

Tesis de Posgrado

Determinación de sodio en presencia de potasio, por el método del acetato triple

Martinez, Hugo Osvaldo

1945

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:

Martinez, Hugo Osvaldo. (1945). Determinación de sodio en presencia de potasio, por el método del acetato triple. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0401_Martinez.pdf

Cita tipo Chicago:

Martinez, Hugo Osvaldo. "Determinación de sodio en presencia de potasio, por el método del acetato triple". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1945. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0401_Martinez.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

REGENERACION DE SODIO EN PRESENCIA DE POTASIO POR EL

METODO DEL ACETATO TRIPLE

TESIS PARA EL DOCTORADO EN QUIMICA

HUGO OSVALDO MARTINEZ

F.C.S.F. y C.

-1968-

6211 401

Padrino de t eis: DOCTOR HERINALDO VANOGSI

A MIS PADRES

Este trabajo, sin pretensiones de innovar en el campo de la investigación, tiene tan sólo el mérito de condensar en sus páginas la opinión personal que me formara del problema durante el tiempo que me dedicara al estudio del mismo; los juicios formulados no pretenden agotar el tema ni ser definitivos: son, en este interesante capítulo de la Química Analítica, apenas un paso más que, a modo de introducción, forma parte de un plan más vasto y su presentación llena solamente un requisito reglamentario para optar al título de Doctor en Química.

Al someterlo a la consideración de los señores Profesores, creo oportuno destacar la gentil colaboración de las autoridades de la Oficina Química Nacional de la Capital, doctores Abelledo y Ruspini, al facilitar su ejecución en los laboratorios de esa Dependencia, así como también la del doctor Vanessi, cuya sabia dirección y oportunos consejos presiden el espíritu del presente trabajo.

RESEÑA BIBLIOGRÁFICA.-

(1)
Desde que Blanchetière en 1923 aplicó para la determinación cuantitativa del sodio, el método propuesto por Streng en 1881 para la investigación cualitativa de ese elemento al estado de acetato triple de uranilo, magnesio y sodio, fueron poco a poco desplazados tanto el método del picocantimoniato de potasio, como el del nitrito de bismuto y cesio.

Las determinaciones de sodio y potasio en presencia uno de otro al estado de cloruros o de sulfatos y la valoración del potasio como elcrocoplatinato o perclorato, para obtener el sodio por diferencia, no ofrecían la confianza que una determinación directa del sodio podía asegurar y una vez que apareció el método de Blanchetière, a pesar que los datos satisfactorios obtenidos por el autor se atribuyen a una compensación de errores, las investigaciones en esta rama se consagraron a mejorarlo y a encontrar la posibilidad de modificarlo a fin de hacerlo más efectivo en presencia de otros iones que interferían, sobre todo potasio y litio.

Así surgieron los métodos al acetato triple en los
que el magnesio podía reemplazarse por zinc⁽³⁾, cobalto⁽⁷⁾, níquel⁽¹¹⁾,
⁽³²⁾ manganeso y cobre⁽⁴⁰⁾.

El método del acetato de uranilo y magnesio ha sido
objeto de estudio por parte de numerosos investigadores, debiendo
destacarse por su carácter crítico los de Caley y Foulk⁽⁶⁾ y Kaha-
⁽⁹⁾ne.

Ateniéndose a la opinión de algunos autores^{(11,12,}
^{6,23)}, el más apropiado para determinar pequeñas cantidades de sodio
es el de zinc y uranilo y siendo éste el problema que se presenta en
las sales de potasio, se lo tomó como base para este trabajo. De to-
dos modos es difícil una comparación de los métodos propuestos, en
virtud de que las técnicas empleadas son variables.

En un resumen del Chemical Abstracts (20,3144,1926), se
atribuye a Kling y Lassieur⁽²⁾ una modificación al método de Blan-
shetière, en la que se substituye el acetato de magnesio por acetato
de zinc, dándose como lugar de publicación "Chimie et Industrie", 12, 1012,
(1924). Remitiéndonos a dicha revista, comprobamos que la variante que
estos autores proponen, consiste en el reemplazo del acetato de mag-
nesio, por carbonato de magnesio. También Keltheff⁽³⁾ en 1927 al apli-
car el reactivo a la determinación cualitativa del sodio, manifiesta
en su comunicación haber encontrado una cita en la que Kling y

Lassieur determinaban cuantitativamente el sodio con acetato de zinc y uranilo, pero confiesa no haber hallado precedentes a este respecto; proporciona como citas bibliográficas las dos anteriores. Queda pues sin aclararse el origen del método.

(4)
En 1928, Barber y Kolthoff intentaron con éxito la aplicación cuantitativa del reactivo a la determinación gravimétrica del sodio y al año siguiente los mismos autores estudiaron el método en presencia de otros cationes, particularmente rubidio, cesio, potasio y litio.

A partir de entonces el método sirvió de base a numerosos trabajos. En algunos de ellos se substituyó la pesada del precipitado por una volumetría del uranio o del zinc, o bien por una colorimetría del uranio, mientras otros no fueron más que una aplicación del reactivo a la determinación de sodio en compuestos minerales o biológicos.

El reactivo de Kolthoff consiste en una mezcla de dos soluciones de acetato de zinc y de acetato de uranilo. La concentración de esas sales en el reactivo es de 7,6% de acetato de uranilo y 22,8% de acetato de zinc. Cuando se mezclan estas dos soluciones y se dejan reposar una o dos días, precipita como sal triple el sodio que impurificaba las drogas, quedando de esta forma

saturado el reactivo. En el caso de drogas exentas de sodio debe agregarse una muy pequeña cantidad de este ión. Si el precipitado que se forma es mucho, las determinaciones con ese reactivo darán, en general, resultados bajos, que pueden deberse, según señala Scheerl (33), a un agotamiento del reactivo.

La solubilidad del acetato triple en el reactivo aumenta con la temperatura, por eso debe cuidarse que durante la precipitación, la temperatura sea aproximadamente la misma que aquella a la cual se separó el precipitado del reactivo. Este control, al que Ball y Sadusk (27) dieron poca importancia, cuidando solamente evitar grandes variaciones, fué considerado como un detalle delicado por otros autores. La temperatura más cómoda para efectuar las determinaciones es la de 20°C (19,26) por ser la temperatura media en un laboratorio, pero si se quiere una precipitación completa debe operarse por debajo de los 10°C (12,13,16). En algunos casos se aconsejó el uso de termostatos (19,25).

Dicha solubilidad podía disminuirse por agregado de alcohol, ya sea en el momento de la determinación (17), o bien al preparar el reactivo, pero ese agregado disminuía también la especificidad ya que el potasio coprecipitaba a una concentración menor que en medio acuoso (3,10).

La precipitación es también incompleta si no se

tiene la precaución de usar volúmenes pequeños de solución y un gran exceso de reactivo, por lo menos diez veces el volumen de solución empleado. Aún así se destruye el estado de saturación del reactivo, siendo notable el error en las determinaciones de pequeñas cantidades de sodio (menores que 0,1 mg) ⁽¹⁷⁾. En estos casos es conveniente un mayor exceso de reactivo ^(35,39).

Las cantidades de sodio a determinar gravimétricamente pueden llegar hasta un decigramo ⁽²⁹⁾. Como es conveniente que la concentración de sodio no sobrepase los 8 mg por ml y debiendo usarse un volumen de reactivo diez veces mayor que el de solución, resulta que esa cantidad de sodio a determinar demanda una cantidad grande de reactivo. Por otra parte, el gran volumen que el precipitado ocupa en el filtro dificulta los lavados del mismo. Cuando las cantidades son menores de 1 mg (hasta 0,05 mg de sodio) resulta de mayor importancia práctica la determinación volumétrica (Kalthoff y Lingane) ⁽¹⁹⁾.

El método se aplica en soluciones neutras de sales de sodio, ya sea por evaporación de los ácidos volátiles ⁽¹⁰⁾, o neutralizando la solución ácida con óxido de zinc ⁽¹²⁾ e de magnesio ⁽²³⁾. Sin embargo Eimecke y Harns ⁽²¹⁾ recomiendan el uso de un exceso de ácido acético en el reactivo, puesto que en esta forma ⁽²⁹⁾ aumenta la solubilidad del complejo potásico. También Liegeois

aprovecha la influencia de la acidez sobre la precipitación del potasio; comprobó que en presencia de hasta 6 % de ácido clorhídrico, el potasio no molestaba para una relación de potasio a sodio igual a 68.

En cuanto al anión, se consideran como más convenientes el cloruro y el nitrato (29) (23) .Con sulfatos, Canessa obtuvo resultados bajos y Guevara errores por exceso. Haslam y Beeley (35) estudiaron la determinación de sodio en el sulfato de potasio, previendo que podía servir para cualquiera otra sal de potasio, muchas de las cuales podían transformarse rápidamente en sulfatos.

La precipitación puede ayudarse mediante agitación, dejando luego reposar antes de iniciar la filtración. Barber y Kelthoff (12) encontraron que 30 minutos eran suficientes, mientras Mac Canse y Shipp (29,39,41) recomiendan una hora y algunos aún más (1cc.cit) .Ball y Sadusk consideran más importante la agitación que el estacionamiento prolongado.

La filtración se efectúa mediante succión por crisoles de vidrio filtrante con porosidad para precipitado fino (Schott u Gen. Jena 10 C 4). En caso de usar pero más grueso (10 C 3) debe colocarse una capa delgada de amianto (25) . Pueden también usarse crisoles de Cooh (13,35,43) .

El precipitado se lava en el filtro cuatro o cinco veces con dos ml de reactivo cada vez, pudiendo usárseles para trasladar las últimas porciones del precipitado adherido al vaso; luego cinco veces con el alcohol de 96% (2 ml cada vez) y éter sucesivamente.

El acetato de cine uranilo y sodio es algo soluble en el alcohol de 96% que se usa para lavarlo (33), de modo que debe saturársele por agregado de un exceso de sal triple, que se separa por filtración antes de usarlo. Esto es importante cuando las cantidades de sodio a determinar son inferiores a cuatro miligramos.

(30)

Hoffman y Osgeod en una interesante discusión sobre la técnica del lavado de este precipitado, observaron que la luz descomponía rápidamente dicha solución, perdiendo así su estado de saturación. Señalan además una extraprecipitación originada al ponerse en contacto los líquidos de lavado con el reactivo. Esa cantidad de precipitado, que se adhiere a las paredes del vaso, disminuye usando una solución al 15% de ácido acético glacial en alcohol, saturados con acetato triple y es despreciable cuando se lava con ácido acético glacial, también saturado con el precipitado. Este último ya había sido empleado anteriormente en determinaciones de sodio en materiales biológicos (17,27). Se qui-

tan con éter o acetona las últimas porciones de los líquidos anteriores y luego de hacer pasar aire durante unos minutos, se deja en el cálculo de la balanza de 20 minutos a una hora (35) antes de pesarlo.

El enfriamiento provocado por la evaporación rápida de estos líquidos, ocasiona una condensación de humedad en las paredes del filtro, de modo que en esos casos es necesario (28) completar el secado en estufa a 80-100°C durante unos minutos (38) y pesarlo en las condiciones anteriores, después de enfriarlo.

Cuando la determinación se haga volumétricamente, el precipitado se lava en el vaso, eliminando los líquidos por succión a través de un filtro pequeño que Kelthoff y Lingane detallan en su trabajo.

Barber y Kelthoff obtuvieron resultados exactos hasta alrededor de 0,5 % con cantidades de sodio cercanas a los tres miligramos como mínimo y en general se considera a ésta como la aproximación del método, aunque en manos de otros investigadores los errores han sido algo superiores (8,36) .

Los métodos volumétricos están afectados por errores mayores, que varían según el procedimiento seguido, tal vez debido a las muy pequeñas cantidades con que se opera.

El precipitado tiene la fórmula:



El agua de cristalización está fuertemente unida ya que el calentamiento a 110°C no produce pérdida de peso y a temperaturas mayores (125°C) se descompone con desprendimiento de ácido acético.

(33,34)

Schoerl determinó cuantitativamente el contenido de agua de estos precipitados, por secado a 80°C en presencia de anhídrido fosfórico y en el vacío, encontrando para el acetato de zinc uranilo y sodio, algo más de seis moles de agua, dependiendo de la humedad del aire en que se pesa (6,5 en aire de humedad media).

En la colución en que se va a determinar sodio deben estar ausentes: litio, fosfatos y arseniados. El primero da con el reactivo un precipitado análogo al de sodio, difícil de distinguir de éste aún al microscopio. Los otros dos precipitan con el uranilo.

La influencia que diversas sales ejercen en estas precipitaciones fué motivo de estudio por parte de numerosos investigadores. En general pueden llevarse a cabo en presencia de amonio, Ba, Ca, Sr, Mg, Fe, Zn, Pb, Mn y Ni (4,5,12,16,25,28,33,36). El trabajo de Eisecke y Harms (loc.cit.) incluye una tabla con el comportamiento de diversos iones y las concentraciones en que son to-

terados.

La coprecipitación del potasio en estas determinaciones, fué una de las más estudiadas, al tratar de valorar el sodio en su presencia. En determinada concentración precipita junto con el sodio en forma de agujas entrelazadas, netamente diferenciables del complejo sódico ^(10,29), respondiendo a la fórmula: ^(17,29,31)
 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOK}$

Barber y Kalthoff admiten como máxima una concentración de 50 mg de cloruro de potasio por mililitro, señalando con cantidades mayores, errores positivos. Por encima de 150 mg de potasio por ml las precipitaciones de sodio son incompletas, hecho que atribuyen a que parte del reactivo es tomado por el potasio para formar el acetato doble. En ese caso aconsejan agregar 10 ml más de reactivo por cada 25 mg de potasio presentes.

Cuando la relación de potasio a sodio es muy desfavorable, efectúan la separación del potasio como perclorato, precipitándolo con perclorato de amonio en un medio alcohólico de 72 %, llegando en esa forma a determinar alrededor de 1 % de sodio en el cloruro de potasio, con una aproximación de 1 a 2 %.

⁽¹⁰⁾
Montequí y De Sábba en 1930 señalaron que una concentración de potasio de 13 miligramos por mililitro molestaba ya en la investigación del sodio con el reactivo de Kalthoff. Res-

miendan separarlo con perclorato de zinc.

En otros casos se intentó hacer una reprecipitación del precipitado impuro, pero siempre con resultados poco satisfactorios. (35, 38)

De los trabajos leídos se deduce que el problema de la reprecipitación del potasio no está definitivamente resuelto, especialmente en lo que se refiere a la cantidad de potasio que permite resultados aceptables en la determinación del sodio. Algunos autores encararon el problema desde el punto de vista de la relación de potasio a sodio, siendo también diversas las conclusiones a que arribaron (12, 16, 18, 20, 29, 38, 41)

La precipitación puede hacerse en la solución resultante de la separación de los grupos 1 a 4 en la marcha analítica corriente.

Los fosfatos, frecuentes en los materiales biológicos, son eliminados de diversas maneras: con mezcla magnesia- (5) , hidróxido de bario (10) , acetato básico de zinc en medio alcohólico (12, 16) (14) (28) , acetato de plomo (33) , carbonato de zinc , carbonato básico de magnesio , estétera.

ESTUDIO DEL METODO.-

Las determinaciones se hicieron gravimétricamente siguiendo el método de Barber y Kolthoff. Durante el transcurso del trabajo se expondrán algunos inconvenientes encontrados, y la adaptación de algunas modificaciones tendientes a eliminarlos.

Se empleó el reactivo propuesto por aquellos autores:

Solución A:

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10 g
CH_3COOH al 30%	6 g
Agua c.s.	65 g

Solución B:

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30 g
CH_3COOH al 30%	3 g
Agua c.s.	65 g

Después de disueltas separadamente las sales en A y B por calentamiento (70-80°C), se mezclan las soluciones y se deja reposar 30 ó 40 horas antes de comenzar a usarlo. Si no se-

parase sal triple, es necesario agregar una pequeña cantidad de sodio al reactivo, con objeto de saturarlo con el precipitado. Se obtuvieron errores negativos de hasta 3 %, empleando el reactivo preparado con drogas de alto contenido de sodio como impureza y que separaba gran cantidad de precipitado al mezclarlas.

El reactivo a usar se separa del precipitado por filtración, antes de la determinación, asegurándose de esta forma que la precipitación se hace a la misma temperatura para la cual se halla saturado el reactivo. Evitando grandes cambios de temperatura en el transcurso de la operación (reposo, filtración y lavado), cosa fácilmente susceptible en el laboratorio, se suprime el uso de termómetro, aconsejado por algunos autores.

Se hicieron determinaciones en solución del cloruro de sodio puro que contenía desde 10 hasta 1 mg de sodio por ml y se estudió la influencia del volumen de reactivo al de solución, del tiempo de reposo, agitación, filtración, lavado y secado.

El volumen de reactivo usado para precipitar fué por lo menos diez veces el de solución empleado.

Después de 30 minutos de reposo la precipitación es completa. Con tiempos de reposo de 24 horas, los posibles cambios de temperatura pueden conducir a resultados erróneos.

Una vez agregado el reactivo es necesario agitar

unos minutos hasta que aparezca el precipitado. De otra manera la precipitación sólo es completa después de un estacionamiento de varias horas. Con quince minutos de agitación los resultados son satisfactorios, no siendo necesario posterior estacionamiento.

En las filtraciones se usaron: erisoles con placa de vidrio filtrante Schott u. Gen C 4, Jena; C 3, de poro más grande y erisoles de Cooch. Con los C 3 los resultados fueron bajos, comprobándose que algo de sal triple pasaba a través de ellos. Los erisoles de Cooch no permiten un lavado tan eficiente como los otros, ya que no es posible efectuar una suspensión del precipitado en el líquido de lavado. De modo que solo se aconseja el uso de los C 4.

Desde el comienzo se observaron errores por exceso, que aumentaban a medida que disminuían las cantidades de sodio. Se trabajó con los líquidos de lavado saturados a una temperatura de dos o tres grados menos que a las que se efectuaban las determinaciones, para descartar la posibilidad de una sobresaturación que se rompía al filtrar por succión. Se usó una trompa de agua en las filtraciones, pues una bomba de alto vacío producía un enfriamiento notable que se traducía en una separación de la sal triple disuelta en los líquidos.

Luego de varias determinaciones en las que los errores se repetían, se vió que durante los trasvases de las últimas porciones del precipitado con ayuda del reactivo, por evaporación de este último quedaban adheridas a las paredes del vaso, partículas de acetato de zinc y uranilo que no eran redisolubles durante los lavados posteriores y que de esta forma se pesaban en el filtro como sal triple.

Se ensayó la substitución del reactivo por ácido acético glacial saturado con acetato triple para efectuar los trasvases y lavados. Los resultados obtenidos fueron buenos y a partir de aquí se descartaron los lavados con el primero. Se eliminó el acético con cuatro o cinco porciones de 2 ml cada una de alcohol de 95-96 % saturado con el precipitado y luego con dos de éter etílico. Es seguro terminar el secado en estufa a 80-100°C durante 5 ó 10 minutos, pues se observó la condensación de agua en las paredes del filtro, debido a la evaporación rápida del éter; en algunos casos se observó el mismo fenómeno en el interior del filtro, pudiendo provenir del agua disuelta en los líquidos con que se lava el precipitado.

Se pesa después de 25-30 minutos de retirado de la estufa. No se observaron variaciones de peso por calentamiento prolongado a 105°C, ni por permanencia de una hora en el sáculo de la balanza.

La filtración es lenta debido al tamaño pequeño del pere. Cuando se trató de acelerarla usando aspiración fuerte, se pudo observar el enfriamiento apuntado, que diere resultados altos. Una trompa de agua provee un vacío adecuado, sin que se noten los defectos mencionados.

Las determinaciones hechas en presencia de potasio muestran que la coprecipitación de este elemento es una función de la relación de potasio a sodio. El valor máximo de ésta, que permite buenos resultados, es igual a 5.

Los errores por exceso que mencionan Barber y Kellthoff al haber una concentración de potasio mayor de 25 mg por ml, corresponden a aquellas determinaciones en que la relación de potasio a sodio es mayor que 5, si bien estos autores no encararon el problema desde el punto de vista de aquella relación. Liegeois es el único que encontró para este método el valor antes anotado.

Tratando de disolver el precipitado en agua y gotas de acético para volverlo a precipitar en la forma usual, no fué posible obtener datos concordantes.

Es obvio agregar que las determinaciones de sodio en presencia de potasio, sólo podrán llevarse a cabo en aquellos casos en que se cumpla la condición antedicha. Puesto que no es ésta la situación corriente, dado que aún en las sales comercialmente puras de potasio esa relación es enormemente mayor, debió

intentarse la separación del potasio como perchlorato y la determinación de sodio en el filtrado. El método utilizado por Barber y Kelthoff y que varios autores emplearon, es el siguiente:

Disolver 1 gramo de cloruro de potasio en 5 ml de agua; agregar a éstos simultáneamente una solución caliente de 3 g de perchlorato de amonio en 3 ml de agua y 25 ml de alcohol de 95 % quedando de esta forma el perchlorato de potasio en un medio alcohólico de 72 %. Enfriar la mezcla a la temperatura ambiente, filtrar y lavar el precipitado 5 veces con porciones de dos mililitros de alcohol de 95%. Evaporar el filtrado a sequedad, tomar el residuo en 1 ml de agua y precipitar el sodio con 10 ml de reactivo. Si la sal de potasio contiene más de 1 % de sodio, el residuo debe disolverse en más agua y tomar una parte alícuota.

Tal como consignan sus autores, se llegó a determinar alrededor de 1 % de sodio en el cloruro de potasio, con una exactitud de 1-2 %. A medida que disminuía el porcentaje de sodio, los errores iban siendo mayores. Para cantidades menores de 0,5 % el método es poco seguro, habiendo desviaciones de hasta 9 %.

La cantidad de sal obtenida por evaporación del filtrado hizo necesario tomarla en 3 ó 4 ml de agua en lugar de 1 como indica el método, siendo entonces de 40 ml el volumen de reactivo empleado en la precipitación.

Con objeto de dosar el sodio en el filtrado de la determinación del potasio como persulfato, se estudió la influencia del ácido perclórico en la precipitación del acetato de zinc, uranilo y sodio.

La experiencia ha confirmado el marcado carácter buffer que posee el reactivo.

Las determinaciones hechas utilizando las soluciones de ácido perclórico del comercio, permitieron usar hasta 0,7 g de ácido por cada 10 ml de reactivo, ya que ésa era la cantidad contenida en 1 ml de la solución. Cuando se usó 1 g de ácido perclórico, (1,42 ml de solución al 70 %), los resultados bajos que se obtuvieron se deben sin duda a que no se guarda la relación de 1:10 en los volúmenes de solución a reactivo.

De modo que la valoración del sodio en presencia de un exceso de ácido perclórico puede llevarse a cabo observando las mismas precauciones aconsejadas en el método general.

PARTI EXPERIMENTAL.-

Reagas.

Cloruro de sodio: se usó CINA para análisis marca B.J.H. recristalizado en C^{11} y secado en ampolla de paltino a 350-400°C, hasta constancia de peso. Con él se prepararon soluciones con cierta cantidad de sodio por mililitro, las que fueron empleadas en las determinaciones

Cloruro de potasio: marca Merck p.a. El ensayo a la llama no acusaba la presencia de sodio.

Acetato de uranio: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a. marca Schering-Kahlbaum. Se ensayó la técnica de recuperación propuesta por Puente y Morin en anales de la Asociación Química Argentina, 22, 95, (1941), con buenos resultados. El producto resultante dió un título de 99,9 % de acetato de uranio.

Acetato de zinc: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a. marca Parke's y Analer.

Acido acético: glacial purísimo.

Alcohol etílico: 95-96 %, puro. No deja, por evapora-

ción.

Eter etílico puro.

Ácido perclórico: p.a. marca Baker's, 70-72 %. Una acidimetría del mismo dió un título de ácido perclórico de 70,6 %.

Perclorato de amonio: preparado por neutralización del ácido perclórico con NH_4OH p.a., filtrado y secado. Un gramo de la sal, disuelta en 10 ml de reactivo no daba precipitado en una hora.

INSTRUMENTAL.-

El material empleado fué de vidrio Pyrex; las precipitaciones se efectuaron en vasos pequeños (30-50 ml) bien desengrasados.

Tanto el reactivo como los líquidos de lavado se conservaron en frascos de vidrio común. El alcohol saturado con el precipitado, que se descomponía por acción de la luz, debió colocarse en frascos color caramelo.

La separación del precipitado que saturaba estos líquidos, se hizo por papel de filtro de poro pequeño, un momento antes de la determinación.

Para medir los volúmenes de solución de cloruro de

sodio y de potasio se empleó una pipeta de 2 ml graduada al 0,02 de ml, previamente controlada.

Los crisoles C 4 de vidrio filtrante se lavaron después de cada determinación, con ácido clorhídrico diluido (más o menos 3 %), constatándose su tara luego de cada tratamiento.

La técnica propuesta para las determinaciones, es la siguiente, constando los resultados obtenidos, en la tabla II: un volumen de solución de la sal de sodio que no contenga más de 8 miligramos de sodio por mililitro, se precipita en un vaso pequeño con diez veces su volumen de reactivo; se agita con varilla hasta unos segundos después de la aparición del precipitado y se deja reposar por lo menos 30 minutos; se filtra por succión con una prempa de agua, trasvasando por porciones de 2-3 ml cada vez, pasando las últimas partículas del precipitado con ácido acético glacial saturado con la sal triple (5-6 ml); luego se lava con alcohol etílico de 95-96 % también saturado con el precipitado (4-5 lavados con 2 ml cada vez) y finalmente 2 veces con 6cc ml cada una de éter etílico, tratando siempre de efectuar en cada lavado una suspensión del precipitado en los líquidos. Llevar 10 minutos

a estufa a 100°C; enfriar y luego de 10-15 minutos de permanencia en el cálculo de la balanza se pesa. El peso del precipitado multiplicado por 0,01495 da la cantidad de sodio en la muestra.

Cuando las determinaciones se hacen en el filtrado alcohólico proveniente de la determinación del potasio como perclorato, es conveniente no llevarlo a sequedad, suspendiendo la evaporación cuando el líquido comienza a oscurecer; de este modo se evitan carbonizaciones por acción del ácido perclórico, las que falsearían los resultados al quedar como partículas insolubles.

DETERMINACION DE SODIO CON ACETATO DE ZINC Y URANIO.-TABLA I.-

Influencia del tiempo de precipitación:

Sodio tomado	Solución	Reactivo	Reposo	Sodio hallado	Error
g	ml	ml	min.	g	%
0,00435	1	10	30	0,00432	- 0,7
0,00411	1	10	30	0,00413	+ 0,5
0,00207	1	10	45	0,00207	0,0
0,00207	1	10	60	0,00206	- 0,5
0,00210	1	10	15 h.	0,00212	+ 0,9
0,00210	1	10	24 h.	0,00210	0,0
0,00104	1	10	30	0,00104	0,0
0,00104	1	10	24 h.	0,00104	0,0

Influencia del volumen de reactivo en relación al de solución:

Tiempo de precipitación: 30 minutos.

Sodio tomado	Solución	Reactivo	Sodio hallado	Error
g	ml	ml	g	%
0,00437	1	10	0,00439	+ 0,5
0,00120	1	10	0,00120	0,0
0,00100	1	10	0,00100	0,0
0,00435	1	20	0,00434	- 0,2
0,00207	1	20	0,00206	+ 0,4
0,00120	1	30	0,00120	0,0
0,00120	1	30	0,00120	0,0
0,00446	2	20	0,00445	- 0,2
0,00440	3	30	0,00437	- 0,7
0,00438	4	40	0,00433	- 1,1
0,00210	2	20	0,00210	0,0
0,00207	2	30	0,00208	+ 0,5
0,00207	3	40	0,00206	- 0,3
0,00411	1	5	0,00403	- 1,9
0,00411	2	10	0,00406	- 1,2
0,00411	3	10	0,00399	- 2,9
0,00411	3	20	0,00408	- 0,7
0,00120	2	10	0,00118	- 1,9

Se constata que 30 minutos de reposo son suficientes; mayor estacionamiento no tiene influencia en los resultados.

La relación del volumen de solución al de reactivo debe ser 1:10, obteniéndose precipitaciones incompletas cuando aquella es menor.

DETERMINACION DE SODIO CON ACETATO DE ZINC Y URANILIO.-TABLA II.-

Resultados obtenidos al aplicar la técnica descrita en la página 22

Volúmen de solución: 1 ml

Volúmen de reactivos: 10 ml

Tiempo de precipitación: 30 min.

Lavados con ácido acético glacial saturado con acetato triple, alcohol etílico saturado con acetato triple y éter etílico.

Sodio tomado	Sodio hallado	Error
<u>g</u>	<u>g</u>	<u>%</u>
0,00481	0,00481	0,0
0,00414	0,00413	- 0,2
0,00210	0,00212	+ 0,9
0,00210	0,00210	0,0
0,00207	0,00206	- 0,5
0,00207	0,00207	0,0
0,00120	0,00120	0,0
0,00120	0,00120	0,0
0,00100	0,00100	0,0
0,00100	0,00100	0,0

Si en lugar del ácido acético se usa el reactivo para efectuar los primeros lavados, los errores alcanzan en algunos casos a +6% .

DETERMINACION DE SODIO CON ACETATO DE ZINC Y URANILO.-TABLA III.-

Influencia del potasio en las determinaciones:

Volúmen de solución: 1 ml
 Volúmen de reactivos: 10 ml
 Tiempo de precipitación: 30 min.

Potasio tomado	Sodio agregado	Relación K/Na	Sodio hallado	Error
K	K		K	%
0,004	0,00478	0,8	0,00479	+ 0,2
0,006	0,00478	1,3	0,00477	- 0,2
0,008	0,00478	1,7	0,00476	- 0,4
0,010	0,00478	2,1	0,00481	+ 0,6
0,015	0,00478	3,1	0,00479	+ 0,2
0,020	0,00478	4,2	0,00482	+ 0,8
0,025	0,00478	5,2	0,00482	+ 0,8
0,030	0,00478	6,2	0,00487	+ 1,9
0,008	0,00239	3,4	0,00239	0,0
0,012	0,00239	5,0	0,00240	+ 0,4
0,015	0,00239	6,2	0,00245	+ 2,5
0,020	0,00239	9,2	0,00250	+ 4,6
0,004	0,00120	3,4	0,00120	0,0
0,006	0,00120	5,0	0,00120	0,0
0,008	0,00120	6,8	0,00125	+ 4,1
0,020	0,00400	5,0	0,00399	- 0,2
0,030	0,00600	5,0	0,00602	+ 0,3
0,040	0,00800	5,0	0,00792	- 1,0

El potasio comienza a precipitar junto con el sodio, cuando la relación de potasio a sodio es mayor que 5. Esta coprecipitación es independiente de la concentración de potasio, siempre que se mantenga aquel valor de la relación K/Na.

DETERMINACION DE SODIO CON ACETATO DE ZINC Y URANIO.- TABLA IV.-

Separación del potasio con persulfato de amonio.

Luego de separar el potasio con persulfato de amonio en alcohol de 72 %, se determinó el sodio en la forma descripta. El residuo de la evaporación alcohólica se disolvió en 4 ml de agua y se precipitó el sodio con 50 ml de reactivo.

Cik	Sodio agregado	Sodio hallado	Error.
g	g	g	%
1	0,01306	0,01318	+ 0,9
1	0,01018	0,01027	+ 0,3
1	0,00994	0,01007	+ 1,4
1	0,00870	0,00861	- 1,1
1	0,00697	0,00605	+ 1,4
1	0,00597	0,00592	- 1,0
1	0,00440	0,00451	+ 2,5
1	0,00438	0,00441	+ 0,7
1	0,00207	0,00199	- 3,9
1	0,00120	0,00126	+ 4,8

En esta forma puede determinarse de 0,5 a 1 por ciento de sodio en el cloruro de potasio, con un error de 1 a 2 %.

DETERMINACION DE SODIO CON ACETATO DE ZINC Y URANIO.-TABLA V.-

Influencia del ácido perclórico:

Volúmen de solución: 1 ml

Volúmen de reactivo: 10 ml

Tiempo de precipitación: 30 min.

ClO_4H g	Sodio tomado g	Sodio hallado g	Error %
0,14	0,00411	0,00413	+ 0,2
0,34	0,00411	0,00415	+ 1,0
0,44	0,00411	0,00410	- 0,2
0,48	0,00411	0,00409	- 0,4
0,59	0,00411	0,00412	+ 0,2
0,68	0,00411	0,00411	0,0
0,49	0,00210	0,00210	0,0
0,59	0,00210	0,00209	- 0,5
0,59	0,00207	0,00205	- 0,9
0,69	0,00210	0,00210	0,0
0,69	0,00207	0,00208	+ 0,5
0,59	0,00105	0,00105	0,0
0,69	0,00105	0,00104	- 0,9
(x) 0,97	0,00438	0,00434	- 0,9 (x)
(x) 0,97	0,00438	0,00433	- 1,1 (x)

(x): el volúmen de solución fué de 1,42 ml.

ClO_4H g	Sodio tomado g	Solución ml	Reactivo ml	Sodio hallado g	Error %
1,4	0,00438	2	20	0,00440	+ 0,4
2,1	0,00438	3	30	0,00437	- 0,2
2,8	0,00438	4	40	0,00435	- 0,6

Per cada 10 ml de reactivo pueden haber hasta 0,7 g de ácido perclórico. Mayores cantidades de perclórico requieren un mayor volúmen de solución y por lo tanto más reactivo para no alterar la relación 1:10 de los volúmenes de solución a reactivo.

CONCLUSIONES.

Se estudió el método para determinar sodio con acetato de zinc y uranilo.

Las determinaciones en presencia de potasio muestran que la coprecipitación de este elemento es una función de la relación de potasio a sodio, siendo igual a 5 el valor máximo de ésta, que permite resultados aceptables en la determinación de sodio.

Se constata que la separación del potasio con perclorato de amonio en medio alcohólico permite determinar como mínimo 0,5 % de sodio en el cloruro de potasio con un error de 1 a 2 %.

Las determinaciones de sodio en presencia de ácido persulfúrico pueden llevarse a cabo observando las mismas precauciones aconsejadas en el método general.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) : A. Blanchetière. Bull. Soc. Chim. 33, 807 (1923).-
- (2) : Kling y Lassieur. Chimie et Industrie 12, 1012 (1924).-
- (3) : I. M. Kelthoff. Z. Anal. Chem. 70, 397 (1927).-
- (4) : Barber y Kelthoff. J. Am. Chem. Soc. 50, 1625 (1928).-
- (5) : Ibid. 51, 3233 (1929).-
- (6) : Caley y Foulk Ibid. 51, 2664 (1929).-
- (7) : E. A. Caley Ibid. 51, 1965 (1929).-
- (8) : L. Bonneau. Bull. Soc. Chim. 45, 788 (1929).-
- (9) : E. Kahane. Ibid. 47, 302 (1930).-
- (10) : Montequi y de Sádaba. Anales soc. españ. fis. quim. 28, 255 (1930).-
- (11) : Feldstein y Ward. Analyst 56, 245 (1931).-
- (12) : Mac Canon y Shipp. Biochem. J. 25, 449 (1931).-
- Ibid. 25, 1825 (1931).-
- (13) : Dobbins y Byrd. J. Am. Chem. Soc. 53, 3288 (1931).-
- (14) : Bougault y Catelain. Compt. Rend. 193, 1093 (1931).-
- (15) : Butler y Tuthill. J. Biol. Chem. 93, 171 (1931).-
- (16) : Russnyak y Hatz. Z. Anal. Chem. 90, 186 (1932).-

- (17) : P.E.Salif. J.Biol.Chem. 96,659 (1932).-
- (18) : Lang y Mück. Z.Anal.Chem. 93,100 (1933).-
- (19) : Kalthoff y Lingane. J.An.Chem.Soc. 55,1871 (1933).-
- (20) : Makarev y Bukind. J.Gen.Chem.U.R.S.S. 2,881 (1933)
Chem.Zentr. 105-II-287 (1934)
C.A. 28,3026 (1934).-
- (21) : Finzeke y Harms. Z.Anal.Chem. 92,130 (1934).-
- (22) : Malyaref y Tudenish. Zavedskaya Lab. 3,904 (1934)
C.A. 29,2473 (1935).-
- (23) : J.Canessa. Rev.facultad cienc.quim.La Plata 10,87 (1935).-
- (24) : Churchill, Bridges y Miller. Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 8,348 (1936).-
- (25) : Miller y Traves. J.Chem.Soc. 1390 (1936).-
- (26) : Ball y SeGusk. J.Biol.Chem. 113,661 (1936).-
- (27) : Holmes y Kirk. Ibid. 116,277 (1936).-
- (28) : Overman y Garret. Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 9,72 (1937).-
- (29) : R.Liegebis. Ing.Chim. 21,169 (1937).-
- (30) : Hoffman y Osgood. J.Biol.Chem. 124,347 (1938).-
- (31) : Suley y Baker. Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 11,604 (1939).-
- (32) : E.Lava. J.Biol.Chem. 132,487 (1940).-
- (33) : M.Schoerl. Rec.Trav.Chim. 59,729 (1940).-
- (34) : Ibid. 59,303 (1940).-
- (35) : Haslam y Beeley. Analyst 66,185 (1941).-

- (36) : N.Veselevsky. Hidrochem.Material U.R.S.S. 12,3 (1941)
C.A. 37,4029 (1943).-
- (37) : Ibid. 12,25 (1941)
C.A. 37,4029 (1943).-
- (38) : F.Marin. An.Asoc.Quim.Arg. 30,240 (1942).-
- (39) : J.Mir. Afinidad 19,365 (1942).-
- (40) : Caloy y Rogers. Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 15,32 (1943).-
- (41) : Sobel,Kruss y Krumer. J.Biol.Chem. 140,501 (1941).-

Fuq. O. Marín