

Tesis de Posgrado

Semi-micro determinación volumétrica de K como cobaltinitrito

Liska, Isabel Beatriz

1946

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:

Liska, Isabel Beatriz. (1946). Semi-micro determinación volumétrica de K como cobaltinitrito. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0459_Liska.pdf

Cita tipo Chicago:

Liska, Isabel Beatriz. "Semi-micro determinación volumétrica de K como cobaltinitrito". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0459_Liska.pdf

- FACULTAD DE CIENCIAS, EXACTAS, FISICAS Y NATURALES. -

- UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES -

TRABAJO DE TESIS PRESENTADO POR

ISABEL BEATRIZ LISKA

PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN QUIMICA

TITULO

"SEMI-MICRO DETERMINACION VOLUMETRICA DE K COMO COBALTINITRITO"

- BUENOS AIRES -

- 1946 -

Tesis - 459

Al presentar este trabajo a la consideración de los Sres. Profesores, deseo expresar aquí mi más sincero agradecimiento al Profesor Dr. Reinaldo Vanossi, bajo cuya dirección he realizado mi tesis y por quien he sido gentilmente guiada y aconsejada.-

- A MIS PADRES -

"SEMI-MICRO DETERMINACION VOLUMETRICA DE K COMO COBALTINITRITO"

1954

La precipitación de sales de potasio, con soluciones de cobaltinitrito de sodio, fué estudiada por primera vez con profundidad por R. H. Adie y T. B. Wood (1). Dichos investigadores notaron, que tratando soluciones de sales de cobalto, con soluciones concentradas de nitrito de sodio y de nitrito de potasio se formaban precipitados, destacándose la poca solubilidad del cobaltinitrito de sodio y potasio.- Esto llevó, a la utilización de una solución de cobaltinitrito de sodio, como test cualitativo del potasio.- Llegando los autores a afirmar que, mediante la investigación de la naturaleza y composición de los precipitados, podría llegarse a un método cuantitativo.-

Sugirieron dos métodos:

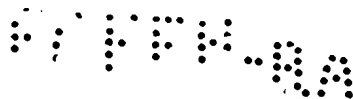
- a) Precipitación del potasio con solución de cobaltinitrito de sodio y pesada del precipitado obtenido.-
- b) Estimación de la cantidad de potasio por titulación de los grupos nitritos del precipitado por permanganato de potasio.-

Para ambos métodos era necesario establecer, si los precipitados obtenidos, tenían o no, una composición constante.-

Realizaron para ello, el análisis de diversas muestras, encontrando los siguientes valores:

	Término medio					
K	17,2	17,1	-	-	17,2	17,2
Na	4,9	5,0	-	-	4,9	5,1
Co	13,2	-	13,0	13,2	13,1	13,0
NO ₂	61,2	-	61,2	-	61,2	60,8
H ₂ O	4,1	-	-	-	4,1	3,9
					100,5	100 (1)

(1) Estos valores corresponden teóricamente a la fórmula:



$K_2 Na Co (NO_2)_6 H_2O$.

Hallaron que el método de análisis que más convenia era el siguiente: alrededor de 1 gramo de la sal fué calcinado.-El cobalto se convierte en Co_3O_4 , mientras que el sodio y el potasio quedan como nitritos.-

El residuo fué hervido con agua y filtrado.- El cobalto fué pesado como Co_3O_4 , o bien como metal despues de reducir con hidrógeno en crisol de Rose.-

El filtrado acidificado con clorhidrico, fué evaporado a sequedad, calcinado y el residuo pesado como cloruro de sodio y cloruro de potasio, este fué determinado separadamente por el método del cloroplatinato.

El filtrado alcoholico fué evaporado, el platino quitado por reducción y el sodio pesado como cloruro y luego como sulfato.-

Para la estimación de los nitritos, la sal fué hervida con hidróxido de sodio, filtrado el $(OH)_3Co$ formado y el líquido titulado con permanganato de potasio, luego de acidificar con sulfúrico.-

El agua de cristalización, fué determinada por ignición de la sal, en un tubo de combustión, pasando los gases desprendidos sobre cobre calentado y reducido, que destruye los óxidos de nitrógeno, y recogiendo el agua en un tubo de calcio, previamente pesado.-

Basándose Adie y Wood en los resultados de estos analisis establecieron la fórmula: $K_2 Na Co (NO_2)_6$, para los precipitados obtenidos.-

Estimación gravimétrica

Diez ml de una solución al 1 % de cloruro de potasio, fué precipitada con 10 ml de cobaltinitrito de sodio, con adición de 1 ml de ácido acético glacial.- El precipitado, se deja estar toda la noche, luego se filtra a través de un filtro Gooch.-

Se lava el precipitado con acético al 10 %, hasta que los líquidos de lavados pasan incoloros, y finalmente una vez con agua.-

Se seca a 125º grados, y se lleva a peso constante.-

Los resultados de las determinaciones gravimétricas realizadas por dichos autores revelan:

1) Que el potasio es totalmente precipitado.-

2) Que pueden asegurarse resultados exactos siempre que las cantidades de potasio a determinar, esten comprendidas entre 0,5 y 1 % (en K_2O) dentro de estas concentraciones, el precipitado deposita rapidamente y es facilmente retenido por el filtro.-

3) A mayores diluciones, el precipitado deposita lentamente, se adhiere con más fuerza a las paredes y pasa a través del filtro.- A una concentración de 0,2 % el peso del precipitado fué 6 % más bajo que el calculado.-

4) Que estas deficiencias se deben a la solubilidad de la sal que estimaron en 1: 20.000; y a dificultades mecanicas propias de la recolección de un precipitado tan fino.-

Estimación volumétrica

Una vez hecha la precipitación, la filtración debe hacerse por filtro Gooch, porque el papel interfiere en la titulación con permanganato de potasio.-

Cuando el precipitado ha sido lavado, este conjuntamente con el filtro se colocan en un vaso, y se hierven con solución diluida de hidróxido de sodio.- El filtro y el $(OH)_3Co$ precipitado, son quitados por filtración.-

El líquido, que contiene todos los grupos nitritos es llevado a 100 ml.- 20 ml son acidificados y rapidamente titulados con MnO_4K N/10.

Los autores aconsejan realizar una segunda titulación, en la cual el ácido es añadido luego de agregar la casi totalidad del MnO_4K , requerido.- Se evitan así pérdidas de óxidos de nitrógeno.-

El punto final es nítido y preciso.-

En 1907 W. A. Drushel (2) modifica el método de Adie y Wood, con el fin de asegurar una composición constante y un precipitado más fácilmente filtrable.- Notó, que^m la titulación de los grupos nitritos del precipitado, el cobalto es reducido de acuerdo a un equivalente de nitrato, los otros 11 equivalentes, son óxidados por el agente oxidante empleado.-

A idéntica conclusión llegan Bowser (3), Kramer y Tisdall (1921) (5), Lewis (1934) (15), y Piper (1934) (20).-

Estos resultados fueron probados por Brown, Robinson y Bronwing (1938) (23).-

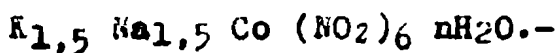
Si el precipitado tiene la composición $K_2Na Co (NO_2)_6$, determinada por Adie y Good, el factor estequiométrico es 7, lo cuando la acción del cobalto es considerada.- Sin embargo, este factor teórico es muy raramente obtenido, debido a la composición variable del precipitado.-

A. Vürthein (7) en 1921 efectuó un estudio cualitativo muy completo de la precipitación del potasio como complejo, estableciendo las condiciones para obtener una composición constante:

1) Emplear un exceso de sal de cobalto.-

2) Efectuar la precipitación en presencia de un fuerte exceso de sal de sodio.-

Dando como fórmula de composición del compuesto, la siguiente:



Concluyendo, que las variaciones observadas, son debidas a distintos grados de hidratación del complejo.- Años más tarde, Van Rysselberge (13) atribuye la composición^{no} estequiométrica del precipitado a la variabilidad de la mezcla formada por mono y trihidrato de $K_2 Na Co (NO_2)_6$.-

Bonneau (9) (1929), empleando el método de Vürthein llega a las

siguientes conclusiones:

a) Que el complejo cobaltinitrito de sodio y potasio, tiene una composición constante, a partir de un cierto tenor de sales de sodio, y que responde a la fórmula dada por Adie y Wood.-

b) Esta concentración da una relación Na/K muy cercana a 25.-

c) Que la composición del complejo, deja de ser constante cuando la concentración de sales de sodio, es inferior a la concentración límite.- $(Na/K)_s = 22$

En esas condiciones, la molécula se enriquece en potasio y la fórmula tiende a ser $K_3 Co (NO_2)_6 nH_2O$ (sal de Fischer).-

d) Que para una determinada concentración de sales de sodio, el complejo tiene más potasio, a medida que la temperatura se eleva.-

e) Que los resultados obtenidos corroboran los de Adie y Wood y niegan los de Vürthein.-

En 1920 Kramer (6) y en 1921, Kramer y Tisdall (5), describen, una técnica mediante la cual, la reacción puede ser aplicada al suero sanguíneo.- Encuentran, coincidiendo con otros investigadores, que la mayor dificultad estriba en la propiedad, que tienen tanto el sodio como el potasio, de formar distintas sales con el cobalto.-

Basándose en esto, R. S. Hubbard (16) establece:

1) Que es necesario adoptar un valor para el factor de conversión, el cual relaciona, los nitritos determinados, con su equivalente en potasio.-

2) Las condiciones en que la precipitación tiene lugar, deben ser cuidadosamente standardizadas.-

3) En muchos casos, para asegurar resultados exactos, es necesario determinar para cada técnica en particular, el factor de conversión.-

El autor establece, condiciones simples de precipitación, en las

cuales, cuando el potasio esta comprendido entre 0,05 mg y 0,8 mg, el complejo tiene aparentemente una composición definida.-

En tubos de centrifuga conteniendo 1 ml de solución (0,05 a 0,8 mg) se añade 1 ml de solución de acetato de sodio (100 gr en 250 ml de agua destilada), seguido de un ml de cobaltinitrito de sodio preparado según Kramer y Tisdall (5).-

Los tubos se dejan, en agua con hielo, de media a dos horas.- Transcurrido este tiempo, los tubos son centrifugados, el precipitado lavado dos o tres veces con líquidos orgánicos, (acetona diluida) disuelto y titulado con permanganato de potasio.-

Con cantidades mayores de 1 mg y menores de 0,05 mg, los resultados no son satisfactorios.-

Dicho autor afirma, que dentro de las concentraciones establecidas, las desviaciones del valor medio, son siempre menores del 2 % ; desviaciones mayores, deben atribuirse en general, a variaciones introducidas en la técnica, con propósitos experimentales.-

La influencia de la relación Na/K fué estudiada por numerosos investigadores.-

Scheuler y Thomas (18) (1933), comprobaron que cuando se trabaja, con exceso de sales de sodio, se obtienen los mejores resultados, lo que fuera ya establecido por Cunnighan y Perkin (4) y tambien por Bonneau

Realizan precipitaciones en medio alcohólico y a temperaturas de 6°C, encontrando que a una concentración de alcohol del 25 %, los precipitados corresponden a la fórmula $K_{1,57} Na_{1,43} Co (NO_2)_6$.-

Dichos precipitados estan formados por cristales de gran tamaño, siendo por lo tanto facilmente retenidos por los filtros.- Observaron que cuando el precipitado es dejado en reposo durante largo tiempo, la cantidad de potasio recobrado es mayor lo que ya había sido notado por Van Rysselberg (13) (1931)

Destacaron además la influencia de la reacción de la solución sobre la cantidad recuperada.- Encontrando que obtenían mayor cantidad de precipitado, a partir de soluciones hechas justamente ácidas con acético, mientras que la recuperación era menor, cuando partían de soluciones netamente ácidas o básicas.-

Anteriormente Peng (12) (1928) había controlado indirecta y parcialmente este punto, cuando añade ácido acético a la solución hasta desaparición del color rojo de la fenolftaleína.-

Scheuler y Thomas (18) a diferencia de otros autores, realizan una sola titulación con MnO_4K , obteniendo resultados exactos siempre que la temperatura sea lo suficientemente alta y la adición de ácido y permanganato, estrictamente regulada.-

En 1934 C.S. Piper (20) publica un extenso trabajo, en el que estudia la influencia de diversos factores, sobre la precipitación del complejo.-

Realiza una serie de determinaciones, utilizando el reactivo de Adie y Wood y otra serie, usando soluciones separadas de nitrato de cobalto al 20 %, nitrito de sodio al 35 % y ácido acético glacial.-

Precipitación con el reactivo de Adie y Wood

10 ml de solución saturada de cloruro de sodio son añadidos a cantidades conocidas de potasio y evaporados a seco.- Cuando el residuo está frío, se disuelve en 10 ml de ácido acético al 10 %; luego son agregados 10 ml de solución de cobaltinitrito de sodio.- El precipitado se deja estar toda la noche a temperatura ambiente, luego es filtrado, lavado y titulado.-

Encontramos como método cuantitativo de titulación, el siguiente: el precipitado es añadido a una solución acidificada de MnO_4K standard (exceso conocido).- Se hierve, se agrega cantidad conocida de sal oxálica y finalmente se titula el exceso de esta, con MnO_4K hasta ligera co-

loración rosada.-

Aplicando esta técnica, llega a las siguientes conclusiones:

- 1) Las recuperaciones son cuantitativas entre 1 y 50 mg de potasio.
- 2) El precipitado no es constante en su composición y contiene siempre menos potasio que el indicado por la fórmula $K_2 Na Co (NO_2)_6$.-
- 3) La relación de K/Na en el precipitado aumenta a medida que aumenta la cantidad de potasio a determinar.-
- 4) La temperatura influye sobre los resultados.-
- 5) Establece que el calcio, magnesio, hierro, aluminio, fosfatos, sulfatos y cloruros no interfieren.-
- 6) Investiga la solubilidad del precipitado y halla recomendables como líquidos de lavados, soluciones de alcohol o éter al 35 %.-

H. W. Lohse (21) realiza determinaciones de cantidades de potasio comprendidas, entre 0,2 y 4 mg, utilizando el procedimiento usado por Taylor (11) que efectúa las precipitaciones en medio acuoso e hidroalcohólico, saturando previamente con cloruro de sodio.- Los precipitados obtenidos son dejados 24 horas a una temperatura de 2° a 3°.-

Valora gravimetricamente, y para indicar que los precipitados varían en su contenido de potasio de acuerdo con las condiciones de precipitación, propone la fórmula general $(K/Na)_3 Co (NO_2)_6$.- La relación $(K/Na)_3$ indica dicha variación.- Hamburger (28) había ya propuesto en 1915 una fórmula similar.-

Lohse efectúa, además una serie de determinaciones utilizando el mismo procedimiento, pero con la variante de estimar electrolíticamente el cobalto de los precipitados, de acuerdo con el método de Pregl (29).-

Entre los numerosos métodos que permiten la determinación de pequeñas cantidades de potasio, existen algunos basados en reacciones

colorimétricas del cobalto.- Algunas de ellas aplicables a la determinación de potasio en sueros.-

Leberman (30) precipita y lava de acuerdo a la técnica de Kramer y Tisdall (5), descompone el precipitado con ácido clorhídrico y compara el color, con los de una serie de soluciones estándares de potasio, tratadas de igual manera.-

El método de Takahashi (32) está basado en el color marrón oscuro que se forma, cuando el cobaltinitrito de potasio y de sodio, previamente disuelto en ácido, es tratado con sulfuro de amonio.-

Yoshimatsu (31) usa un ml de suero, precipita y lava de acuerdo con Kramer y Tisdall, disolviendo luego el precipitado en ácido nítrico, y reduciendo el producto resultante con dimetilglioxima y sulfuro de sodio.-

Sobel y Kramer (19) descomponen el precipitado (previamente lavado con alcohol al 50 %) con clorhídrico, y el cobalto es determinado colorimétricamente luego de añadir pirofosfato de potasio, cisteína y peróxido de hidrógeno.-

Robinson y Putman (22) efectúan determinaciones colorimétricas de muy pequeñas cantidades de potasio del orden de 0,03 mg a la temperatura ambiente y de 0,006 mg a bajas temperaturas, utilizando como reactivo una solución de cobaltinitrito de sodio.-

Además realizan precipitaciones con cobaltinitrito de plata, considerándolo como el agente precipitante de mayor sensibilidad para el potasio.- Estiman así 0,002 mg de potasio a 0°C, usando acetona como líquido de lavado.-

D.S. Brown, R.R. Robinson y Browning (1938) (23) desarrollan un método más simple y más rápido que cualquiera de los métodos similares

descriptos, desde el original de Adie y Wood (1).-

El potasio es precipitado con cobaltinitrito de sodio a la temperatura ambiente y en un tiempo relativamente corto.- Se utiliza una centrifuga para sedimentar el precipitado, la que ya había sido utilizada por Kramer y Tisdall (5) y otros (16,15,21), eliminando así la filtración usada anteriormente.- El precipitado es lavado solamente una vez, mientras que dos o más lavados eran requeridos en otros procedimientos.-

Una sustitución ventajosa fué la del permanganato de potasio por el sulfato cérico, para la determinación de los nitritos del precipitado. El exceso de sulfato cérico es valorado con sulfato ferroso usando ferantrolina ferrosa como indicador.- El punto final es claro y preciso. Por el contrario, cuando se utiliza MnO_4K se forma un precipitado de dióxido de manganeso, que requiere la adición de un exceso de oxalato de sodio para su solubilización, el punto final es alcanzado mediante una titulación adicional con permanganato de potasio.-

El uso del sulfato cérico, a la vez que elimina estas dificultades, permite determinar satisfactoriamente cantidades de potasio comprendidas entre 0,2 y 1 mg con un error que en general no excede del 2 %.-

Este método es especialmente aplicable a la estimación de potasio en plantas y extractos de suelos.-

El agente precipitante utilizado es una solución de cobaltinitrito de sodio: (18,9 gr de acetato de sodio; 120 ml de agua destilada y 18 ml de ácido acético glacial y 46,2 gr de cobaltinitrito de sodio).-

Esta solución es preparada con 48 hs de anterioridad y guardada en lugar frío y oscuro.

En líneas generales, el procedimiento usado es el siguiente: Se precipita el potasio en medio alcoholico mediante el agregado de 2ml

del reactivo (añadido gota a gota).-

Se deja estar el precipitado 1 h a temperatura de 20° a 25°, luego centrifugación durante 10 minutos.- El líquido sobrenadante es sifonado. El precipitado es lavado una vez, con alcohol al 70 %, sifonándose nuevamente el líquido.-

El alcohol es eliminado totalmente calentando el precipitado de 80° a 85°C durante media hora.-

Se disuelve, este, en exceso de sulfato cérico (5 ml), se calienta de 90° a 100°C y se titula dicho exceso con sulfato ferroso amoniacal, usando fenantrolina ferrosa como indicador.-

Utilizando este procedimiento sus autores comprobaron lo que ya había sido notado por Piper (10) o sea la influencia de la temperatura sobre la precipitación.-

La recuperación, tiende a ser alta a baja temperatura, y baja a temperaturas altas tal como muestra la tabla siguiente:

<u>Cant teórica de K</u>	<u>Temp.</u>	<u>Cant recobrada</u>	<u>% recuperado</u>
0,200	0	0,216	108
0,200	18	0,206	103
0,200	20	0,203	102
0,200	25	0,192	96
0,200	30	0,178	89
0,600	0	0,615	103
0,600	18	0,602	100
0,600	20	0,607	101
0,600	25	0,601	100
0,600	30	0,597	100

<u>Cant teórica de K</u>	<u>Temp.</u>	<u>Cant recobrada</u>	<u>% recuperado</u>
1,000	0	1,024	102
1,000	18	1,000	100
1,000	20	0,993	99
1,000	25	0,996	100
1,000	30	1,000	100

Según estos investigadores, dicha variación se debe a la diferente solubilidad del precipitado y al efecto de la temperatura sobre la composición química.-

La proporción de K/Na aumenta por la temperatura, como consecuencia el factor utilizado en el cálculo debe variar, para compensar el cambio en la composición del precipitado.-

Robinson y Brown llegaron así a la conclusión que las variaciones, son solo significativas cuando se trata de recuperar cantidades de potasio del orden de 0,2 mg.-

Por lo tanto, recomiendan que cuando se trabaja con pequeñas cantidades (de 0,2 a 0,03 mg) la temperatura debe mantenerse entre los 20° y 25° C.-

Para grandes cantidades de potasio la recuperación es satisfactoria dentro de las fluctuaciones de la temperatura ambiente, aun cuando la sensibilidad de la reacción es mayor a baja temperatura, como ya había demostrado Peng (12).-

Ratificaron, además lo demostrado ya por Kramer (6), Bowser (3), Morgulis y Perley (8), y Piper (20), que el Na, Ca, Mg, Ba, Sr, Fe, So_4^- , Cl^- , ClO_3^- y Po_4^- , no molestan.- Estableciendo que la única sustancia que real-

mente interfiere es el amoníaco.- En extractos de suelo el NH_3 es eliminado de la muestra, por evaporación e ignición.-

En el procedimiento descrito, sus autores utilizan como factor empírico el valor 6,52, valor que coincide con el factor estequiométrico cuando el cobalto no es considerado.- Esta identificación fué puramente casual, pues dichos investigadores valoraron, el precipitado en presencia y ausencia del cobalto, demostrando en forma definitiva que este interviene en la oxidación de uno de los doce equivalentes de nitrito.-

Supusieron finalmente, que el precipitado obtenido con su procedimiento tiene aproximadamente la fórmula $\text{K}_{1,84} \text{Na}_{1,16} \text{Co} (\text{NO}_2)_6$, para la cual vale el factor 6,52 en presencia del cobalto.-

Robinson y J. Hauschildt (26) (1940) aplican el procedimiento de Scheuler y Thomas (18), con la variante de agregar el ácido nítrico poco antes de alcanzar el punto final, en la valoración del precipitado con permanganato de potasio.-

Mediante dicho procedimiento, valoraron precipitados obtenidos en medio alcohólico, llegando a establecer que la cantidad de potasio recobrado, era una función de la concentración alcohólica.-

Estableciendo además que el aumento en la cantidad de precipitado obtenido era demasiado elevado, para ser atribuido a una simple disminución de la solubilidad por efecto del alcohol.-

Suponen que los complejos obtenidos, a partir de soluciones alcohólicas, contienen mayor proporción de sodio y que a una concentración de alcohol del 25 %, la composición se aproxima a la dada por Scheuler y Thomas o sea $\text{K}_{1,57} \text{Na}_{1,43} \text{Co} (\text{NO}_2)_6$.-

Notaron, que a igualdad de concentración de alcohol de 95°, era mayor el precipitado obtenido a partir de agua de mar sintética, que el

obtenido en agua destilada, debiéndose ello probablemente a la concentración adicional de sodio.- Pero observaron que estas diferencias se iban haciendo menor a medida que aumentaba el porcentaje de alcohol.-

Destacando que, en ausencia de alcohol, la disminución de temperatura aumenta ligeramente la cantidad de precipitado obtenido, por el contrario precipitaciones, efectuadas en medio alcohólicos y a temperaturas reducidas, dan resultados considerablemente más altos.-

Estas observaciones fueron hechas sobre cantidades de potasio comprendidas entre 8 y 9 mg.-

En 1939 D. Denes (25) publica un trabajo en el que el exceso de permanganato de potasio es determinado iodometricamente, lo que permite estimar cantidades muy pequeñas de potasio.-

A. I. Kaye (1940) (27) desarrolla un método en el que disuelve el precipitado en exceso de sulfato cérico standard y valora el exceso por iodometria.-

Debido a la claridad del punto final pueden usarse soluciones diluidas de tiosulfato de sodio para la titulación por retorno.- Es posible determinar cantidades de potasio del orden de 0,02 mg con exactitud

Este método tiene todas las ventajas de los que usan sulfato cérico, a las que se añade la sensibilidad de las titulaciones iodometricas.-

Teniendo en cuenta todo lo expuesto, se deduce:

- 1) Que el precipitado formado, al tratar soluciones de sales de potasio con cobaltinitrito de sodio, es de composición variable
- 2) Una de las explicaciones mas razonables, es que se trata de una mezcla de $K_2 Na Co (NO_2)_6$ y $K Na_2 Co (NO_2)_6$.-

3) Que dicha composición depende estrictamente de las condiciones en que se efectua la precipitación.-

4) Y que el factor de conversión (empírico) depende a su vez de dichas condiciones.-

PARTE EXPERIMENTAL

El método comprende:

- 1) Precipitación de potasio a partir de soluciones standards de cloruro de potasio, con cobaltinitrito de sodio.-
- 2) Digestión, centrifugación y lavado del precipitado.-
- 3) Disolución del precipitado en exceso de sulfato cérico standard.-
- 4) Valoración del sulfato cérico por iodometría.-
- 5) Estimación indirecta de la cantidad de potasio presente en el precipitado.-

6) Cálculos:

$mg\ de\ K = 6,95\ Y\ N$

$N =$ normalidad del tiosulfato standard empleado.-

$Y =$ diferencia en ml, de tiosulfato requerido para titular igual cantidad de sulfato cérico, antes y después de añadir el precipitado de cobaltinitrito de sodio y potasio.-

6,95 factor de conversión empírico.-

REACTIVOS

Cobaltinitrito de sodio: (solución) preparado de acuerdo a Kramer y Tisdall (5)

Solución A: 25 gr de nitrato de cobalto son disueltos en 50 ml de agua, y a la solución se añade 12,5 ml de ácido acético glacial.-

Solución B: 120 grs de nitrito de sodio (libre de potasio) son disueltos en 180 ml de agua, dando un volumen total de alrededor de 220 ml.- Toda la solución A es añadida a 210 ml de la solución B.- Se produce desprendimiento de óxido de nitrógeno, se hace pasar aire a través de la solución, hasta que todo el gas se ha desprendido.-

La solución se filtra o centrifuga antes de ser usada, se eliminan así las partículas en suspensión que pudiera tener.- Estas partículas actúan como núcleos de formación de cristales, dando lugar a resultados a anormales e irrepro

El reactivo se guarda en lugar fresco y oscuro, conservando su eficacia, aun después de transcurridos 20 días de su preparación.-

Sulfato cérico 0,01 N: alrededor de 4,5 grs de sulfato cérico anhidro son disueltos en 500 ml de agua destilada, a la cual se añade 100 ml de ácido sulfúrico concentrado.- La solución se diluye a 1000 ml y es hervida antes de ser standarizada (14) contra tiosulfato de sodio standard.-

S₂O₃Na₂ 0,002 N-0,001 N: estas soluciones fueron preparadas por dilución conveniente de una solución 0,05 N.- Dichas diluciones fueron hechas con agua destilada hervida, al momento de ser utilizadas.-

S₂O₃Na₂ 0,05 N: pesar 12,5 grs de S₂O₃Na₂·5 H₂O, agregar 0,05 grs

de Co_3Na_2 y diluir al 1 litro con agua destilada.- Dejar en reposo un día antes de standarizar.-

Standarizacion del $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ contra ferricianuro

Procedimiento (24): pesar 0,65 grs de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ puro, disolver en 20 ml de agua contenidos en un erlenmeyer de 250 ml agregar 1 gr de IK, y 1 ml de HCL 4 N y tapar el frasco.- Esperar 1 minuto, agregar 5 ml de SO_4Zn al 30 % y titular, despues de agitar bien con $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,05 N, contenido en bureta calibrada de 50 ml.-

La mezcla pasa de un color marrón a un amarillo muy pálido, cerca del punto final, agregar 2-3 ml de solución de almidón al 0,2 %, continuar titulado hasta desaparición del color azul.-

Solución de almidón 0,2 %: 0,2 grs de almidón soluble son disueltos en poca agua, y se agregan luego a poco menos de 100 ml de agua destilada hirviendo.- Usar 5 ml de esta solución cada 100 ml de solución a titular.-

IK al 1 %: se prepara una solución aproximada al 1 %.- Se desecha cuando la adición de almidón muestra que contiene iodo libre.

DOSAJE DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE K COMO COBALTINITRITO

La precipitación del complejo se ha realizado en solución standard de cloruro de potasio preparada a partir de CLK[®] Merck para análisis.- Se prepararon soluciones que contienen 3,6-3,8 y 1,8 gra de, la sal por litro.-

Mediante diluciones convenientes, se obtienen soluciones que contienen en alícuotas de 0,5 ml, la cantidad de potasio a determinar en cada caso.-

Principio

El método se funda en la formación del complejo cobaltinitrito de sodio y potasio, su disolución en exceso de sulfato cérico y subsiguiente valoración del exceso por iodometría.-

Procedimiento

Formación del precipitado: 0,5 ml de la solución de cloruro de potasio, medidos en bureta calibrada de 2 ml, son introducidos en tubos de centrifuga Pyrex (previamente lavados con mezcla sulfocromica) y colocados en B.M. de agua calentado a 25°C, durante 10 minutos.- Se agrega luego a cada tubo 0,5 ml del reactivo precipitante, gota a gota agitando bien entre una y otra gota.- Una vez agregado este, se agita durante 2 minutos.- Digerir durante 1 hora a 25°C.-

El precipitado firmemente coagulado ocupa el fondo del tubo.- Se centrifuga durante 10 minutos a 2000 r.p.m.- Una vez centrifugado, el líquido sobrenadante es quitado por aspiración.-

Ha de procurarse extraer lo mas posible el exceso de reactivo precipitante, para evitar errores por exceso muy elevados.-

Lavado del precipitado: luego de sifonar el líquido sobrenadante los lados del tubo de centrifuga son lavados con 5 ml de agua destilada teniendo cuidado de no mover el precipitado.-

Se observó en las determinaciones realizadas, que cuando el precipitado era violentamente agitado por el agua de lavado y puesto totalmente en suspensión, los resultados que se obtenían estaban afectados de un gran error por defecto.- Quizás se deba esto, a la propiedad de peptizarse que tiene el precipitado, o bien a un aumento de su solubilidad.-

Una vez agregados los 5 ml de agua los tubos son centrifugados durante 2 minutos a la misma velocidad, y el líquido sobrenadante, nuevamente aspirado.-

Este procedimiento es repetido 2 veces, en total se realizan 3 lavados y 4 centrifugaciones.-

Disolución del precipitado: el precipitado lavado, es disuelto en 1 ml de sulfato cérico 0,01N.-

En determinaciones que incluyen más de 0,06 mg de potasio, se disuelve el precipitado en 2 ml de sulfato cérico.-

Los tubos son colocados en B.M. de agua calentado previamente entre 60° y 70° C, durante 2 o 3 minutos, hasta disolución total del precipitado.- Finalmente se deja enfriar, a la temperatura ambiente.-

Dosaje del exceso de $(SO_4)_2Ce$ por iodometría: se agrega la cantidad conveniente de IK al 1 %, se agita, se espera 1 minuto, y se titula con tiosulfato standard.-

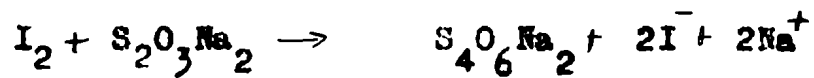
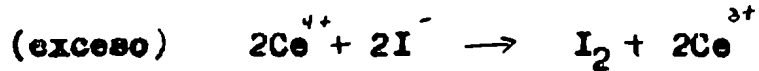
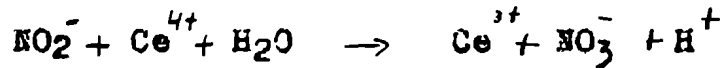
Casi al final de la titulación, se agregan pocas gotas de solución de almidón, continuar titulando hasta desaparición del color azul.-

La valoración ha de hacerse en forma lenta, echar una gota de tiosulfato, agitar con cuidado el tubo de centrifuga, volver a echar otra

gota, agitar y continuar así hasta el fin de la titulación.-

Paralelamente, a 1 ml de $(\text{SO}_4)_2\text{Ce}$ 0,01N se agrega la cantidad requerida de ioduro de potasio al 1 %, se espera 1 minuto y se titula con tiosulfato standard.-

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Las titulaciones finales se realizaron con buretas calibradas de 5 ml.-

Estimación de 0,09439 mg de K (94,39 % de K)

50 ml de la solución que contiene 3,6 grs de cloruro de potasio en 1 lt. (o bien 0,0018878 grs de K en 1 ml) son llevados a 500 ml, en matraz controlado.-

0,5 ml contienen 94,39 % de K.-

El procedimiento seguido es el dado anteriormente, usándose en este caso 2 ml de $Ce(SO_4)_2$ y $S_2O_3Na_2$ 0,002N para las titulaciones.-

Volumen de IK al 1 % empleado en la valoración de 2 ml de sulfato cérico: 0,5 ml.-

<u>Nº</u>	<u>$S_2O_3Na_2$ Gast.</u>	<u>2 ml de $(SO_4)_2Ce$</u>	<u>Y</u>
	ml (f:1,0074)	gast. en $S_2O_3Na_2$	(en ml)
1	2,57	9,20	6,63
2	2,55	9,20	6,65
3	2,56	9,20	6,64
4	2,51	9,20	6,69
5	2,58	9,29	6,71
6	2,62	9,29	6,67
7	2,50	9,29	6,79

K. recuperado
(en gammas)

Desviaciones Indiv.
del valor medio:

92,15	- 0,76
92,45	- 0,46
92,32	- 0,59
92,99	+ 0,08
93,40	+ 0,59
92,71	- 0,20
94 40	+ 1,49

Valor promedio de las 7 determinaciones 92,91 $\frac{1}{2}$

El error del término medio es igual a la media aritmética de las desviaciones individuales del valor medio, dividida por la raíz cuadrada del número de determinaciones, llevado a loo con respecto al valor medio.-

Error sistemático es igual al valor teórico menos el valor medio llevado a loo con respecto al valor teórico.-

Media arit. de las desv. indiv.: 0,60

Error del término medio $\frac{0,60 \cdot 100}{\sqrt{7} \cdot 92,91} = \frac{0,60 \cdot 100}{2,64 \cdot 92,91} = 0,24 \%$

$$\sqrt{7} \cdot 92,91 = 2,64 \cdot 92,91$$

Error sistemático $(94,39 - 92,91) \cdot \frac{100}{94,39} = 1,56 \%$

94,39

DETERMINACION DE 69,84 $\frac{1}{2}$ DE K

37 ml de la solución que contiene 0,0018878 grs de potasio por ml son llevados a 500 ml en matraz contraloreado.-

0,5 ml contienen 69,84 $\frac{1}{2}$ de K.-

Volúmen de sulfato cérico 0,01N: 2 ml

S₂O₃Na₂: 0,002N

Volúmen de IK al 1 %: 0,5 ml

<u>Nº DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (f:1,0048)	<u>2 ml de (SO₄)₂Ce</u> gast. en S ₂ O ₃ Na ₂	<u>Y</u> (en ml)
1	4,34	9,29	4,95
2	4,37	9,29	4,92
3	4,35	9,29	4,94
4	4,33	9,29	4,96
5	4,41	9,29	4,88

<u>Nº DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (f:1,0048)	<u>2 ml de (SO₄)₂Co</u> gast. en S ₂ O ₃ Na ₂	<u>Y</u> (en ml)
6	4,40	9,29	4,89
7	4,25	9,29	5,04

<u>K recuperado</u> (en %)	<u>Desviaciones indiv.</u> del valor medio
68,81	+ 0,14
68,39	- 0,28
68,67	0,00
68,94	+ 0,27
67,83	- 0,84
67,97	- 0,70
70,05	+ 1,38

Valor promedio de las 7 determinaciones: 68,67 %

Media aritmética de las desv. indiv. 0,50

Error del término medio $\frac{0,50 \cdot 100}{\sqrt{7} \cdot 69,67} = \pm 0,27 \%$

Error sistemático: $\frac{(69,84 - 68,67) \cdot 100}{69,84} = - 1,67 \%$

Determinación de 47,19 % de K

Se toma 25 ml de la solución que contiene 0,0018878 grs de K en 1 ml y se llevan a 500 ml en matraz contralorado.

0,5 ml contienen 47,19 % de K

Volúmen de (SO₄)₂Co 0,01N: 1 ml

S₂O₃Na₂ 0,001N

Volúmen de IK al 1 % 0,25

Determinaciones hechas con soluciones no preparadas en el día.

<u>Nº DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (f:1,0048)	<u>1 ml de (SO₄)₂Ce</u> gast. en S ₂ O ₃ Na ₂	<u>Y</u> (en ml)
1	2,64	9,26	6,62
2	2,62	9,26	6,64
3	2,60	9,26	6,66
4	2,23 f:1,0033	9,22	6,98
5	2,56	9,22	6,66
6	2,43	9,22	6,79

K recuperado

(en)

46,00

46,14

46,28

46,50

46,28

47,19

Desviaciones Indiv.

del valor medio:

- 0,73

- 0,59

- 0,45

+ 1,77

- 0,45

- 0,46

Valor promedio de las 6 determinaciones: 46,73 %

Media arit. de las desv. indiv.: 0,74

Error del término medio: $0,74 \cdot \frac{100}{\sqrt{6} \cdot 46,73} = +0,64 \%$

Error sistemático (47,19 - 46,73) $\cdot \frac{100}{47,19} = -0,97 \%$

47,19

Determinaciones hechas con soluciones preparadas en el día por dilucion

<u>№ DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (f:0,9997)	<u>1 ml de (SO₄)₂Ce</u> gast. en S ₂ O ₃ Na ₂	<u>Y</u> (en ml)
1	2,46	9,16	6,70
2	2,54	9,15	6,61
3	2,23	9,16	6,93
4	2,32 f:1,0051	9,18	6,86
5	2,64	9,66	7,02
6	2,77	9,66	6,89

K recuperado

(en %)

46,56

45,94

48,09

46,67

48,78

47,88

Desviaciones Indiv.

del valor medio

- 0,92

- 1,54

+ 0,61

+ 0,19

+ 1,11

+ 0,40

Valor promedio de las 6 determinaciones: 47,48 %

Media arit.de las desv. indiv.: 0,80

Error del término medio: $\frac{0,80 \cdot 100}{\sqrt{6} \cdot 47,48} = \frac{0,80 \cdot 100}{2,45 \cdot 47,48} = \pm 0,68 \%$

Error sistemático: $(47,48 - 47,19) \cdot \frac{100}{47,19} = +0,61 \%$

47,19

Estas dos series de determinaciones se hicieron, con el fin de comprobar si el vidrio del matraz, en el cual se preparaban las soluciones por dilución, absorbía o cedía potasio.- La disminucion del error sistemático, en el caso de las soluciones frescas, indicaría cierta absorción por parte del vidrio.-

Teniendo en cuenta esto, las determinaciones posteriores se hicieron con soluciones preparadas en el dia por dilución.-

DETERMINACION DE 33,98 μ DE K

Se tomaron 18 ml de la solución que contiene 0,0018878 gra de potasio por ml y se llevaron a 500 ml en matraz contraloreado.-

0,5 ml contienen 33,98 μ de K

Volúmen de sulfato cérico 0,01N: 1 ml

$S_2O_3Na_2$: 0,002N

Volúmen de ioduro de potasio al 1 %: 0,25

<u>NI DETERMAY</u>	<u>$S_2O_3Na_2$ Gast.</u> ml (f:1,0050)	<u>1 ml de $(SO_4)_2Ce$</u> gast.en $S_2O_3Na_2$	<u>Y</u> (en ml)
1	2,19	4,58	2,39
2	2,19	4,58	2,39
3	2,08	4,58	2,50
4	2,22	4,58	2,36
5	2,14	4,58	2,44
6	2,21	4,58	2,37

<u>K recuperado</u> (en ‰)	<u>Desviaciones Indiv.</u> <u>del valor medio</u>
33,22	- 0,27
33,22	- 0,27
34,75	+ 1,86
32,90	- 0,59
33,92	- 0,57
32,94	- 0,55

Valor promedio de las 6 determinaciones: 33,49 ‰

Media arit. de las desv. indiv.: 0,69

Error del término medio: $\frac{0,69 \cdot 100}{\sqrt{6} \cdot 33,49} = + 0,71 \%$

Error sistemático (33,98 - 33,49) $\cdot \frac{100}{33,98} = - 1,4 \%$

DETERMINACION DE 23,59 ‰ DE K

12,5 ml de la solución que contiene 0,0018878 grs de K por ml se llevaron a 500 ml en matraz contraloreado.

0,5 ml contienen 23,59 ‰ de K

Volúmen de sulfato cérico 0,01N: 1 ml

S₂O₃Na₂: 0,002N

Volúmen de IK al 1 %: 0,25

<u>Nº DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (f: 1,0050)	<u>1 ml de (SO₄)₂Ce</u> gast. en S ₂ O ₃ Na ₂	<u>Y</u> (en ml)
1	2,97	4,61	1,64
2	2,83	4,61	1,78
3	2,95	4,61	1,66
4	2,95	4,61	1,66
5	2,89	4,61	1,72
6	2,99	4,61	1,62
7	2,85	4,58	1,73
8	2,93	4,61	1,68
9	2,92	4,58	1,66

K recuperado

(en ‰)

22,79

24,74

23,07

23,07

23,90

22,51

24,04

23,35

23,07

Desviaciones Indiv.

del valor medio

- 0,60

+ 1,35

- 0,32

-0,32

+ 0,51

- 0,83

+ 0,65

- 0,04

- 0,32

Valor promedio de las 9 determinaciones 23,39 ‰ de K.

Medi arit. de las desv. indiv.: 0,56

Error del término medio: $\frac{0,56 \cdot 100}{23,39} = + 0,79 \%$

$\sqrt{9}$ 23,39

Error sistemático: $(23,59 - 23,39) \cdot \frac{100}{23,39} = - 1 \%$

23,59

Conclusiones:

En las condiciones de precipitación establecidas, y con los títulos de las soluciones usadas, se dosa, con buena recuperación desde 94,34 % a 23,59 % de K.-

Determinación de 11,79 % de K

En las mismas condiciones anteriores, se efectuaron precipitaciones de cantidades de potasio del orden de 11,79 %.-

Los resultados obtenidos, estaban en su totalidad, afectados por un error en defecto, de alrededor del 10 % del valor teórico.-

Como era muy posible, que ese gran error se debiera, a pérdidas por solubilidad en los líquidos de lavado, y a la deficiente sedimentación del precipitado, se estudió:

- a) La acción del alcohol y del éter como coagulantes.-
- b) La variación de la cantidad de reactivo precipitante y de la cantidad de líquido de lavado.-

Estimación de 11,79 % de K

Condiciones de precipitación:

0,5 ml contienen 11,79 % de K

Volúmen de reactivo precipitante 0,5 ml, agregado gota a gota.- Una vez agregado este, se añade una gota de éter, se agita y se deja en digestión

Volúmen de $(SO_4)_2Ce$ 0,01N: ml

Volúmen de IK al 1 %; 0,25 ml

Nº de lavados: 3, con 5 ml de agua destilada cada vez.

$S_2O_3Na_2$ 0,002N

<u>Nº DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (f:1,0061)	<u>1 ml de (SO₄)₂Ce</u> gast. en S ₂ O ₃ Na ₂	<u>Y</u> (en ml)
1	3,80	4,57	0,77
2	3,81	4,58	0,77
3	3,78	4,58	0,80

<u>K recuperado</u> (en l)	<u>Error %</u>
10,70	- 9
10,70	- 9
11,12	- 5,7

Las mismas condiciones de precipitación, pero agregando una gota de alcohol, en lugar de la gota de éter.-

<u>Nº DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (f:1,0061)	<u>1 ml de (SO₄)₂Ce</u> gast. en S ₂ O ₃ Na ₂	<u>Y</u> (en ml)
1	3,82	4,58	0,76
2	3,90	4,58	0,68
3	3,75	4,58	0,83

<u>K recuperado</u> (en l)	<u>Error %</u>
10,56	- 10,40
9,45	- 19
11,53	- 2

En ambos casos se observó una buena coagulación del precipitado.-

Condiciones de precipitación: las ya citadas, pero agregando dos gotas de alcohol.-

<u>Nº DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (f:1,0061)	<u>1 ml de (SO₄)₂Ce</u> gast. en S ₂ O ₃ Na ₂	<u>Y</u> (en ml)
1	3,76	4,59	0,83
2	3,73	4,57	0,84
3	3,71	4,57	0,86

<u>K recuperado</u> (en l)	<u>Error %</u>
11,53	- 2
11,68	- 1
11,95	+ 1,4

Con dos gotas de alcohol

Nº de lavados:3, con 2,5 ml de agua destilada cada vez.-

<u>Nº DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (f:1,0061)	<u>1 ml de (SO₄)₂Ce</u> gast, en S ₂ O ₃ Na ₂	<u>Y</u> (en ml)
1	3,72	4,60	0,88
2	3,71	4,60	0,89
3	3,76	4,60	0,84

<u>K recuperado</u>	<u>Error %</u>
12,23 l	+ 3,8
12,37 l	+ 4,9
11,68 l	- 1

Se prosiguieron las determinaciones, utilizando en cada lavado 2,5 ml de agua destilada, en vez de los 5 ml usados anteriormente, y se obtuvieron

además de los valores citados, otros anormalmente altos.-

En un principio, se atribuyó lo observado, a una deficiente eliminación del reactivo.-

Se citan a continuación, determinaciones, en las cuales se ha variado la cantidad de reactivo.-

Condiciones de precipitaciones

0,5 ml contiene 11,79 / de K

Volúmen de reactivo: 0,25 ml agregado en la forma siguiente, una gota un minuto de agitación, y luego el resto de las gotas cada 15 segundos hasta completar los 0,25 ml.- Se agita un minuto, y se agregan finalmente las dos gotas de alcohol.-

Volúmen de $(SO_4)_2Ce$: 1 ml (0,01N)

$S_2O_3Na_2$ 0,002N

Volúmen de Ik al 1 %: 0,25 ml

Nº de lavados: 3, con 2,5 ml de agua destilada cada vez.-

<u>Nº DETERM.</u>	<u>$S_2O_3Na_2$ Gast.</u> ml (f:1,0002)	<u>1 ml de $(SO_4)_2Ce$</u> gast. en $S_2O_3Na_2$	<u>Y</u> (en ml)
1	3,78	4,66	0,88
2	3,73 f:1,0068	4,58	0,85
3	3,73	4,58	0,85
4	3,64	4,57	0,93
5	3,72	4,57	0,85
6	3,74	4,59	0,85
7	3,72	4,59	0,87

<u>K recuperado</u> (en })	<u>Error %</u>	<u>Desviaciones Indiv.</u> <u>del valor medio</u>
12,23	+ 3,8	+ 0,16
11,82	+ 0,2	- 0,25
11,82	+ 0,2	- 0,25
12,92	+ 9,0	+ 0,85
11,82	+ 0,2	- 0,25
11,82	+ 0,2	- 0,25
12,09	+ 2,5	+ 0,02

Valor promedio de las 7 determinaciones 12,07 y

Media arit. de las desv.indiv.: 0,29

error del término medio: $\frac{0,29 \cdot 100}{\sqrt{7} \cdot 12,07} = +0,91 \%$

Error sistemático: $\frac{(12,07 - 11,79) \cdot 100}{11,79} = +2,3 \%$

Conclusiones

Si bien, todos los resultados están afectados, de un error por exceso, el hecho de no haber obtenido ningún resultado anormalmente elevado, en las condiciones de precipitación ultimamente descritas, los haría aceptables.-

Tentativas para determinar cantidades menores de 10 % de K

Conservando las condiciones de precipitación dadas, se trató de dosar 5,66 % de K.-

Se tomaron 6 ml de la solución que contiene 0,009439 grs. de K por ml, y se llevaron a 500 ml en matraz contraloreado.-

0,5 ml contienen 5,66 %

Volúmen de reactivo precipitante 0,25 ml agregado según la técnica dada para la determinación de 11,79 %

Cantidad de alcohol: dos gotas.

Se efectuaron 4 determinaciones, en ninguna de ellas se observó buena coagulación.- Se modificó entonces:

- a) El volúmen en el cual, la precipitación tiene lugar
- b) Las dimensiones de los tubos de centrifuga.

Estimación de 5,66 % de K

0,25 ml contienen 5,66 % de K

Volúmen de reactivo: 0,25 ml

Cantidad de alcohol: 2 y 3 gotas

Volúmen de $(\text{SO}_4)_2\text{Ce}$: 0,5 ml.- Se redujo la cantidad de sulfato cérico, para hacer posible la valoración en el mismo tubo de centrifuga en el que tuvo lugar la precipitación.-

$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,002M

Volúmen de IK al 1 %: 0,25 ml

Tubo de centrifuga, dimensiones: largo 7 cm diámetro interior 1 cm

En las condiciones establecidas, se obtuvieron en todos los casos resultados anormalmente elevados.- Los precipitados obtenidos eran muy voluminosos, lo que induce a pensar, que la acción del alcohol no se reduce

a disminuir la solubilidad, sino que actúa modificando el estado de agregación y aun más, la composición del precipitado.-

Esto mismo, fué observado y estudiado por Robinson y Hauschildt, en la determinación de cantidades mayores de potasio.-

Se repitieron los ensayos, utilizando en lugar de alcohol 2 y 3 gotas de éter, los resultados fueron igualmente elevados.-

La coagulación fué buena en ambos casos pero se observó una precipitación más rápida en los tubos que contenían alcohol.-

Como la formación de precipitados anormales, esta relacionada con la concentración de alcohol y la de sodio presente, se trató de mejorar los resultados, disminuyendo la cantidad de reactivo que proporciona la concentración de sodio en exceso.- Correlativamente, se redujo la cantidad de líquido de lavado.-

DETERMINACION DE 5,66 % DE K

0,25 ml contienen 5,66 % de K

Volúmen de reactivo: 4 gotas, agregadas de la siguiente manera, 1 gota, agitar 1 minuto, luego el resto de las gotas 1 cada 15 segundos.- Se agita 1 minuto y finalmente se agregan las 2 gotas de alcohol.-

Volúmen de $(SO_4)_2Ce$: 0,5 ml (0,04N).

$S_2O_3Na_2$ 0,002N

Volúmen de IK al 1 %: 0,25 ml

nº de lavados: 3, con 1,5 ml de H_2O destilada, cada vez.

<u>№ DETERM.</u>	$\frac{S_2O_3}{2}Na_2$ <u>Gast.</u> ml (f:1,0051)	0,5 ml de $(SO_4)_2Ce$ gast.en $S_2O_3Na_2$	<u>Y</u> (en ml)
1	1,96	2,34	0,38
2	1,95	2,34	0,39
3	1,91	2,34	0,43
4	1,95	2,34	0,39
5	1,97	2,34	0,37
6	1,91	2,34	0,43

<u>K recuperado</u> (en γ)	<u>Error %</u>	<u>Desviaciones Indiv.</u> <u>del valor medio</u>
5,28	- 6,7	- 0,25
5,42	- 4,2	- 0,11
5,97	+ 5,4	+ 0,44
5,42	- 4,2	- 0,11
5,14	- 9,0	- 0,39
5,97	+ 5,4	+ 0,44

Valor promedio de las 6 determinaciones 5,53 γ

Media arit.de las desv.indiv.: 0,29

Error del término medio $\frac{0,29 \cdot 100}{6 \cdot 5,53} = \pm 2,1 \%$

6 5,53

Error sistemático: $(5,66 - 5,53) \cdot \frac{100}{5,66} = - 2,3 \%$

5,66

Establecido que el alcohol influye en la composición del precipitado, se realizaron determinaciones, añadiendo el alcohol antes de agregar el reactivo precipitante.-

Las precipitaciones se efectuaron teniendo presente una concen-

tración alcoholica del 13 % (aproximadamente),-

En estas condiciones la precipitación es más homogénea, no se observan precipitados anormales (muy voluminosos), apareciendo la turbidez, en casi todos los tubos luego de transcurrido el mismo tiempo de añadido el reactivo.-

ESTIMACION DE 5,66 γ DE K

0,25 ml contienen 5,66 γ de K

Volúmen de reactivo 4 gotas: agregadas de la manera ya citada.

Volúmen de $(SO_4)_2Ce$: 0,5 ml (0,01N)

Cantidad de alcohol: 2 gotas (agregadas antes del reactivo precipitante, dando aproximadamente una concentración alcoholica del 13 %)

$S_2O_3Na_2$ 0,002N

Volúmen de IK al 1 %: 0,25 ml

Nº de Lavados: 31 con 1,5 ml de H_2O destilada. cada vez

<u>Nº DETEN.</u>	<u>$S_2O_3Na_2$ Gast.</u> ml (f:1,0048)	<u>0,5 ml de $(SO_4)_2Ce$</u> gast.en $S_2O_3Na_2$	<u>Y</u> (en ml)
1	1,47	1,83	0,36
2	1,48	1,83	0,35
3	1,45	1,84	0,39
4	1,41	1,84	0,43
5	1,49	1,84	0,35
6	1,46	1,84	0,38

<u>K recuperado</u> (en γ)	<u>Error %</u>	<u>Desviaciones Indiv.</u> <u>del valor medio</u>
5,00	- 11,7	- 0,23
4,87	- 13	- 0,36
5,42	- 3,8	+ 0,19
5,98	+ 5,6	+ 0,75
4,87	- 13	+ 0,36
5,28	- 6,7	+ 0,05

Valor promedio de las 6 determinaciones: 5,23 γ

Media arit. de las desv.indiv.: 0,32

Error del término medio $\frac{0,32 \cdot 100}{6 \cdot 5,23} = + 2,4 \%$

Error sistemático $(5,66 - 5,23) \cdot \frac{100}{5,66} = - 7,9 \%$

DETERMINACION DE 5,66 γ DE K

Condiciones de precipitación

Se sigue la técnica anterior, variando únicamente la cantidad de alcohol.

En este caso se emplean 3 gotas.

<u>Nº DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> Ml (f:1,0048)	<u>0,5 ml de (SO₄)₂Ce</u> gast.en S ₂ O ₃ Na ₂	<u>Y</u> (en ml)
1	1,31	1,83	0,52
2	1,37	1,83	0,46
3	1,36	1,83	0,47

<u>K recuperado</u> (en %)	<u>Error %</u>
7,23	+ 27,7
6,39	+ 12,8
6,53	+ 15,3

Conclusiones

Los datos obtenidos revelan que es posible la estimación de 5,66 % de K mediante el empleo de 2 gotas de alcohol.-

Con 3 gotas de alcohol, los resultados obtenidos, están en su totalidad afectados de un error por exceso, mayor del 15 % del valor teórico.-

Se ve así claramente la influencia del alcohol en la precipitación, el que da lugar a la formación de complejos más ricos en sodio, o de agregados moleculares, a los cuales, no es posible aplicarles el factor empírico que se usa en estas determinaciones.-

La sustitución del alcohol por acetona o éter no dió resultado, se hicieron determinaciones empleando 1,2 y 3 gotas de acetona pura.-

Se citan a continuación los datos obtenidos

Condiciones de precipitación: las dadas anteriormente, pero empleando 1 gota de acetona

<u>Nº DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (f:1,0002)	<u>0,5 ml de (SO₄)₂Ce</u> gast. en S ₂ O ₃ Na ₂
1	1,20	1,83
2	1,34	1,83

<u>Y</u>	<u>K recuperado</u> (en l)	<u>Error %</u>
0,63	8,76	+ 54,7
0,54	7,50	+ 32,4

El precipitado aparece despues de transcurrido un tiempo de agregado la totalidad del reactivo.-

Con 2 gotas de acetona

<u>NI DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (f:1,0002)	<u>0,5 ml de (SO₄)₂Ce</u> gast. en S ₂ O ₃ Na ₂
1	1,36	1,86
2	1,31	1,86

<u>Y</u>	<u>K recuperado</u> (en l)	<u>Error %</u>
0,50	6,95	+ 22
0,55	7,64	+ 35

El precipitado aparece despues de transcurrido 1 minuto de agregado el reactivo.-

Con 3 gotas de acetona

<u>NI DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (f:1,0002)	<u>0,5 ml de (SO₄)₂Ce</u> gast. en S ₂ O ₃ Na ₂
1	1,18	1,86
2	1,01	1,86

<u>Y</u> (en ml)	<u>K recuperado</u> (en l)	<u>Error %</u>
0,68	9,45	+ 67
0,85	11,81	+ 108

Se observa una marcada turbidez al agregar la segunda gota de reactivo, al finalizar el agregado la precipitación es neta.-

Se efectuaron además determinaciones empleando 1,2 y 3 gotas de acetona al 10 %, y con 1,2 y 3 gotas de éter, los resultados obtenidos no son satisfactorios.-

DETERMINACION DE 25,01 % DE K EN PRESENCIA DE CLORURO DE LITIO

El procedimiento seguido es el mismo dado anteriormente, para la determinación de 23,59 % de K, con excepción del volumen que en este caso es de 0,25 ml al que se agregan otros 0,25 ml que contienen cantidades variables de cloruro de litio.-

Se preparó una solución de ClLi que contiene 11 grs. de la sal, en 50 ml de agua destilada, a la que corresponde 1,8 grs de litio.-

1 ml de esta solución contiene 36.000 % de litio.-

Mediante diluciones convenientes, se obtienen en alicuotas de 0,25 ml las cantidades requeridas de litio.-

ESTIMACION DE 25,01 % DE K EN PRESENCIA DE 360 % DE LI

Condiciones de precipitación

0,25 ml contienen 25,01 % de K

0,25 " " " 360 % de Li

Relacion de Li/K = 15

Volúmen de reactivo precipitante 0,5 ml (agregado gota a gota)

Volúmen de $(SO_4)_2Ce$: 1 ml (0,01N)

$S_2O_3Na_2$ 0,002N

Volúmen de IK al 1 %: 0,25 ml

<u>Nº DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (F:1,0030)	<u>1 ml de (SO₄)₂Ce</u> gast. en S ₂ O ₃ Na ₂	<u>Y</u> (en ml)
1	2,78	4,53	1,75
2	2,68	4,53	1,85
3	2,76	4,53	1,77
4	2,79	4,53	1,74

<u>K recuperado</u> (en l)	<u>Error %</u>	<u>Desviaciones Indiv.</u> <u>del valor medio</u>
24,53	- 1,9	- 0,33
25,71	+ 2,7	+ 0,95
24,60	- 1,6	- 0,16
24,19	- 3,2	- 0,57

Valor promedio de las 4 determinaciones: 24,76

Media arit. de las desv. indiv.: 0,50

Error del término medio: $\frac{0,50 \cdot 100}{\sqrt{4} \cdot 24,76} \pm 1 \%$

$$\sqrt{4} \cdot 24,76$$

Error sistemático: $\frac{(25,01 - 24,76) \cdot 100}{25,01} = -1 \%$

$$25,01$$

Relación de Li/K = 45 (1125 / de Li)

<u>N DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (F:1,0030)	<u>1 ml de (SO₄)₂Ce</u> gast. en S ₂ O ₃ Na ₂	<u>Y</u> (en ml)
1	2,66	4,53	1,87
2	2,81	4,53	1,72
3	2,80	4,53	1,71
4	2,69	4,53	1,84

<u>K recuperado</u> (en γ)	<u>Error %</u>	<u>Desviaciones Indiv.</u> <u>del valor medio</u>
25,99	+ 3,5	+ 1,18
23,91	- 4,3	- 0,90
23,77	- 4,9	- 1,04
25,58	+ 2,2	+ 0,77

Valor promedio de las 4 determinaciones: 24,81 γ

Media rit. de las desv. indiv. 0,73

Error del término medio: $\frac{0,73 \cdot 100}{\sqrt{4} \cdot 24,81} = \pm 1,4 \%$

Error sistemático: $(25,01 - 24,81) \cdot \frac{100}{25,01} = - 1 \%$

Relacion de Li/K = 68 (1700 γ de Li)

<u>Nº DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (f: 1,0030)	<u>1 ml de (SO₄)₂Ce</u> gast. en S ₂ O ₃ Na ₂	<u>Y</u> (en ml)
1	2,12	3,85	1,73
2	2,10	3,85	1,75
3	2,02	3,86	1,84
4	2,14	3,86	1,72

<u>K recuperado</u> (en)	<u>Error %</u>	<u>Desviaciones Indiv.</u> <u>del valor medio</u>
24,05	- 3,8	- 0,40
24,33	- 2,7	- 0,12
25,52	+ 2,3	+ 1,07
23,91	- 4,4	- 0,54

Valor promedio de las 4 determinaciones 24,45 γ

Media arit. de las desv. indiv. 0,53

Error del término medio: $\frac{0,53 \cdot 100}{\sqrt{4} \cdot 24,45} = \pm 1 \%$

Error sistemático $(25,01 - 24,45) \cdot \frac{100}{25,01} = + 2,2 \%$

Relación de Li/K = 90 (2250 γ de Li)

<u>Nº DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (f:1,0053)	<u>1 ml de (SO₄)₂Ce</u> gast. en S ₂ O ₃ Na ₂	<u>Y</u> (en ml)
1	2,03	3,80	1,77
2	1,98	3,80	1,82
3	1,97	3,80	1,83
4	1,99	3,80	1,81

<u>K recuperado</u> (en)	<u>Error %</u>	<u>Desviaciones Indiv.</u> <u>del valor medio</u>
24,60	- 1,6	- 0,53
25,30	+ 1,1	+ 0,27
25,44	+ 1,6	+ 0,29
25,16	+ 0,6	+ 0,03

Valor promedio de las 4 determinaciones: 25,13 γ

Media arit. de las desv. indiv.: 0,28

Error del término medio $\frac{0,28 \cdot 100}{\sqrt{4} \cdot 25,13} = \pm 0,60 \%$

Error sistemático $(25,13 - 25,01) \cdot \frac{100}{25,01} = + 0,5 \%$

Relacion de Li/K = 180 (4500 γ de Li)

<u>Nº DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (f:1,0030)	<u>1 ml de (SO₄)₂Ce</u> gast. en S ₂ O ₃ Na ₂	<u>Y</u> (en ml)
1	1,94	3,86	1,92
2	1,93	3,86	1,93
3	1,97	3,86	1,89
4	1,91	3,86	1,95

<u>K recuperado</u> (en γ)	<u>Error %</u>	<u>Desviaciones Indiv.</u> <u>del valor medio</u>
26,69	+ 6,7	- 0,03
26,83	+ 7,2	+ 0,09
26,27	+ 5,0	+ 0,45
27,11	+ 8,4	+ 0,35

Valor promedio de las 4 determinaciones: 26,72 γ

Media arit.de las desv.indiv.: 0,23

Error del término medio: $\frac{0,23 \cdot 100}{\sqrt{4} \cdot 26,72} = \pm 0,63 \%$

Error sistemático (26,72 - 25,01). $\frac{100}{25,01} = + 6,8 \%$

Relacion de Li/K = 360 (9000 γ de Li)

<u>Nº DETERM.</u>	<u>S₂O₃Na₂ Gast.</u> ml (f:1,0030)	<u>1 ml de (SO₄)₂Ce</u> gast. en S ₂ O ₃ Na ₂	<u>Y</u> (en ml)
1	1,84	3,86	2,02
2	1,85	3,86	2,01
3	1,83	3,86	2,03
4	1,87	3,86	1,99

<u>K recuperado</u> (en %)	<u>Error %</u>	<u>Desviaciones Indiv.</u> <u>del valor medio</u>
28,08	+ 12,3	+ 0,06
27,94	+ 11,7	- 0,08
28,22	+ 12,8	+ 0,20
27,86	+ 11,4	- 0,16

Valor promedio de las 4 determinaciones: 28,02 %

Media arit. de las desv. indiv.: 0,25

Error del término medio: $\frac{0,25 \cdot 100}{\sqrt{4} \cdot 28,02} \pm 0,52 \%$

Error sistemático: $(28,02 - 25,01) \cdot \frac{100}{25,01} + 12 \%$

Conclusiones

Los resultados obtenidos, demuestran que ^{en} las condiciones de precipitación descritas, es posible la determinación de 25,01 % de K en presencia de una cantidad de litio, 180 veces mayor.-

Cuando la relación Li/K es de 360, los resultados están afectados de un error en exceso mayor del 10 % del valor teórico.-

Siguiendo el mismo procedimiento se efectuaron determinaciones de 25,01 % de K en presencia de cloruro de sodio adicional.-

En las estimaciones realizadas se varió la relación Na/K desde el valor 2 hasta el valor 1400.-

Condiciones de precipitación

0,25 ml contienen 25,01 % de K

0,25 " " " 29.000 % de Na

Relación de Na/K = 1100

Volumen de reactivo precipitante: 0,5 ml (agregado gota a gota)

Volumen de $(SO_4)_2Ce$: 1 ml (0,01N)

$S_2O_3Na_2$: 0,002N

Volumen de IK al 1 %: 0,25 ml

<u>Nº DETERM.</u>	<u>$S_2O_3Na_2$ Gast.</u> ml (f:1,000)	<u>1 ml de $(SO_4)_2Ce$</u> gast. en $S_2O_3Na_2$	<u>Y</u> (en ml)
1	2,61	4,54	1,93
2	2,67	4,54	1,87
3	2,59	4,54	1,95
4	1,94	3,84	1,90

<u>K recuperado</u> (en l)	<u>Error %</u>	<u>Desviaciones Indiv.</u> del valor medio
26,82	+ 7,2	+ 0,21
26,13	+ 4,4	- 0,48
27,11	+ 8,2	+ 0,50
26,41	+ 5,5	- 0,20

Valor promedio de las 4 determinaciones: 26,61 V

Media arit. de las desv.indiv.: 0,35

Error del término medio: $\frac{0,35 \cdot 100}{\sqrt{4} \cdot 26,61} = + 0,67 \%$

Error sistemático: $\frac{(26,61 - 25,01) \cdot 100}{25,01} = + 6,3 \%$

Conclusiones

Cuando la cantidad de sodio agregado (en forma de cloruro de sodio) da una relacion de Na/K igual a 100, los resultados estan afectados en su totalidad por un error en exceso superior al 4 % del valor teórico.-

fato cérico, para cantidades menores se usaron 1 y 0,5 ml.-

k) En la titulación iodométrica se usó como indicador solución de almidón.-

l) En los análisis realizados con cantidades a partir de 11,79 y cantidades menores, se observó que trabajando en solución acuosa, la precipitación y sedimentación no era completa.- Se subsanó esto añadiendo 2 gotas de alcohol.-

m) Para las determinaciones de cantidades de potasio comprendidas entre 94,39% y 11,79% (inclusive), se usaron tubos de centrifuga de las siguientes dimensiones: largo 14 cm; diámetro mayor 4,5 cm; diámetro menor (parte terminal) 8 mm.-

n) En las condiciones de precipitación descriptas en cada caso, se dosa con buena recuperación desde 94,39% hasta 5,66%, con un error del término medio, cuyos valores extremos son: $\pm 0,24\%$ y $\pm 2,4\%$.-

ñ) Es posible la estimación de 25,01% de K en presencia de cloruro de litio adicional, hasta una relación de $Li/K = 180$.-

o) E igualmente hasta una concentración adicional de cloruro de sodio que da una relación de $Na/K = 1100$.- La cantidad de sodio proporcionada por el exceso de reactivo precipitante (solución de cobaltinitrito de sodio) es aproximadamente 3400 veces la de potasio.- Considerando conjuntamente las dos se obtiene una relación de $Na/K = 4500$.-

M. Isabel Jentay Linares

BIBLIOGRAFIA

(1)	Adie R.H.y Wood T.B.	J.Chem.Soc.	<u>77</u> , 1076	(1900)
(2)	Drushel W.A.	Am.J.Sci.(Ser.4)	<u>24</u> , 433	(1907)
(3)	Bowser L.T.	Ind.Eng.Chem.	<u>1</u> , 791	(1909)
(4)	Cunningham M. Perkins F.M.	J.Chem.Soc.	<u>95</u> , 1562	(1910)
(5)	Kramer B. Tisdall F.F.	Ibid.	<u>46</u> , 339	(1921)
(6)	Kramer B.	Ibid.	<u>41</u> , 463	(1920)
(7)	Vürthein A.	Rec.Trav.Chim.	<u>40</u> , 593	(1921)
(8)	Morgulis S. Perley A.	J.Biol.Chem.	<u>77</u> , 647	(1928)
(9)	Bonneau L.	Bull.Soc.Chim.	<u>45</u> , 798	(1929)
(10)	Van Rysselberge Mac Bain	J.Am.Chem.Soc.	<u>52</u> , 2336	(1930)
(11)	Taylor F.H.L.	Ibid.	<u>87</u> , 27	(1930)
(12)	Feng	Chem.Private communication		(1928)
(13)	Van Rysselberge P.J.	Ibid.	<u>3</u> , 3	(1931)
(14)	Vanossi R. Ferramola P.	Anales.Assoc. Quim.Arg.	<u>20</u> , 96	(1932)
(15)	Lewis A.H. Marmoy	J.Soc.Chem.Ind.	<u>52</u> , 177 _T	(1933)
(16)	Hubbard R.S.	J.Biol.Chem.	<u>100</u> , 557	(1933)
(17)	Maw C.E. Miller R.K.	Proc.Utah. Acad.Sci.	<u>8</u> , 61-4	(1933)
(18)	Scheuler J.E. Thomas	Ind.Eng.Chem. Anal.Ed.	<u>5</u> , 163-5	(1933)

(19) Sobel y Kramer	J.Biol.Chem.	<u>100</u> , 561	(1933)
(20) Piper C.S.	J.Soc.Chem.Ind.	<u>53</u> , 392 _T	(1934)
(21) Lohse H.W.	Ind.Eng.Chem. Anal.Ed.	<u>7</u> , 272	(1935)
(22) Robinson R.J. Putman	Ind.Eng.Chem. Anal.Ed.	<u>8</u> , 211	(1936)
(23) Brown, Robinson Browning	Ind.Eng.Chem. Anal.Ed.	<u>10</u> , 652	(1938)
(24) Kolthoff and Sandell	Text.Quant. Inorg.Anal.		(1938)
(25) Denes	Mikrochimie	<u>26</u> , 277	(1939)
(26) Robinson and Hauschildt	Ind.Eng.Chem. Anal.Ed.	<u>12</u> , 676	(1940)
(27) Kaye I.A.	Ind.Eng.Chem. Anal.Ed.	<u>12</u> , 310	(1940)
(28) Hamburger	Biochem.Z.	<u>71</u> , 428	(1915)
(29) Pregl	Qualitative Organic. Microanalyses-Philadelphia		(1930)
(30) Leberman F.	Biochem.Z.	<u>150</u> , 548	(1924)
(31) Yoshimatsu	Tohoku J. Exp.Med.	<u>8</u> , 174	(1926)
(32) Takahashi	Tohoku Ygakui Lasshi	<u>7</u> , 27	(1923)
