,0 mg/ml.

Se examinó primero con la solución pura de ClNa el efecto del tiempo sobre la precipitación, comprobándose que bastaba media hora de contacto con el reactivo, con frecuente agitación para obtener resultados cuantitativos, dentro del error experimental.

Para estudiar la coprecipitación, se prepararon mezclas de 0,30 ml. de las soluciones 1 y 2, sin diluir, para concentración de potasio de 25 mg./ml., y diluyendo con agua bidestilada a 0,75 ml y 1,00 ml, para 20 y 15 mg., respectivamente.

En todos los casos, los precipitados obtenidos se lavaron 2 veces con 2 ml. de reactivo, 4 veces con 2 ml de alcohol saturado de acetato triple y 2 veces con 1 ml. de acetato de etilo, cuyo exceso se eliminaba en su mayor parte por pasaje de aire, terminándose el secado en estufa a 100 C durante 20 minutos.

Los resultados constan en el cuadro 1.

El examen de los resultados obtenidos permite deducir algunas conclusiones:

1). Con una concentración de potasio de 15 mg/ml y períodos de precipitación menores de tres horas, los resultados son correctos, con ligeras desviaciones que pueden deberse a errores experimentales. Con 3 horas de contacto (determinación nº 12), ya parece iniciarse la precipitación del potasio.

C U A D R O 1
Estudio de la influencia del
potasio

Det. Nº	sol. ClNa ml.	sol. ClK ml.	concent. de K mg/ml.	vol. soluc. ml.	vol. react. ml.	Tiempo de contacto	peso ppdo. g	peso teórico g	error %
1	0.30	--	--	0.30	3.0	30 m.	0.0462	0.04647	- 0.6
2	0.31	--	--	0.31	4.8	30 m.	0.0482	0.0487	- 1.0
3	0.30	--	--	0.30	4.8	60 m.	0.0464	0.04647	--
4	0.30	--	--	0.30	3.0	60 m.	0.0464	"	--
5	4.0	--	--	4.0	40.0	60 m.	0.6150	0.6193	- 0.7
6	0.30	0.30	15.0	1.00	16.0	30 m.	0.0464	0.04647	--
7	0.30	0.30	15.0	1.00	10.0	30 m.	0.0468	"	+ 0.8
8	0.30	0.30	15.0	1.00	16.0	145 m.	0.0466	"	+ 0.4
9	0.30	0.30	15.0	1.00	10.0	60 m.	0.0464	"	--
10	0.30	0.30	15.0	1.00	16.0	60 m.	0.0461	"	- 0.65
11	0.30	2.00	15.0	6.70	87.0	50 m.	0.0459	"	- 1.2
12	0.30	0.30	15.0	1.00	10.0	180 m.	0.0480	"	+ 3.3
13	0.30	0.30	20.0	0.75	13.5	30 m.	0.0466	"	+ 0.3
14	0.30	0.30	20.0	0.75	13.5	60 m.	0.0487	"	+ 4.8
15	0.30	0.30	20.0	0.75	13.5	180 m.	0.0489	"	+ 5.2
16	0.30	0.30	20.0	0.75	7.5	30 m.	0.0476	"	+ 2.4
17	0.30	0.30	20.0	0.75	7.5	60 m.	0.0475	"	+ 2.2
18	0.30	0.30	20.0	0.75	7.5	180 m.	0.0500	"	+ 7.6
19	0.30	0.30	25.0	0.60	12.0	30 m.	0.0476	"	+ 2.4
20	0.30	0.30	25.0	0.60	12.0	60 m.	0.0482	"	+ 3.7
21	0.30	0.30	25.0	0.60	12.0	60 m.	0.0483	"	+ 3.9
22	0.30	0.30	25.0	0.60	12.0	180 m.	0.0507	"	+ 9.1
23	0.31	0.30	25.0	0.61	6.1	30 m.	0.0486	0.0487	- 0.2
24	0.30	0.30	25.0	0.60	6.0	60 m.	0.0482	0.04647	+ 3.7
25	0.30	0.30	25.0	0.60	6.0	180 m.	0.0492	"	+ 5.9

2). Con 20 mg. de K/ml., y más aún, con 25 mg/ml, los resultados son algo altos, hecho que se atribuye a la coprecipitación. Por lo tanto, la concentración límite de 25 mg/ml., fijada por Barber y Kolthoff, debe considerarse excesiva.

3). Aunque en forma irregular, pero evidente, los errores se incrementan al prolongarse el período de contacto de reactivo y solución, lo que revela que se trata más bien de un fenómeno de post-precipitación.

4). El efecto de la adición de un volumen suplementario de reactivo, según la norma indicada por los autores del método, no queda aclarada con esta experiencia; pero es posible que con grandes cantidades de potasio, y haciendo ensayos análogos, pueda definirse mejor esta influencia.

Discusión. El valor de esta experiencia resulta un tanto precario, debido a haberse operado con cantidades muy pequeñas de sodio. Además para llegar a conclusiones generales, debería estudiarse también la influencia de la relación K/Na, que ningún autor ha definido claramente.

El hecho de que con grandes concentraciones de potasio se obtuvieran precipitaciones solo parciales de sodio, fue interpretado por Barber y Kolthoff como resultado de la fijación del reactivo por el potasio. Habría según esto, una acción inhibitoria sobre la precipitación del sodio debida a la presencia de sales potásicas.

La existencia de una tal acción no puede excluirse enteramente. Miller y Traversa (79), encontraron un efecto análogo cuando se tenía poco sodio en presencia de grandes cantidades de calcio.

Pero practicamente, el efecto de una relación K/Na muy grande, es que obliga a llevar a la sal sódica a una gran dilución, para evitar la interferencia del potasio; y en esas condiciones, el sodio no precipita cuantitativamente ni aún añadiendo el exceso de reactivo indicada por los autores. Si suponemos, además, que este exceso fuera insuficiente para evitar el efecto de fijación del reactivo, quedaría aclarada completamente la acción inhibitoria de las sales potásicas.

Para sintetizar nuestro criterio diremos que la influencia del potasio en la determinación de sodio se manifiesta en dos sentidos: 1: originando resultados altos por post-precipitación, sino se diluye convenientemente; y 2: promoviendo resultados bajos, en los casos de relaciones K/Na muy desfavorables, debido a que obliga a

precipitar el sodio de soluciones muy diluídas. Con ésto queda también precisada la influencia del valor de la relación K/Na en la determinación.

La conclusión práctica que surge de esta discusión, es que cuando el valor de la relación K/Na supera a 200, no puede obtenerse resultados correctos en la determinación de sodio sin una previa eliminación de potasio.

Separación de fosfatos. Los fosfatos interfieren en la determinación de sodio porqué forman con el reactivo un precipitado de fosfato de uranilo.

La separación previa bajo esta misma forma, como lo propone Blanchetiere, o como fosfato férrico según Grabar (80), no es recomendable, por el caracter coloidal de los precipitados, que retienen sodio.

El método de O.R. Overman y F. Garret (81), mediante carbonato de cinc, ensayado por nosotros, no nos dió buenas separaciones con ninguna de las variantes recomendadas por los autores. El de Bougault y Cattelain (82) por precipitación como fosfato triplúmbico fué ensayado tratando de separar el plomo en ~~emese~~ con sulfato de cinc, en lugar de sulfato de magnesio como en la técnica original. No obtuvimos buenas separaciones de plomo con esa técnica, aunque parece que el plomo no molesta.

Otros métodos citados en la literatura, que no ensayamos, son el de Fiske (83), como fosfato amónico magnésico, de ejecución sencilla y excelentes resultados según las constancias bibliográficas recogidas: el del fosfato trimagnésico, ensayado por Kahane, que requiere una ebullición prolongada con hidróxido de magnesio; el de Mc Cance y Shipp, con acetato-hidróxido de cinc alcohólicos, etc.

El método adoptado fué el de precipitación como fosfato tricálcico. Se han descripto 2 variantes: la de Butler y Tuthill, que precipitan en frío y la de Kahane a temperatura de ebullición. La técnica de los primeros, que determinan Na en el filtrado obtenido sin lavar el precipitado de fosfatos, no nos ha parecido conveniente para el caso general, ya que en los vegetales, los contenidos de fósforo suelen ser de 50 a 100 veces mayores que los de sodio, originándose por lo tanto precipitados muy abundantes, que necesariamente retienen este elemento. Por lo tanto, adoptamos la variante de Kahane como

está descrita en el capítulo de la marcha analítica de este trabajo. El método resulta muy recomendable por su sencillez.

El hidróxido de calcio contiene siempre algo de sodio, aunque generalmente está exento de potasio. Para evitar los errores que introduce su uso en la determinación, debe determinarse el contenido y hacer la corrección. Para ello se disuelve 5 g. de hidróxido en la cantidad necesaria de ácido clorhídrico y se filtra (habitualmente hay sílice), evaporando luego a pequeño volumen. La determinación directa en esta solución muy concentrada en sales cálcicas es insegura, obteniéndose resultados muy variables. Miller y Travers (loc.cit.) encontraron que cantidades de sodio del orden de 1 mg. no precipitan cuantitativamente en presencia de 12 g. de cloruro de calcio ni después de una hora. aconsejaron para realizar la determinación añadir 10 mg. de cloruro de sodio y tomar como contenido de sodio en la muestra el excedente de esta cantidad encontrado. Los resultados hallados se reproducen, aunque como principio el método parece inaceptable.

Determinación de potasio. El método de determinación de potasio que se ha reconocido como más exacto es el del cloroplatinato.

Para su ejecución, según la técnica clásica, debe llevarse los metales alcalinos al estado de cloruros. Estos se disuelven en un poco de agua, y en la solución, libre de sales amónicas, y en el caso más general, de rubidio y cesio, se precipita el potasio como cloroplatinato, insoluble en alcohol de 80%, propiedad que se utiliza para separarlo.

Esta técnica requiere una gran cantidad de separaciones hasta llegar a obtener los cloruros; es engorrosa y delicada, y debe considerarse inapropiada para el trabajo de rutina.

Hicks (84), recomendó un método muy elegante, que permite obviar esa separación, consistente en la precipitación del cloroplatinato en las condiciones habituales, disolución en agua caliente de la mezcla de sales insolubles en alcohol y precipitación de platino metálico por reducción del cloroplatinato con magnesio en medio clorhídrico. Los químicos del A. S. A. C. (85) encontraron que este método daba resultados algo bajos.

El método que hemos adoptado es el propuesto por Lindo (86), que Gladding adaptó al caso de los fertilizantes, presentándolo en 1885 a la A. S. A. C. No hemos podido consultar ninguno de estos trabajos en su texto original.

Puede definirse este método como una técnica especial de lavado. Consiste en la evaporación de la solución potásica con ácido cloroplátnico e insolubilización del residuo con alcohol de 80%. Las sales insolubles en alcohol, que impurifican el cloroplatinato, se eliminan tratándolas con solución de cloruro amónico al 20%, y finalmente, se desaloja el exceso de éste por lavados con alcohol de 80%.

Desde la fecha de presentación de este método los químicos de la A. S. A. C. han realizado un prolijo estudio, aún no agotado, pero dentro de un marco muy reducido, como es su aplicación a la determinación de potasio en fertilizantes. Pero dadas las limitaciones impuestas al tema, son pocas las conclusiones generales que pueden deducirse del estudio bibliográfico. En general, los resultados obtenidos en la determinación de potasio soluble son algo bajos, habiéndose atribuido a diversos factores los errores observados: cohesión del potasio por las sales insolubles de la mezcla que constituye el fertilizante, o por las precipitaciones de oxalato cálcico, cuando ha estado en vigencia

esa separación previa en los métodos oficiales; influencia de los iones ácidos presentes, etc. En los trabajos de E. Gordon (87), Foy (88) Brackett (89) y otros autores se encontrarán relatos mas o menos complicados de los esfuerzos realizados por los químicos de la A.O.A.C. para resolver este problema.

Moore y Caldwell (90), estudiaron el efecto de la concentración del alcohol de lavado en los resultados. Observaron que realizando los primeros y últimos lavados que prescribe la técnica con alcohol de 80%, los resultados eran algo bajos con solución pura de sales potásicas; pero los errores aumentaban con la presencia de otros iones, especialmente del medio, a los cuales atribuyeron en consecuencia una acción disolvente del cloroplatinato. Los resultados eran por el contrario altos si se usaba alcohol de 95% en ambos lavados, mientras que resultaban correctos si se usaba alcohol de 92-95% para el primero y de 80% para el último. En consecuencia, recomendaron ese procedimiento.

Hazen (91), que repitió los ensayos de los anteriores, llegó a una interpretación distinta, negando la acción disolvente de los demás iones. aconsejó hacer los primeros y últimos lavados con alcohol de 90%, para evitar los errores de disolución del cloroplatinato con el de 80%.

El método de Lindo-Bladding parece no ser enteramente riguroso. Allen y Gault, y Allen (92), en un trabajo complementario, encontraron en los cloroplatinatos obtenidos con este método residuos insolubles en agua, cuya cantidad dependía de las condiciones de calcinación, siendo en general mayor en cuarzo que en platino. En un trabajo posterior, el mismo Allen estudia cualitativamente dichos residuos.

Por nuestra parte hemos aplicado las observaciones de Moore y Caldwell en las determinaciones de potasio. Además, acostumbramos a preparar el alcohol de 80% diluyendo el de 95% con el volumen requerido de una mezcla en partes iguales de agua y ClH d. 1,19, porque hemos comprobado que diluyendo sólo con agua el alcohol reduce al cloroplatinato que se añade para saturarlo a Pt metálico, el cual provoca una oxidación cada vez mas acelerada del alcohol a aldehído.

En cuanto a la presencia de residuos insolubles en los cloroplatinatos, sólo en contadas ocasiones hemos pedido comprobar su presencia en cantidades insignificantes, que sólo en un caso superaron al mg.

Descripción de la marcha analítica. La solución sulfúrica proveniente de la destrucción se deja enfriar, se añade 40-50 ml. de agua destilada y se filtra, recogiendo en beaker Pyrex de 250 ml. Se lava el balón con porciones de 25 ml. de agua destilada hasta que los líquidos de lavado no tengan reacción ácida, reuniéndolos con el filtrado. Se evapora en baño de arena, bajo campana, hasta total eliminación del ácido sulfúrico. Si se deposita un residuo salino excesivamente abundante, esta eliminación no es completa, formándose bisulfatos difíciles de descomponer; y si además la muestra contiene mucho calcio, la evaporación puede originar proyecciones. En tales casos se filtra por un crisol pequeño 10 G), recogiendo el ácido sulfúrico en tubo de ensayo con tubuladura lateral, y evaporándola por separado, conjuntamente con la pequeña cantidad de agua de lavado del filtro (tres porciones de 3 ml.).

El residuo salino se digiere durante media hora en baño maría hirviente con diez ml. de ácido clorhídrico al 2% y 30 ml. de agua. Se filtra y lava el beaker y el filtro con porciones de 20 ml. de agua hirviente. La solución contiene fosfatos, que deben eliminarse para precipitar sodio, y sales de aminas (y probablemente también amónicas) que interfieren en la determinación de potasio. Para eliminar ambos compuestos, se calienta casi a ebullición, se añade unas gotas de fenilphtaleína y luego hidróxido de calcio en polvo, en pequeñas porciones, hasta alcalinidad. Precipita fosfato tricálcico y se desprende inmediatamente olor a pescado característico de las aminas volátiles. Se las desaloja totalmente evaporando a pequeño volumen en baño de arena: a veces es preciso llegar a sequedad. Cuando el residuo no desprende más olor, la separación de las bases volátiles es completa (reacción de Nessler negativa).

Se filtra al vacío por filtro G), y lava el precipitado de fosfato con porciones de 15 ml. de agua hirviente, suspendiéndolo cada vez homogéneamente sobre el filtro, mediante agitación con varilla de vidrio. El último filtrado debe pasar incoloro, sin nada de rosado. Generalmente bastan tres o cuatro lavados. No debe lavarse excesivamente, porque pasan en solución cantidades apreciables de sulfato e hidróxido de calcio, que en el caso del sodio precipitan al evaporar, obligando a molestas refiltraciones, y en el caso del potasio hacen más largo y oneroso el lavado. Tampoco debe añadirse exceso de hidróxido de calcio al alcalinizar, que origina anómalos efectos.

Cuando el precipitado de fosfatos es escaso, puede también filtrarse sin inconvenientes por papel de filtración rápida sin cenizas (S. y S. 589 banda negra o Whatman nº 41).

El filtrado y líquidos de lavado se llevan a volúmenes en matras aforado, y se toman partes alícuotas para la determinación de potasio y sodio, que deben contener no menos de 10 mg. y 2 mg. respectivamente.

Determinación de potasio. Soluciones necesarias:

1. Solución de ácido cloroplatínico (25 mg. $\text{Cl}_6\text{Pt H}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ / ml)
2. Alcohol de 95%
3. Cloruro de amonio al 20%
4. Alcohol de 80% (obtenido mezclando: 90 ml. de alcohol de 95% con 5 ml. de ClH concentrado y 5 ml. de H_2O).

Las soluciones 2, 3 y 4 se saturan con cloroplatinato de potasio manteniéndolas en contacto con un exceso de dicha sal. Se agitan y filtran previamente a su uso.

La solución tomada para análisis se acidula con medio mililitro de ácido clorhídrico concentrado, se añade exceso de solución de ácido cloroplatínico, y evapora en baño maría hasta consistencia siruposa; debe evitarse llevar a completa sequedad. Se deja enfriar y añade 5 ml. del alcohol de 95%, removiéndolo bien el residuo cristalino con una varilla. Después de 5 minutos de contacto el alcohol, que debe presentar un color definitivamente amarillo, se filtra por un filtro G4 tarado. Se transfiera luego el precipitado al filtro mediante porciones de dos ml. del mismo alcohol, ayudándose con una varilla con goma. Se desalojan esas porciones de alcohol mediante succión y para eliminar completamente el exceso de ácido cloroplatínico se lava con dos porciones de 2 ml. del mismo alcohol. Se continúa el lavado con porciones de 2-3 ml. de la solución de cloruro de amonio, añadidas mediante pipeta, haciéndolas escurrir por las paredes. Se deja en contacto 2 minutos cada vez antes de aplicar succión, y se termina el lavado cuando el precipitado presenta el aspecto característico, sin nada de cristales blancos aciculares de sulfato de calcio u otras sustancias extrañas. Se elimina el exceso de cloruro de amonio lavando cinco o seis veces con porciones de 2 ml. del alcohol de 80%, añadido en la misma forma que en el caso anterior. Se seca en estufa a 135°C durante media hora, y se pesa una vez frío en desecador. Peso $\times 0,1608^\circ\text{K}$.

Es conveniente verificar la presencia de residuo insoluble

en el precipitado lavando el filtro con agua caliente, y tarándolo nuevamente después de secado a 135 C.

Determinación de sodio. Reactivos necesarios:

1. Reactivo de Barber y Kolthoff:

Solución A: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 100 g.
 CH_3COOH al 30% 60 "
 H_2O 500 ml.
Solución B: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 275 g.
 CH_3COOH al 30% 30 "
 H_2O 500 ml.

Se disuelven A y B en baño maria hirviente, y se mezclan aún calientes. Si al enfriar no se formara precipitado se añade 1 g. de acetato triple. Debe dejarse dos días en reposo antes de usarlo.

2. Alcohol de 96%, saturado de acetato triple. Conviene conservarlo en frasco solar caramelo en contacto con un exceso, y es recomendable también añadir siempre un poco más de la sal triple media hora antes de su uso.

3. Acetato de etilo, eter, o acetona.

El volumen de solución tomado para el análisis se acidula debilmente con ácido acético y evapora sobre baño maria, de modo que el volumen final corresponda a una concentración de 15 mg./ml de potasio y de 8 mg./ml de sodio o menor. Si al evaporar hubiera precipitación de sales cálcicas, se las elimina por filtración y evapora nuevamente al volumen indicado. Se añade a la solución un volumen diez veces mayor de reactivo, previamente filtrado, y un exceso de 10 ml. más por cada 25 mg. de potasio presente. Se agita durante 1 @ 2 minutos. Si el precipitado de acetato triple se forma enseguida, basta con cuarenta minutos de contacto para asegurar una precipitación cuantitativa, para lo cual no debe omitirse agitar a intervalos la mezcla. Si el sodio se encuentra en gran dilución, el comienzo de la precipitación demora algunos minutos. En ese caso debe prolongarse el contacto a 2 horas por lo menos, agitando con frecuencia.

Se filtra al vacío por filtro G4 tarado, y después de pasar cuantitativamente el precipitado al filtro mediante el mismo reactivo, y desalojar éste totalmente por aspiración, se lava tres o cuatro veces con 2-3 ml. de reactivo, dejando 2 minutos en contacto cada vez, y luego cinco veces con 2 ml. de alcohol saturado, previamente filtrado, que se hace escurrir por las paredes del filtro mediante pipeta. Finalmente,

se añade dos veces 2 ml. de éter, acetona o acetato de etilo, después de 5 minutos de pasaje de aire, se termina de secar en estufa a 100 C. durante 20 minutos y se pesa.

Peso X 0,01495 = Na.

Mediante esta técnica realizamos ensayos de recuperación añadiendo a algunas muestras cantidades de sodio y potasio del mismo orden que las encontradas en un dosaje previo. Además hicimos determinaciones en paralelo por calcinación sobre algunas de dichas muestras. Las calcinaciones se realizaron en mufla a gas, a temperaturas que pueden estimarse en unos 450 C. (por debajo del rojo incipiente) hasta obtención de cenizas blancas, lo que requería de 15 a 20 horas de calcinación. Las cenizas de la muestra n.º 4, que contenía aproximadamente 1,5 g. de Cl_2 se lixiviaron con agua caliente, después de 6 horas de calcinación y se filtró quemándose por separado el resto del carbón y el filtro. Las cenizas obtenidas, en todos los casos se extrajeron por digestión en caliente con 10 ml. de ácido clorhídrico al 2% y 25 ml. de agua; y luego varias veces con agua caliente. Se filtró por papel sin cenizas, llevando la solución a volumen en matras aferado. El potasio se determinó evaporando directamente un volumen de esta solución con ácido cloro-platínico, y el sodio, previa separación de fosfatos como se indica en la marcha analítica. Los resultados obtenidos constan en los cuadros 2 y 3.

C U A D R O 2

Ensayos de recuperación.

Nº Muestra de	K añadido mg.	K encontrado mg.	Recuperación %	Na añadido mg.	Na calculado mg.	Na encontrado mg.	Recuperación %
1 Sémola	40.0	79.89	100 %	--	--	--	--
2 Glucosa	100.0	101.12	99.25	--	--	--	--
3 Harina arvejas	275.0	560.3	96.9	1.157	2.15	2.27	105.5
4 Conserva tomate	225.0	483.8	98.2	138.9	282.2	284.0	101.3
5 Harina trigo	25.0	50.25	98.4	1.157	1.86	1.93	103.7
6 Leche	260.0	333.3	101.9	23.15	46.07	46.08	100.02

C U A D R O 3

Comparación vía húmeda y calcinación.

Nº Muestra de	K mg. % vía húmeda calcinación	Calcinación vía húmeda	Na. mg % vía hum. calcinac.	Calcinación vía húmeda
1 Sémola	159.6	159.1	--	--
2 Harina arvejas	951.0	929.0	3.32	3.40
3 Harina trigo	128.5	129.6	3.60	3.16
4 Conserva tomate	1564.5	1681	93.09	904.4

Discusión de los resultados. Cuadro 2. Ensayos de recuperación. Los resultados obtenidos con el potasio hacen presumir que también con la destrucción húmeda que hemos estudiado se producen ligeras pérdidas, probablemente por arrastre de pequeñas gotas, y que dada la incidencia de otros errores en las determinaciones pueden estimarse en 1 a 2%.

En lo que respecta al sodio, las recuperaciones 4 y 6 son satisfactorias. De las muestras 3 y 5 se tomaron para el análisis cantidades insuficientes, debido a haberse supuesto mayores contenidos de sodio; los resultados obtenidos, en este cuadro y el siguiente, deben considerarse sin valor, a los efectos de calificar las pérdidas en el proceso de mineralización empleado.

Cuadro 3. Comparación de resultados obtenidos por vía húmeda y calcinación. Los resultados obtenidos con las muestras 1 y 3 por vía seca, a temperaturas aproximadas a 450 C, aunque algo más bajas, son del mismo orden que por vía húmeda, estando las diferencias dentro de los errores de método. Estas muestras dan cenizas ácidas, con predominio de fosfatos; en la muestra 2, de cenizas alcalinas, con apreciable cantidad de carbonatos, se comprueba una pérdida ligeramente mayor en la calcinación, pero el resultado es todavía aceptable. En cambio en la n^o 4, que contiene mucho Cl, los resultados obtenidos por calcinación a baja temperatura son malos, a pesar de haberse lixiviado las cenizas para reducir las pérdidas. Además, aparece una pérdida mucho menor de sodio que de potasio.

En conclusión, no se cumplen nuestras previsiones, en la forma expresada en el primer capítulo de este trabajo. Por el contrario, se comprueban resultados aceptables cuando las calcinaciones se realizan a temperaturas del orden de los 450 C. Por lo tanto, la vía seca debe preferirse a nuestra mineralización por ser incomparablemente más sencilla, en los casos en que las muestras contienen poco Cl. La aplicabilidad de nuestra técnica de mineralización queda limitada, por lo tanto, a las muestras con alto contenido de Cl, y tal vez a las que dan cenizas muy alcalinas, con gran contenido de carbonatos.

BIBLIOGRAFIA

- 1) A.O.A.C. Official and Tentative Methods of Analysis. pág.126 y sig. 4a. ed. (1935).
- 2) P.L.Blumenthal, A.M.Peter, D.J.Healy, J.E.Gett. Journ.Ind.Engin. Chem. 9, 753. (1917)
- 3) Ross. Handbuch der Analytischen. Chem. 1. pag. 853 y 554 (1851).
- 4) S. Kahane y M.R.Dumont. Bull.Soc.Chim. biol. 14 - 1259 (1932).
- 5) J.E.Giesecking, H.J.Snider, C.A.Getz. Ind.Engin.Chem. Anal. Ed. 7. 185 (1935).
- 6) A.O.A.C. loc.cit. pág. 102 (1930)
- 7) V. Villavecchia. Química Analítica Aplicada, edición castellana, tomo II, pág. 103 (1935).
- 8) Leach & Winton. Food Inspection and Anal. pág. 311. 4th. ed.
- 9) Lematte, Boinot, Kahane E. Journ. Pharm. Chem. 5, 325 y 361 (1927) ibid. y Kahane E. Compt.rend.Acad.Sci. 192, 1459, (1931). El autor ha desarrollado el método en numerosos trabajos, resumidos en una monografía: "L'action de l'acide perchlorique sur les matières organiques et ses applications a la chimie analytique.(2 vol.) Hermann et Cie. (1934).
- 10) R. Balke, G. Wehrmann. Bodenkünde u. Pflanzenernähr. 11 253 (1931)
- 11) S. Kahane. Chem. Abs. 32. 882. Monografía citada, parte I, pág.43.
- 12) A. Neumann, Z. Physiol. Chem. 37. 115. (1902/3).
- 13) B. Schulze. Landw. Versuchs- Stat, 88. 397. (1916).
- 14) Hager y Kern. ibid. 87. 365. (1915).
- 15) G. Dénigés. Bull. Soc. Pharm. Bordeaux. 227. (1901).
- 16) G.V. Bordeiana. Ann. Sci. Univ. Jassy. 20. 129. (1935).
- 17) M. Wagnaar. Pharm. Weekblad. 62. 557. (1925).
- 18) K.K.Jarvinen. Z. Nahr. Genussm. 45. 183 (1927).
- 19) L. Revel y M. Ferrand. Bull. Soc. Chim. biol. 17. 1451. (1931).
- 20) G. Magnin. Journ. Pharm. Chin. 8. 1. 333. (1925).
- 21) W. Verbredt. Bull. Intern. Acad. Polonaise Sci. Math. Nat. B-1. 139. (1936).
- 22) M. Duyster. Z. Untersuch. Lebensm. 61. 501. (1932).
- 23) F. Hald. Journ. Biol. Chem. 101. 471. (1933).
- 24) Giral y Pereira, Análisis orgánico funcional. 193 (Madrid.1913).
- 25) G. Bertrand y J. Perietzeanu. Compt. rend. Acad. Sci. 184. 645. (1925).
- 26) Péligot. ibid, 65. 729. (1867).
- 27) A.M.Blanchetiere. Bull. Soc. Chim. France. 31. 807. (1923).
- 28) Zt. Analyt. Chem. 23. 115. (1884).
- 29) Bertrand y Perrietzeanu. Compt. rend. Acad. Sci. 184. 1616 (1925)
- 30) Ann. Z. Krist. 11. 629.

- 31) E.M.Chanot y H.Bédient. Mikrochemie. VI. 12. (1928).
- 32) Bull.Acad.Sci.Zagreb. 16 (1920) (C.A. 15 - 2595).
- 33) Crepas. Ann. Chim. Appl. 16. 219 (1926).
- 34) E. Kahane. Bull. Soc. Chim. Fr. 41. 136. (1927).
- 35) E. Caley., C.W.Foulk. Journ. Am.Chem.Soc. 51. 1664 (1929)
- 36) H.H.Barber, I.M.Kelthoff. *ibid.* 50. 1625 (1928)
- 37) H.Furman, E. Caley, J.C.Schoenever. *ibid.* 54. 1344 (1932).
- 38) Chang y Taen. Sc. Quart. Nat. Univ. Peking. 4. 185 (1934).
- 39) P. Feldstein, A.M.Ward. Analyst. 56. 245 (1931).
- 40) N. Schoerl. Chem. Weekblad. 16. 122 (1939).
- 41) A. Kling. y A. Lassieur. Chim. Ind. 12. 1012 (1924).
- 42) G. Fontés y L. Thivelle. Bull. Soc. Chim. biol. 10. 495 (1928)
- 43) M. Laudat. *ibid.* 10. 757 (1928)
- 44) E. Kahane. Bull. Soc. Chim. Fr. 47. 382 (1930)
- 45) Bull. Soc. Fr. Min. 24. 93 (1901)
- 46) H.H.Barber y I.M.Kelthoff. Journ. Amer.Chem.Soc. 51. 3233 (1929)
- 47) E. Kahane y M.R.Dumont. Bull. Soc.Chim.Biol. 14. 1259 (1932)
- 48) A.M.Butler y E. Tuthill. Journ.Biol.Chem. 93. 171 (1931)
- 49) A. Nam. Bull. Soc. Pharm.Bordeaux. 65, (1927)
- 50) H. Furman y J.C. Schoenever. Journ. Am.Chem.Soc. 53. 2561 (1931)
- 52) D.T.Hwing y H. Wilson. *ibid.*, 51. 2105 (1931)
- 53) I.M.Kelthoff y J.J.Lingane. *ibid.* 55. 1871 (1933).
- 54) *ibid.* 47. 2637. (1925).
- 55) E.G.Ball y J.P. Sadusk. Journ.Biol.Chem. 113. 661 (1936)
- 56) B. Holmes y P.L.Kirk. *ibid.* 116. 377 (1936).
- 57) A. Blankinsep. Journ. Agric. Sci. 22. 511 (1930)
- 58) J.T.Dobbins y R.M. Byrd. Journ. Am.Chem.Soc. 53. 3288 (1931)
- 59) A. Weigbach. Journ. Biol. Chem. 110, 95, (1930)
- 60) E.R.Caley. Journ. Am.Chem.Soc. 52. 1349. (1930)
- 61) Compt.rend.Soc.biol. 99. 1144 (1928)
- 62) R.A. Mc Cance y H.L. Shipp. Biochem. Journ. 25. 449 (1931); *ibid.* 25. 1825 (1931)
- 63) P.W.Salit. Journ. Biol.Chem. 96. 659 (1932)
- 64) Marensi y Gerschan. Rev.Soc.Arg.Biol. 9. 381 (1933).
- 65) W.D.Hoffman y B. Caged. Journ.Biol.Chem. 124. 347 (1938)
- 66) M.C.Darnell y R.S.Walker. Ind.Engin.Chem.Anal.Ed. 12. 243 (1940)
- 67) Chem.Ztg. 43. 739 (1919)
- 68) W.G. Weelfel. Journ. Biol. Chem. 125. 219 (1938)
- 69) A. Elias. An.Asoc.Quím.Arg. 23. 1 (1935)
- 70) D. Japhé. Res.en Chim. Ind. 40. 1127 (1938)

- 71) E.R.Caley. Journ.Am.Chem.Soc. 54. 432, (1932).
- 72) Res.Analyst. 63. 140, (1938).
- 73) I.M.Kolthoff. Z. anal. Chem. 70. 490, (1927).
- 74) *ibid*, Chem.Weekblad. 26. 294, (1929).
- 75) E.R.Caley y W.C.Baker. Ind.Engin.Chem.Anal.Ed., 11. 604, (1939).
- 76) A. Krassilchic. Compt.rend.Acad.Sci. 203. 78, (1936).
- 77) B.T. Mulwani y A.G.Pollard. Journr. Chem.Ind. 56. 128, (1937).
- 78) C.H.Green. Ind.Engin.Chem.Anal. Ed. 8. 399, (1936).
- 79) C.C.Miller y F.Travers. Journ.Chem.Soc. 1390 (1936).
- 80) Bull.Soc.Chim.biol. 11. 58, (1929).
- 81) O.R.Overman y F. Garret. Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 9. 72, (1937).
- 82) J.Bougault y E. Cattelain. Bull.Soc.Chim.biol. 14. 275, (1932).
- 83) C.H.Piske. Journ.Biol.Chem. 47, 59, (1921).
- 84) W.B.Hicks. Journ.Ind.Eng.Chem. 5. 650 (1913).
- 85) Journ.Assoc.Off.Agric.Chem. 21, 356 (1938).
- 86) Chem. News. 44, 129, (1881).
- 87) E. Gordon. Journ.Ass.Off.Agric.Chem. 6, 407, (1923).
- 88) J.T.Foy. *ibid.*, 6, 399, (1923).
- 89) R.N.Brackett. *ibid.* 7, 382 (1924).
- 90) H.C.Moore y R.D.Caldwell. Ind.Eng.Chem. 12, 1188, (1920)
- 91) Hasen. Journ.Ass.Off.Agric.Chem. 5, 657, (1922).
- 92) H.R.Allen y L. Gault. *ibid.* 20. 101, (1937); H.R.Allen, *ibid.*, 21, 104, (1938) y 22, 162, (1939). *F.H.L.*

Determinación de sodio y potasio en agua oxigenada. El Perhidrol Merek está prácticamente exento de potasio y sodio, pero el agua oxigenada corriente del comercio, de 100-110 volúmenes de oxígeno, contiene cantidades apreciables de dichos elementos.

Como este agente oxidante se utiliza en cantidades considerables en el proceso de mineralización que hemos estudiado, se introducen en el análisis errores que es necesario corregir haciendo los blancos correspondientes.

La determinación de sodio por simple evaporación del agua oxigenada, disolución del residuo en agua, etc., es impracticable, debido a que los metales alcalinos quedan, al parecer al estado de peróxidos, originando la precipitación conjunta de sal triple y acetatos básicos de uranilo, que presentan las mismas características que los obtenidos por tratamiento directo de una solución de uranilo con agua oxigenada (amorfos, color más blanquecino que el acetato triple, y extremadamente más insolubles en agua y ácido acético diluido, pero solubles en ácido nítrico). En cuanto al potasio, si bien es cierto que en los casos ensayados no se presentaron dificultades, procediendo así, es conveniente ponerse a cubierto de la posible interferencia de los estabilizantes empleados para conservar el agua oxigenada, que como es sabido, son muy variados. Por lo tanto, ensayamos una técnica que podría tener aplicabilidad general, que consiste en someter al peróxido de hidrógeno a un tratamiento análogo al que usamos en la mineralización de las muestras; siguiendo también la marcha analítica que hemos descrito, para evitar que la presencia eventual de ácido fosfórico como impureza malogre la determinación de sodio.

Descripción de la técnica. A 50 ml. de agua oxigenada, colocados en Erlenmeyer Pyrex de 250 ml., se añade 1 ml. de H_2SO_4 concentrado y se evaporan con precaución en baño de arena. Cuando se ha llegado casi a sequedad, se añade 2-3 ml. más de sulfúrico concentrado, se calienta otra vez y se vierte sobre el sulfúrico 5-7 ml. de HNO_3 d.l.40 gota a gota. Terminada esta operación, se calienta hasta humos blancos de SO_3 , para constatar la ausencia de materia orgánica; se transfiere el contenido del Erlenmeyer a un vaso de precipitación continuando como queda indicado en la marcha analítica.

Con esta técnica hemos realizado los análisis de varias muestras de agua oxigenada que utilizamos en las mineralizaciones, encuen-

trando de 4 a 6,5 mg de sodio y hasta 20 mg de potasio por cien ml.

Destilación del agua oxigenada a presión reducida. Últimamente hemos procurado resolver la dificultad proveniente de las impurezas del agua oxigenada de una manera más cómoda, y, a la vez, inobjetable, ensayando la destilación del agua oxigenada a presión reducida, como aconseja J.W. Meller (Modern Inorganic Chemistry, pág. 230, 1925), (1), a presiones de 15 mm. de Hg.

El aparato está constituido por dos balones de destilación, en uno de los cuales, que se calienta lentamente con baño maría, se introdujo el agua oxigenada de 110 vol. de oxígeno mezclándola con 1/3 de su volumen de SO_4H_2 al 1/3, recogiendo sobre 0,5 ml del mismo ácido en el otro, que se refrigera con hielo y está unido a una bomba de vacío a través de un frasco de Woulff conteniendo solución de KNO_3 , para descomponer el agua oxigenada no condensada y evitar el deterioro de aquella.

La destilación se inicia a 43 C, pasando primero solución diluida, de 15,7 volúmenes de O_2 ; a medida que progresa, puede irse elevando lentamente la temperatura hasta 65 C, y destila agua oxigenada cada vez más concentrada. Cuando se observa en el balón destilador indicios ^{S.H.} de descomposición, se añade agua destilada con una ampolla de decantación y se destila nuevamente. Se repiten las adiciones de agua oxigenada y las subsiguientes destilaciones para agotar lo más posible el líquido, ya que su concentración es sumamente elevada (252 volúmenes de oxígeno en una operación y 180 en otra).

Este ensayo fué controlado valorando cada uno de los destilados obtenidos por iodometría, y nos parece innecesario dar mayores detalles. La concentración de uno de los destilados fué de 152 volúmenes. El rendimiento total de la operación alcanzó a 93%.

La parte experimental de este ensayo estuvo a cargo de la Sra. María Nelly G. de Fernández, a la que me complazco en agradecer su colaboración.

Recuperación de acetato de uranilo de los líquidos residuales de la determinación de sodio.

Por H.A. Puente y P.R. María.

Las determinaciones gravimétricas de sodio con el reactivo de Barber y Kolthoff (1), requieren un consumo elevado de acetato de uranilo, y dado su alto precio y las dificultades de su adquisición actual, se estudió su recuperación.

Algunos trabajos encontrados en la literatura (2), (3), no resuelven el problema de obtener la droga pura. L. Vanino (4), propuso una técnica de preparación de acetato de uranilo anhidro, fundada en la acción del anhídrido acético sobre el nitrato de uranilo, en presencia de ácidos que estalizan el proceso, que nos pareció onerosa, dado el precio del anhídrido acético, por cuyo motivo la desechamos.

Ensayos realizados. La separación del cinc se obtuvo precipitando diuranato amónico con amoníaco, en presencia de cloruro amónico, para evitar la coprecipitación del Zn. El precipitado de diuranato se purificó lavándolo con agua amoniacal que contenía un poco de cloruro de amonio, se disolvió en ácido clorhídrico y reprecipitó. Después de dos o tres precipitaciones, se consiguió eliminar el Zn (reacción negativa con ferrocianuro en el filtrado).

El diuranato purificado se disolvió en ácido acético 1:1 sobre baño maría, se evaporó la solución acética hasta abundante precipitación de sales y dejó enfriar para completar la cristalización. Se filtro por Büchner, lavando varias veces con poca agua fría, para eliminar el acético, luego con acetona para secar, terminando esta operación en estufa a 80 C.

Los cristales así obtenidos, difieren algo en sus propiedades del acetato de uranilo. Su color es amarillo de tonalidad menos verdosa que el de esta sal, característica que también presentan sus soluciones, y su solubilidad en agua y ácido acético diluido es mucho mayor. Al usarlos en la preparación del reactivo se obtuvieron resultados muy bajos en las determinaciones. El examen cualitativo probó la presencia de sales amónicas; y los intentos de eliminarlas por lavado con agua, y por recristalización de su solución acética, no dieron resultado. Se realizó su análisis cuantitativo siguiendo los siguientes métodos;

a). Ácido acético: destilación sobre solución valorada de $K(OH)$ del ácido puesto en libertad por agregado de ácido fosfórico, y titulación del exceso de alcali.

- b). Uranilo: precipitación con NH_3 al estado de $\text{U}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$, calcinación y pesada del U_3O_8 .
- c). Agua: arrastre con xilol recogiendo en tubo de Dean y Stark (5).
- d). Amonio: valorando el amoníaco, puesto en libertad alcalinizando con $\text{Na}(\text{OH})$, y destilando sobre SO_4H_2 valorado, cuyo exceso se titula.
- e). U^{IV} : según Kolthoff y Lingane (6) (valoración con dicromato de potasio usando difenilamina como indicador).

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

UO_2	57,88%
NH_4	3,80"
CH_3COO	37,43"
H_2O	0,3 "
U^{IV}	vestigios.

números que expresados en equivalentes, y hecha abstracción de la pequeña cantidad de agua higroscópica, dan 0,418 de uranilo, 0,21 de amonio y 0,634 eq. de CH_3COO , que demuestran que se trata del complejo $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{UO}_2\text{NH}_4$, descrito en la literatura, (7), con lo cual se explica también su comportamiento.

En vista del fracaso de esta técnica, se hicieron ensayos para obtener el óxido UO_3 . Para ello se calcinó el diuranato amónico al rojo, obteniéndose así U_3O_8 verde. Por disolución de este óxido en nítrico y descomposición térmica del nitrato se obtuvo el trióxido, que por disolución en ácido acético nos dió acetato de uranilo muy puro.

De acuerdo a estos ensayos, proponemos la siguiente Técnica de la recuperación. Los líquidos residuales de la recuperación de sodio se evaporan en vaso de precipitación de 2 l., para desalejar el alcohol. Generalmente, si han estado expuestos a la luz, hay sufrido ya una reducción, y se descomponen dando UO_2 negro, que precipita. En tal caso se filtra y lava el óxido con agua, y en el filtrado y líquidos de lavado se precipita diuranato amónico con amoníaco, previa adición de cloruro de amonio en proporción tal que resulte una solución al 4%, para evitar la coprecipitación del cino. Se transfiere el contenido del vaso a una probeta alta, y después de reposo se decanta la mayor parte del líquido. Se lava dos veces con agua amoniacal con 4% de cloruro amónico, suspendiendo bien en el líquido, cuya mayor parte se elimina por reposo y decantación como anteriormente, y luego se filtra. Se disuelve el diuranato en OH 1:2, diluye a volumen grande y repite la precipitación y lavado como anteriormente. Se ensaya en el diuranato la presencia de Na , disolviéndolo un peso en

Cl_2H , precipitando con la cantidad justa de amoníaco y añadiendo al filtrado solución de ferrocianuro. Si la reacción es positiva se repite la precipitación, lavado etc.

El diuranato purificado, conjuntamente con el trióxido precipitado durante la evaporación inicial, se secan sobre baño de arena y calcinan al rojo, removiéndolo a veces la masa, hasta que sea perfectamente verde, sin puntos amaranzados. Se lava el U_3O_8 por decantación varias veces con agua caliente, y se disuelve en ácido nítrico 1:2, calentando suavemente en baño maría; se evapora a sequedad en baño de arena y luego se calcina por debajo del rojo incipiente, con lo cual el nitrato se descompone dando vapores nitrosos y dejando el trióxido de color amaranzado rojizo como residuo. Debe evitarse un calentamiento excesivo, que originaría otra vez U_3O_8 . Se digiere el trióxido con porciones sucesivas de ácido acético 1:1 sobre baño maría, hasta disolución total. La solución acética de acetato se evapora hasta abundante precipitación de sal, se retira del baño y deja enfriar para completar la cristalización. Se filtra por Büchner grande, se lava 2-3 veces con poca agua destilada fría, para eliminar el acético, y luego 3 veces con acetona para secar, desalojando el exceso de pósta por pasaje de aire, y se termina el secado en estufa a 80 C o mejor, alternando calentamientos en estufa con permanencias en desecador a vacío. Por evaporación de las aguas madres puede obtenerse otra fracción un poco impurificada por la presencia de acetatos básicos, que como demostró Collami (8), se producen al calentar las soluciones aceto-acéticas de acetato de uranilo. Para evitar al ^{simular el} mismo estas impurezas debe trabajarse con soluciones concentradas en acético, evitando que un depósito cristalino sin contacto con el líquido se adhiera a la pared de la cápsula, durante el proceso de evaporación.

Observaciones sobre la técnica. La presencia de carbonato de amonio en el amoníaco usado para precipitar el diuranato, complica en extremo la separación, requiriéndose a veces cuatro precipitaciones para eliminar el cine completamente. Esto podría atribuirse también en parte a la formación de diuranato de cine al alcalinizar, según han establecido Dobbins y Byrd (9).

Después de finalizado este trabajo hemos encontrado, revisando la bibliografía de sodio, que E. Kahane (10), recomienda una técnica de recuperación análoga. La única diferencia consiste en la forma de llegar al trióxido, que este autor obtiene por calcinación del diuranato a 300 C. Según nuestra experiencia, cuando se tiene grandes cantidades de diuranato la eliminación de amoníaco no es com-

pieta, de modo que el método que proponemos permite obtener un acetato de uranilo más puro. En cambio la técnica de Kahano tiene la ventaja de ser más sencilla y de ejecución más rápida.

Bibliografía

- 1). H.H.Barber-I.M.Kelthoff. Journ.Am.Chem.Soc. 50,1625,(1928)
 - 2). L. Westenberg. Res.en Chem.Abst. 31,334, (1937).
 - 3). Masayoshi, Ishikoshi y Yasuo Harada. Journ.ChemSoc. Japan, 56, 1234, (1935).
 - 4). L. Vanino. Chem. Zt., 35,1005,(1911).
 - 5). A.O.A.C. Off.and Tentat. Methods of Anal. 3rd. ed., pág. 53 (1930)
 - 6). I.M.Kelthoff-J.J.Lingane. Journ.Am.Chem.Soc. 55,1871,(1933).
 - 7). Passal. Traité de Chimie Minérale, T.II,256.
 - 8). Bull. Soc. Chim. Fr. 41,1291,(1927).
 - 9). Journ. Am. Chem. Soc. 53,3288,(1931).
 - 10). Bull. Soc. Chim. Fr. 47, 382, (1927).
-

RESUMEN Y CONCLUSIONES:

I). Se ha estudiado la destrucción de materia orgánica con agua oxigenada de 30 volúmenes de O_2 y ácidos nítrico y sulfúrico, observándose las siguientes hechas:

1. El agua oxigenada tiene un papel regulador en el proceso de reducción del ácido sulfúrico por la materia orgánica, moderando su violencia.

2. Los materiales muy concentrados, de escasa humedad, requieren un pretratamiento con gran cantidad de H_2O_2 y poco NO_2H .

3. La destrucción con estos agentes no es completa, requiriéndose una etapa sulfonítrica final, análoga a la de la técnica de Denigés.

4. Aunque es factible conseguir una destrucción total, casi siempre se encuentra en el residuo, una pequeña cantidad de aminas, procedentes de la descarboxilación de los aminoácidos, que interfieren en la determinación ulterior de K.

II). Se han examinado y discutido las condiciones de precipitación del sodio como acetato triple, formalándose observaciones sobre lavado y secado de los precipitados e influencia de la agitación, y demostrándose que la técnica condiciona algunos errores inevitables (precipitaciones incompletas, por la dilución del reactivo, precipitaciones "extra" por los líquidos de lavado, etc.).

III). Se ha estudiado experimentalmente la coprecipitación del potasio, en relación con su concentración, tiempo de contacto con el reactivo y volumen de este, demostrándose: 1) que la interferencia del potasio se debe a un fenómeno de post-precipitación; 2) que el límite de concentración del potasio, de 25 mg/ml. como lo fijaron Barber y Koltzoff, debe reducirse a 15 mg/ml. Se discute y define la influencia que la relación K/Na tiene en la determinación.

IV). Se propone una marcha analítica sencilla para determinar K y Na y se realizan ensayos de recuperación y determinaciones comparativas por vía húmeda y calcinación, a los efectos de calificar la mineralización propuesta. Se comprueba que la calcinación a 450 C. da resultados aceptables en general; pero con muestras de alto contenido de Cl los resultados que da la vía húmeda son muy superiores.

V). Se propone el método de determinación de Na y K en agua oxigenada, y se dan indicaciones para purificarla por destilación a presión reducida.

VI). Se propone, en colaboración con el Dr. H.A. Fuente, una técnica de recuperación de nitrato de uranilo.

F. L. 79