

Tesis de Posgrado

Determinación gravimétrica de potasio como cobaltinitrito sódico - potásico

Altieri, Alicia Amanda

1960

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:

Altieri, Alicia Amanda. (1960). Determinación gravimétrica de potasio como cobaltinitrito sódico - potásico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1046_Altieri.pdf

Cita tipo Chicago:

Altieri, Alicia Amanda. "Determinación gravimétrica de potasio como cobaltinitrito sódico - potásico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1960. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1046_Altieri.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

Determinación gravimétrica de potasio como
cobaltinitrito sódico - potásico.-

Alicia Amanda Altieri.

Resumen presentado para optar al
Título de Doctora en Química

Año 1960

Res. de Tesis. 1046

ANÁLISIS.

La determinación gravimétrica de cobalto por medio del cobaltinitrito ha sido estudiada por numerosos investigadores.

El primitivo método de Gilbert ha sufrido diversas modificaciones siendo una de las últimas la propuesta por Wilcox.

A pesar de tener la ventaja, sobre los otros métodos de poder operar en presencia de ión sulfato, presenta el inconveniente de la variación de la relación potasio sodio en la fórmula del precipitado, al variar aquella en la solución original sometida al proceso.

El reactivo usado para precipitar propuesto por Adie y Wood se obtiene mezclando una solución de acetato de cobalto en ácido acético con una solución de nitrito de sodio, que al combinarse puede dar además de cobaltinitrito trisódico, compuestos extraños. También estas dos soluciones, casi sin excepción al ser usadas, dan un precipitado muy fino y difícil de filtrar, de composición variable y que no guarda una relación estequiométrica constante con una solución usada en su valoración.

Teniendo en cuenta todo esto se hace conveniente sugerir otro reactivo que supere todas las dificultades mencionadas.

Se empezó haciendo ensayos con solución acuosa de cobaltinitrito trisódico acidificando con ácido acético. Se obtenían resultados más cuantitativos pero todavía altos.

Fue Wilcox quien hizo uso de una solución acuosa de cobaltinitrito llevando a cabo la reacción en medio nítrico.

Reemplazó el ácido acético por el ácido nítrico, para así poder

y lavable.

La composición parece constante.

La determinación puede ser completada gravimétricamente, secando y pesando el precipitado o bien volumétricamente, titulando con permanganato de potasio en medio ácido.

En el presente trabajo hemos tratado de hallar un procedimiento más rápido y sencillo, basado en este método y sobre todo que permita resultados aceptables independientes de la concentración de sodio en el sistema sometido al análisis.

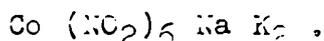
Las operaciones complementarias de la técnica son modificadas de la siguiente manera:

- a) Disminución de la concentración de ácido nítrico utilizado para precipitar el potasio.
- b) Reducción del tiempo de digestión.
- c) Se hace uso de la centrifuga en lugar de filtrar por crisol de porcelana filtrante, por lo cual se acorta extraordinariamente el método.
- d) Reducción del número de lavados.
- e) El secado se hace calentando con llama semi-luminosa de mechero (70-80°C) durante unos segundos, en lugar de calentar en estufa a 110°C. durante una hora.

De esta manera el método es aplicable en semi-microescala, permitiendo determinaciones de potasio dentro de los límites de 2 - 40 mgr. en muestras de composición variada, por lo tanto puede aplicarse con ventajas sobre el método clásico.

Del análisis de la fórmula del complejo precipitante se llega a la siguiente conclusión:

elejida por nosotros (70-80°C) el potasio precipita según esta fórmula:



Mientras que a la temperatura dada por Wilcox 110°C, el precipitado pierde parcialmente agua y hay una descomposición parcial de los nitritos.

Por último hemos solucionado uno de los principales inconvenientes del método propuesto por Wilcox. Este es la variación de la relación potasio sodio en la fórmula del precipitado, al variar aquella en la solución original sometida al proceso.

Por ensayos realizados se llega a la conclusión que teniendo un sistema en donde están presentes potasio y sodio (tanto como cloruros o sulfatos) hay que asegurarse que el sodio esté en un gran exceso para así tener la seguridad de que el precipitado es de composición constante.

También obtenemos un precipitado de composición constante en el caso de tener los siguientes sistemas: K - Li y K - Li - Na; tanto como cloruros o sulfatos. Para obtener un factor constante tiene que haber un exceso de litio y/o sodio.

Se ha estudiado la determinación de potasio en presencia de calcio y magnesio. Para obtener un factor constante tiene que haber un exceso de calcio o de magnesio con respecto al potasio. Si el sistema está además constituido por sodio y litio hay que ajustarse a ciertas condiciones para poder estabilizar el factor.

En el caso de estar presente el bario o el amonio, hay que eliminarlos porque ambos dan reacción positiva con el cobaltinitri-

te trisódico en el mismo medio.

Se hizo un procedimiento general que permite la determinación de potasio en presencia de sodio, litio, calcio y magnesio, especificando las condiciones prácticas operatorias.

Por lo tanto, resumiendo, hemos hallado la manera de solucionar uno de los inconvenientes mas importantes que presenta el uso del cobaltinitrito trisódico para determinar potasio en presencia de sodio. No solamente hemos encontrado la forma de obtener un precipitado de composición constante, en este caso, sino, que tambien, en los otros mencionados hemos hallado las condiciones prácticas adecuadas para obtener datos reproducibles.

Alivia Amanda Altieri

FCEN-BA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

Determinación gravimétrica de potasio como
cobaltinitrito sódico - potásico.-

Alicia Amanda Altieri.

Tesis presentada para optar al
Título de Doctora en Química

AÑO 1960

TESIS; 1046

**Mi más sincero agradecimiento al Dr. Reinaldo Vanossi,
padrino de esta tesis, por su dirección y asesoramiento,
como así también al Dr. Ariel H. Guerrero que colaboró a
los fines de su presentación ante esta casa de estudios.-**

El presente trabajo fué realizado íntegramente en los laboratorios de las Cristalerías "Mayboglas" S.A. y por ello, deseo expresar aquí mi agradecimiento al Dr. Jorge Magnin y demás directivos por la deferencia que tuvieron al permitirme llevarlo a cabo en sus laboratorios, brindándome toda clase de facilidades para su ejecución.

CONSIDERACIONES GENERALES.

La reacción del cobaltinitrito para la determinación de potasio ha sido estudiada por varios investigadores tal como lo indica la literatura.

Es así como el primitivo método de Gilbert (1) del cobaltinitrito para determinar potasio ha sufrido varias modificaciones y entre una de las últimas está la propuesta por Wilcox (2).

Aparte de las ventajas de los procedimientos fundados en la mencionada reacción (especialmente el hecho de poder operar en presencia de ión sulfato) se presenta el inconveniente de la variación de la relación K/Na en la fórmula del precipitado, al variar aquella en la solución original sometida al proceso.

El reactivo usado para precipitar propuesto por Adie y Wood (3) se obtiene mezclando una solución de acetato de cobalto en ácido acético con una solución de nitrito de sodio, que al combinarse puede dar además de cobaltinitrito trisódico, compuestos extraños. También estas dos soluciones, casi sin excepción al ser usadas dan un precipitado muy fino y muy difícil de filtrar, de composición variable y que no guarda una relación estequiométrica constante con una solución usada en su valoración. Por todo esto sería conveniente sugerir otro reactivo que supere todas las dificultades mencionadas.

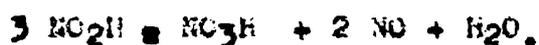
Luego se hicieron pruebas con una solución acuosa de cobaltinitrito trisódico, pero acidificando con ácido acético. Los resultados así obtenidos eran más cuantitativos, pero todavía altos.

Fue Wilcox (2) el que hizo uso de una solución acuosa de cobaltinitrito trisódico como agente precipitante, pero llevando a cabo la reacción en medio nítrico.

El cobaltinitrito triatómico ha sido usado extensamente como agente precipitante en cualitativa pero su uso con ácido nítrico en la determinación cuantitativa del potasio es una innovación.

Se usa el ácido nítrico en lugar del ácido acético como agente acidificante para desplazar el equilibrio nitrato-nitrito y prevenir así la descomposición del nitrito.

El ácido nitroso o los nitritos en solución ácida son inestables y su descomposición se puede representar por la siguiente ecuación:



La constante de equilibrio para esta reacción está dada por Latimer y Hildebrand (4) como $K = 30$ lo que indica que es fácilmente reversible. Por lo tanto el agregado de ácido nítrico retarda la descomposición de los nitritos.

Wilcox (2) observa con este tratamiento las siguientes ventajas:

- 1) el precipitado es cristalino y pesado, fácilmente filtrable y lavable.
- 2) la composición parece ser constante.
- 3) la determinación puede ser completada gravimétricamente, secando y pesando el precipitado o bien volumétricamente, titulando con permanganato de potasio en medio ácido.

Otras de las modificaciones hechas al clásico método del cobaltinitrito son las siguientes:

Bray (5) hace uso del cobaltinitrito triatómico como agente precipitante pero aumenta la sensibilidad del método por el agregado de un gran exceso de reactivo.

Bower (6) aumenta la sensibilidad precipitando el potasio en presencia de alcohol etílico.

T. Dupuis (7) usa como agente precipitante el cobaltinitrito de litio. Adams, Hall y Bailey (8) reemplazan el cobaltinitrito triódico por cobaltinitrito de zinc.

Brown, Robinson y Browning (9) precipitan el potasio con cobaltinitrito triódico, lo secan y lo oxidan con sulfato de cerio 0,02N, calentando en un baño de agua hasta que el precipitado desaparece, después de enfriar se titula el exceso de sulfato de cerio con sulfato ferroso amónico.

Ismail y Harwood (10) precipitan el potasio con cobaltinitrito de plata, determinando tanto la plata por el método de Volhard o el nitrito por titulación con solución cénica.

S. D. Echall (11) precipita el potasio con un exceso de tetrafenil borato de sodio, el exceso es determinado con una sal cuaternaria de amonio en presencia de azul de bromo fenol como indicador. Basados en las propiedades de su sal potásica se han desarrollado numerosos métodos durante estos últimos cinco años.

En el presente trabajo se hace un estudio del método gravimétrico de Wilcox (2) para la determinación de potasio por una solución acuosa de cobaltinitrito triácido en presencia de ácido nítrico.

Hemos tratado de hallar un procedimiento más rápido y sencillo, basado en este método y sobre todo que permita resultados aceptables independientes de la concentración de sodio en el sistema sometido al análisis. Hemos comenzado por el estudio del método de Wilcox (2).

Este método es el siguiente:

1) Reactivos.

NO_3H aproximadamente 1 N.

NO_3H 0,01 N.

Alcohol etílico: 95 %.

Solución de cobaltinitrito triácido: preparar una solución acuosa que contenga un gramo de cobaltinitrito triácido, por cada cinco mililitros, usando cinco mililitros para cada determinación. Filtrar antes de usar. La solución es estable por algún tiempo, pero Wilcox (2) prefiere una solución preparada en el día para cada tanda de determinaciones.

2) Procedimiento.

La solución a analizar puede contener entre 2 y 15 mgr. de potasio en un volumen de 10 ml. (solución acuosa neutra). Agregar 1 ml. de ácido nítrico 1 N y 5 ml. de solución de cobaltinitrito triácido, mezclar y dejar en digestión por dos horas. Filtrar por orisol de porcelana filtrante previamente tarado. Usar ácido nítrico 0,01 N como líquido de lavado. Lavar diez veces con porciones de 2 ml. de este ácido nítrico diluido y cinco veces con porciones de 2 ml. de alcohol absoluto. Secar por una hora a 110°C , enfriar en un desecador y pesar.

Fórmula del compuesto. Factor gravimétrico y cálculo de resultados.

Wilcox (2) acepta en base a los resultados obtenidos al aplicar su método, a soluciones de potasio solo, que la fórmula que mejor representa la composición del precipitado es la siguiente:

$\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Na K}_2\text{H}_2\text{O}$. en donde el porcentaje de potasio en la molécula del complejo formado es 17,216 gr. %.

Peso del precipitado de cobaltinitrito sódico potásico $\times 0,17216$ = Peso de potasio.

Otros autores han hecho estudios sobre la fórmula de este complejo, en particular de la relación sodio-potasio.

Entre ellos se halla Taylor (12) que sostiene que la variación va desde $\text{KNa}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ a $\text{K}_2\text{Na}(\text{NO}_2)_6\text{Co}$ pero ahora se acuerda que la composición es de fórmula intermedia entre las dos anteriores.

La relación entre sodio y potasio varía dependiendo de las condiciones de precipitación y está correctamente representada por la fórmula general: $(\text{K Na})_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$. Sin embargo con una cuidadosa regulación de las condiciones, la composición es reproducible.

Por lo tanto según Taylor (12) la fórmula que mejor representa los resultados obtenidos es: $\text{K}_{1,35}\text{Na}_{1,65}\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ suponiendo que todo el potasio precipita.

Límites de aplicabilidad. El grado de exactitud como así también su reproducibilidad está dentro de los límites de $\pm 0,05$ mgr. expresado como potasio.

En el caso de estar presente cationes extraños el método propuesto por Wilcox (2) tal como lo usa él, da resultados en algunos casos altos que parecen ser debidos a la coprecipitación de otros elementos presentes en el medio.

En la tabla 1 se muestra el efecto de diversos cationes en la determinación gravimétrica de potasio.

En cada caso están presentes 5 mgr. de potasio.

<u>MUESTRA.</u>	<u>SAL AGREGADA.</u>	<u>POTASIO HALLADO.-</u>
1.	0,340 g NO_3Na	4,99.
2.	0,850 g NO_3Na	5,04.
3.	0,118 g $(\text{NO}_3)_2\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4,98.
4.	0,236 g $(\text{NO}_3)_2\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4,96.
5.	0,472 g $(\text{NO}_3)_2\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4,80.
6.	0,120 g $(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,94.
7.	0,256 g $(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,99.
8.	0,512 g $(\text{NO}_3)_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,89.
9.	0,130 g $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$	4,96.
10.	0,325 g $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$	6,61.
11.	0,002 g NO_3NH_4	5,20.
12.	0,005 g NO_3NH_4	5,60.

El volumen en cada caso es de 10 ml. De modo que la concentración de sodio en la muestra 2 es aproximadamente 1N sumado al sodio del cobaltinitrito trisódico. El calcio y el magnesio en concentraciones de 0,2N parecen tener poco efecto (muestras 4 y 7) y en forma similar una concentración 0,1N de bario (muestra 9) tampoco tiene efecto.

Sin embargo, observamos en la muestra 10 que agregando bario en una mayor concentración los resultados no son aceptables. En cuanto al amonio vemos, según las muestras 11 y 12 que debe estar ausente en cualquier concentración.

En cuanto a los aniones hay que tener en cuenta que:

La sílice en pequeñas cantidades como silicatos no ocasiona dificultades, pero como puede llegar a precipitar en forma de $\text{SiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ al acidificar hay que separarla previamente.

Los sulfatos y cloruros, en gran concentración tienden a dar resultados bajos, siendo estos del orden de 1 al 2 %. Los acetatos dan resultados altos.

El volumen de ácido nítrico 1N que se usa puede variar desde 0,5 a 5 ml. sin efecto apreciable.

La temperatura de la solución durante la precipitación debe ser alrededor de 20°C. Temperaturas más altas, entre 25-30°C dan valores bajos con un error aproximado de menos 2 %. Mientras que temperaturas más bajas, por ejemplo a 10°C dan valores altos con un error de más 2 %.

El tiempo de digestión fue elegido arbitrariamente. Al cabo de una hora los resultados son ligeramente bajos, mientras que a las siete horas son alrededor de 2 % altos.

La temperatura a la cual se seca el precipitado puede variar de 100 a 120°C.

Este método tiene aplicación especialmente en la determinación de pequeñas cantidades de potasio en aguas y en extractos de tierras agrícolas.

Crítica y estudio del método modificado propuesto.

Se ha comprobado, en sucesivos ensayos la flexibilidad del método, y las variaciones y simplificaciones de que es susceptible.

Para estudiar la aplicabilidad de todas estas modificaciones y llegar a la formulación de un método rápido y seguro se han hecho numerosos ensayos trabajando con soluciones de cloruro de potasio de concentración conocida. Modificaciones realizadas, respecto del método original: Primeramente se ensayó el método tal cual lo propuso Wilcox (2) observándose los siguientes inconvenientes:

1) al agregar el reactivo se produce abundante burbujeo; se piensa que hay una parcial descomposición del cobaltinitrito trisódico debido a la concentración de ácido nítrico que se usa.

2) se piensa que siendo tan elevado el número de lavados (10 lavados con ácido nítrico 0,01N y 5 con alcohol) hay una parcial disolución del complejo

NOTA: " an important source of error in potassium determination and its elimination". Bull. Fac. Istanbul 16, 333-8 (1953). Eati-Kaer. Un importante error (6,5-12 %) es debido a la solubilidad relativamente alta del cobaltinitrito sódico potásico en agua. Esto puede ser evitado lavando el precipitado con agua saturada con el precipitado.

3) Al secar en la forma indicada por Wilcox (2) (en estufa a 100-120°C durante una hora) el precipitado comienza a cambiar de color.

4) Un inconveniente que se presenta al aplicar al método la centrifugación es el siguiente: el precipitado no sedimenta por completo sino que se forma una fina película superficial.

Con el propósito de tratar de subsanar estos inconvenientes, y al mismo tiempo, simplificar los procesos, se hicieron las siguientes consideraciones:

- a) variación en la acidez.
- b) variación del tiempo de digestión y método de agitación.
- c) separación del precipitado en forma cuantitativa.
- d) elección de la temperatura adecuada durante la digestión y secado.
- e) modificación del número de lavados.
- a) variación de la acidez

Acidificando con ácido nítrico 1N se observa un fuerte desprendimiento de burbujas que produce vapores pardos de óxido nítrico que eran ocasionados por la descomposición del cobaltinitrito en ese medio fuertemente ácido.

Se ensayaron distintas acideces llegando a la conclusión que la más adecuada es la del ácido nítrico 0,1N, tomando para nuestros ensayos un ml.

b) variación del tiempo de digestión y método de agitación: después de agregado el reactivo, gota a gota, se dejó en digestión habiéndose ensayado dos procedimientos previos distintos: uno sin agitación y otro con agitación

En el caso de agitar se probaron las siguientes formas: después de agregado el reactivo tapamos el tubo con un tapón ajustado (de corcho, goma y plástico) introducido dos mm., agitamos lentamente durante algunos instantes, sacamos el tapón y lavamos con un chorro de pistola, que contiene líquido de lavado (ácido nítrico 0,01N). Se repitió todo lo anterior en igual forma pero con agitación rápida. Por último, tratando de evitar cualquier pérdida de precipitado, que pudiera quedar en el tapón, se realizó la agitación cubriendo la boca del tubo con la palma de la mano y lavando en la misma forma anterior.

Con los resultados obtenidos se llega a la conclusión que no hay diferencia. Luego, se agita durante unos segundos hasta mezclar bien los distintos componentes.

En cuanto al tiempo de digestión se comprueba que no hay variación en los resultados dejando desde 2 a 24 horas. Se llega a reducir a una hora el tiempo de digestión si se agita convenientemente.

c) separación del precipitado en forma cuantitativa.

Como ya hemos dicho, el precipitado es sumamente liviano y no sedimenta por completo, sino que después de centrifugar se observa una fina capa superficial que impide decantar el líquido directamente para así evitar pérdidas por la película. Esto se soluciona haciendo uso de un sifón para extraer el líquido, lavando este en cada caso con solución de ácido nítrico 0,01N.

d) elección de la temperatura adecuada durante la digestión y secado: La temperatura óptima de digestión es la ambiente, en caso de ser superior a 25° se produce abundante burbujeo y es necesario colocar el tubo en un baño a temperatura adecuada. En el secado se sigue el método propuesto por Wilcox (2) pero ocurre que se oscurece parcialmente (a 110°C.) Para evitarlo después de 10 minutos de colocado en estufa se insufla aire con una pipeta, muy despacio. Se eligen las condiciones de soplado para asegurarnos de no tener pérdidas de precipitado por salpicaduras. A pesar de este procedimiento se sigue oscureciendo el precipitado; por lo tanto se trata de encontrar otra forma de secado. Para tal efecto se flama el tubo con llama baja semiluminosa de mechero (70-80°C) y al mismo tiempo se inyecta aire suavemente. Se repite esta operación hasta constancia de peso.

Se llega de este modo, a resultados correctos en pocos minutos, mientras que en estufa lleva una hora, siendo los datos inseguros.

También puede llegarse a resultados exactos secando en baño de arena alrededor de 80°C pero demora aproximadamente media hora.

e) modificación del número de lavados: se considera que en el método propuesto es excesivo el número de lavados; para limitarlo, y llevarlo a un mínimo se hace el estudio de la cantidad de cobalto que es eliminada en los sucesivos lavados.

Sensibilidad del cobalto:

Se determina primeramente hasta que cantidad de cobalto (por medio de la reacción del tiosulfato de amonio) se puede evidenciar con el agregado de gotas de ácido clorhídrico previa evaporación de la solución de nitrato de co-

0,01 gr	Co	positivo.
0,001 gr	Co	positivo.
0,0001 gr	Co	positivo.
0,00001 gr	Co	<u>negativo.</u>

Por lo tanto si tomamos en cuenta que en el líquido de lavado, después de sifonar queda 1 ml. de solución de cobaltinitrito y que 1 gr. está contenido en un volumen total de 15 ml. podemos aceptar que en ese ml. tenemos 0,06 gr de cobalto. Es decir que en el líquido madre tenemos 0,06 gr. de cobalto después de sifonar.

En el primer líquido de lavado:	0,01 gr.
En el segundo líquido de lavado:	0,0014 gr.
En el tercer líquido de lavado:	0,0002 gr.
En el cuarto líquido de lavado:	0,00003 gr.
En el quinto líquido de lavado:	0,000004 gr.

Es decir que podemos dar por terminados los lavados en el número cuatro, porque a partir de él no se puede llegar a determinar cobalto; debiéndose considerar la cantidad que queda sin ninguna significación.

El procedimiento ensayado para determinar cobalto en los líquidos de lavado es el siguiente: se toman alrededor de 2 ml. de líquido de lavado más gotas de ácido nítrico concentrado más gotas de ácido sulfúrico concentrado hasta fuerte desprendimiento de vapores sulfúricos. Se agrega agua y gotas de acetato de etilo y se determina el cobalto con un exceso de tiocianato de amonio.

Determinación de la sensibilidad límite de precipitación:

Se hicieron ensayos con cantidades decrecientes de potasio para poder determinar cual es la cantidad mínima que produce precipitado.

El tubo anterior a aquel en que no se observa precipitado, se considera como límite de precipitación o sea la cantidad mínima de potasio que se evidencia bajo estas condiciones.

Se probó con una solución al 2 % de cloruro de potasio.

2 ml.	equivalentes a	0,0020 gr.K	se observa precipitado.
1 "	"	0,0010 " "	" " "
0,9 "	"	0,0009 " "	" " "
0,8 "	"	0,0008 " "	" " "
0,7 "	"	0,0007 " "	" " "
0,6 "	"	0,0006 " "	<u>no se observa precipitado</u>

En las condiciones en que nosotros aplicamos el método la sensibilidad se encuentra entre 0,7-0,6 mgr.

También se probó con cantidades inferiores hasta 0,0001 gr.

Siguiendo el procedimiento no se observa precipitado (nos referimos al procedimiento anterior) pero dejándolo 48 horas, sí. Por tanto, para determinar muy pequeñas cantidades de potasio hay que aumentar considerablemente el tiempo de digestión a temperatura ambiente.

Verificación de la precipitación cuantitativa de potasio.

Se quiere comprobar si queda potasio sin precipitar en el líquido madre después de una digestión de dos horas. Se separa el líquido madre, después de centrifugar y en él, se aplica nuevamente la técnica de precipitación obteniéndose resultados negativos.

También se comprueba que en el líquido de lavado no hay disolución de precipitado. Se procede de la siguiente forma:

Los sucesivos líquidos de lavado se evaporan y se disuelven en agua; luego se dividen en dos partes:

1) Líquido de lavado más 0,6 ml. de cloruro de potasio 2/00 (cantidad límite de precipitación) más 5 ml. de cobaltinitrito trisódico.

2) Líquido de lavado más 5 ml. de cobaltinitrito triatómico.

Al cabo de dos horas, se observa precipitación en uno y no en dos. Confirmamos así la exactitud cuantitativa del método.

Uso del nitrito de sodio y del nitrato de cobalto como agentes precipitantes.

Como el cobaltinitrito triatómico es una droga que puede faltar en un laboratorio y en cambio el nitrito de sodio y el nitrato de cobalto son más comunes se trata de poder aplicar el método, tomándolos como agentes precipitantes.

Se procede de distintos modos:

1) Cantidades de ambos correspondientes a la relación estequiométrica obtenida en la siguiente ecuación:



Teniendo en cuenta los pesos moleculares para obtener un gramo de cobaltinitrito triatómico se necesitan:

0,720 gr. $(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

1,20 gr. NO_2Na .

0,31 gr. NO_3H que equivalen a 4,8 ml. NO_3H 1N.

2) Exceso de nitrato de cobalto en un 30 %.

3) Exceso de nitrito de sodio en un 30 %.

Los resultados obtenidos al aplicar el método modificado a cada una de estas mezclas se tabularán más adelante.

Cálculos de los resultados.

Para el cálculo de los resultados se utiliza en el presente trabajo, el factor gravimétrico propuesto por Wilcox (2) en su método original, que es: 0,17216.

Sin embargo para poder utilizar dicho factor tenemos que modificar la temperatura de secado, por que a 110°C , el precipitado se oscurece

teniéndose que no solamente haya pérdida de agua, sino también una descomposición parcial de los nitritos. En estas condiciones, para obtener un dato exacto, tenemos que multiplicar por 0,179, factor que coincide si aceptamos que el precipitado de cobaltinitrito sódico potásico no tiene agua.

De acuerdo al mismo, el cálculo de los resultados, se realiza de la siguiente forma:

Peso del precipitado de cobaltinitrito sódico potásico x
0,17216 = peso de potasio .

Considerando que en la práctica se prefiere el resultado en óxido de potasio y teniendo en cuenta que la cantidad de potasio que se encuentra en el precipitado es de 0,17216 por mgr. resulta: 0,2074 de óxido de potasio en un mgr.

Introduciendo todas las modificaciones mencionadas anteriormente en el método original se obtuvieron los datos que tabulamos a continuación; no teniendo en consideración los correspondientes a cada una de las modificaciones por separado por considerar que por sí solos no tienen significación.

Se parte de una solución de cloruro de potasio de concentración conocida tomando distintas cantidades y aplicando en cada caso el método modificado como indicamos.

<u>CANTIDAD DE K AGREGADA</u>	<u>CANTIDAD DE K HALLADA</u>	<u>ERRORES EN MILIGRAMOS.</u>
(mgr.)	(mgr.)	
2,10.	2,08	0,02.
	2,09	0,01.
	2,07	0,03.
3,10.	3,10	-
	3,07	0,03.
	3,06	0,04.
4,20.	4,19	0,01.
	4,22	0,02.
	4,19	0,01.
5,20.	5,20	-
	5,17	0,03.
	5,17	0,03.
6,30.	6,28	0,02.
	6,29	0,01.
	6,27	0,03.
7,30.	7,30	-
	7,33	0,03.
	7,30	-
8,40.	8,37	0,03.
	8,36	0,04.
	8,39	0,01.
9,40.	9,40	-
	9,38	0,02.
	9,38	0,02.
10,40.	10,42	0,02.
	10,42	0,02.
	10,39	0,01.
14,70.	14,73	0,03.
	14,71	0,01.
	14,71	0,01.
20,70.	20,73	0,03.
	20,73	0,03.
	20,72	0,02.
40,30.	40,34	0,04.
	40,33	0,03.
	40,34	0,04.

Haciendo uso del nitrito de sodio y del nitrato de cobalto como agentes precipitantes, en las proporciones ya indicadas, se obtienen los siguientes datos:

<u>CANTIDAD DE K</u> <u>EN GRAMOS.</u>	<u>MEZCLA ESTEQUIO-</u> <u>METRICA.</u>	<u>EXCESO DE (NO₂)₂Co</u> <u>EN UN 30 %.</u>	<u>EXCESO DE NO₂N</u> <u>EN UN 30 %.</u>
0,0052.	0,0051.	0,0052.	0,0051.
	0,0052.	0,0050.	0,0053.
	0,0051.	0,0052.	0,0051.
0,0084.	0,0084.	0,0085.	0,0086.
	0,0082.	0,0084.	0,0084.
	0,0082.	0,0085.	0,0083.

Los resultados obtenidos en cada uno de estos tres casos son coincidentes entre sí y también lo son con los datos obtenidos al usar como agente precipitante el cobaltinitrito triédico. Por lo tanto en los ensayos subsiguientes se hará uso del cobaltinitrito triédico como agente precipitante.

El procedimiento que vamos a seguir de aquí en adelante, teniendo en cuenta todas las modificaciones introducidas al método original de Wilcox (2), es el siguiente:

La solución a analizar puede contener entre 2 y 40 mgr. de potasio solo en una solución de 10 ml. (solución acuosa neutra). Agregar 1 ml. de ácido nítrico 0,1N y 5 ml. de agente precipitante que puede ser:

- a) solución de cobaltinitrito triédico.
- b) solución de nitrato de cobalto y nitrito de sodio en relación estequiométrica.
- c) solución de nitrato de cobalto y un 30 % de exceso de nitrito de sodio.
- d) solución de nitrito de sodio y un 30 % de exceso de nitrato de cobalto.

centrifugar y luego extraer el líquido sobrenadante por medio de un sifón. Lavar cuatro veces con porciones de 7 ml. de ácido nítrico 0,01N y una vez con 5 ml. de alcohol etílico (tanto puede usarse el alcohol de 96° o el llamado de uso externo). Secar flameando el tubo con llama baja casi luminosa de mechero y al mismo tiempo se inyecta aire suavemente (la temperatura oscila entre 70-80°C).

Enfriar en un desecador y pesar hasta constancia de peso.

El resultado se obtiene de la siguiente manera:

Peso del cobaltinitrito sódico potásico $\times 0,17216$ = peso de potasio en gramos.

El grado de exactitud como así también su reproducibilidad está dentro de los límites de $\pm 0,04$ mgr.

INTERFERENCIAS.

En todas las determinaciones anteriores hemos trabajado con soluciones puras de potasio y vimos ya la aplicabilidad y limitaciones del método para compuestos cuyo único catión es el potasio.

SODIO: (como cloruro)

Considerando que en la práctica, en las muestras que se analizan comúnmente, el potasio no se encuentra solo sino que está acompañado de sodio, se trata de estudiar su influencia en la aplicabilidad de este método.

Para ello se agrega intencionalmente distintas proporciones de cloruro de sodio a la solución de cloruro de potasio. Se comienza agregando una cantidad de sodio inferior a la de potasio, luego se va aumentando la cantidad de sodio respecto a la de potasio hasta llegar a saturación. Los resultados obtenidos son los siguientes:

REL. EN PESO K ₊ / Na →	10 Na / 1 K	20 Na / 1 K	40 Na / 1 K	50 Na / 1 K	60 Na / 1 K	80 Na / 1 K	100 Na / 1 K
	F - 0,168	F - 0,164	F - 0,159	F - 0,159	F - 0,159	F - 0,159	F - 0,159
0,0042	0,0042 0,0041	0,0041 0,0042 0,0042	0,0040 0,0042 0,0042	0,0040 0,0041 0,0041	0,0042 0,0042 0,0041	0,0042 0,0042	0,0042 0,0042 0,0042
0,0084	0,0084 0,0082	0,0084 0,0084 0,0085	0,0085 0,0085 0,0084	0,0084 0,0083 0,0084	0,0087 0,0085 0,0084		0,0085 0,0084 0,0086
0,0126			0,0126		0,0131		
0,0168		0,0171		0,0173			

Observando los resultados se vé que el factor va disminuyendo gradualmente estabilizándose desde 40 veces de cloruro de sodio para 1 vez de cloruro de potasio hasta saturación. El factor que se emplea en estos casos es: 0,159.

El hecho de tener que aceptar los nuevos factores, es una confirmación de que, al haber un exceso de sodio en la solución, se evidencia una variación en la proporción sodio-potasio en la fórmula del complejo cobaltinitrito sódico-potásico.

También en este caso, se hicieron ensayos reemplazando el agente precipitante por:

- 1) Mezcla estequiométrica de nitrito de sodio y nitrato de cobalto.
- 2) Un exceso del 30 % de nitrato de cobalto.
- 3) Un exceso del 30 % de nitrito de sodio.

Los valores obtenidos en cada uno de los casos, son los siguientes:

Cl Na - Cl K.

REL. en PESO K ₂ /Na →	10 Na / 1 K	20 Na / 1 K	40 Na / 1 K	80 Na / 1 K	100 Na / 1 K
	F = 0,168	F = 0,164	F = 0,159	F = 0,159	F = 0,159
0,0042	0,0040 0,0041		0,0042 0,0042		0,0041 0,0043
0,0084		0,0083 0,0086		0,0085 0,0084	0,0083 0,0083
0,0126			0,0125 0,0124	0,0126 0,0128	
0,0168		0,0169 0,0171			0,0170 0,0169

Al igual que para potasio solo, con la mezcla sodio-potasio (en distintas proporciones de sodio) se obtienen datos concordantes entre si y con los de la tabla anterior.

Observando las dos tablas anteriores, se ve que a medida que aumenta la proporción de sodio con respecto a la de potasio, el factor debe ser disminuido para obtener datos exactos. A partir de una determinada concentración (40 veces de cloruro de sodio para 1 vez de cloruro de potasio) y hasta saturación, se comprueba que el factor permanece constante.

Observamos la misma variación que en el caso de usar cobaltinitrito trisódico llegando a un factor constante igual a 0,159.

LITIO: (como cloruro)

Como este metal alcalino puede acompañar al sodio y al potasio en sus soluciones, se trata de establecer su influencia en la aplicación de este método.

Se sigue, para ello, el mismo procedimiento que en el caso del sodio, obteniéndose los siguientes resultados:

Cl Li - Cl K

REL. EN PESO K ₁ / Li →	3 Li / 1 K	10 Li / 1 K	30 Li / 1 K	60 Li / 1 K	80 Li / 1 K	100 Li / 1 K	130 Li / 1 K
	F = 0,187	F = 0,187	F = 0,187	F = 0,184	F = 0,164	F = 0,164	F = 0,164
0,0042	0,0041 0,0042	0,0041 0,0043	0,0042 0,0042	0,0041 0,0041	0,0040 0,0043	0,0042 0,0041	0,0041 0,0043
0,0084	0,0085 0,0083	0,0084 0,0083	0,0085 0,0084	0,0086 0,0084	0,0084 0,0084	0,0083 0,0084	0,0084 0,0084

Aquí se observa una anomalía que en el caso del sodio no se presenta.

Para concentraciones de cloruro de litio que van desde partes iguales hasta 60 veces de cloruro de litio para 1 de cloruro de potasio, el factor es prácticamente constante, pero mucho mayor que el aplicado en el método para determinar potasio solamente.

Para proporciones mayores de cloruro de litio (desde 80 veces de cloruro de litio para 1 vez de cloruro de potasio hasta 130 veces de cloruro de litio para 1 vez de cloruro de potasio) el factor se estabiliza en 0,164.

MEZCLA DE POTASIO, SODIO Y LITIO EN FORMA DE CLORUROS:

Para acercarnos más a las condiciones prácticas, tratamos de determinar potasio en presencia de sodio y litio en distintas proporciones, con el objeto de encontrar el medio en que se pueda hacer los análisis utilizando un factor constante.

Los datos obtenidos son los siguientes:

(Ligue en la página siguiente)

Cl R - Cl Na - Cl Li.
 Para 0,0042 gr. y 0,0084 gr. de Cloruro de Potasio.

REL. EN PESO Li / Na	10 Na	20 Na	30 Na	40 Na	50 Na	60 Na	80 Na	100 Na
10 Li	F = 0,180 0,0082 0,0041	F = 0,171 0,0083 0,0043						
20 Li		F = 0,180 0,0042		F = 0,171 0,0041				
30 Li			F = 0,164 0,0084 0,0041			F = 0,159 0,0083 0,0082		
40 Li		F = 0,180 0,0043 0,0084		F = 0,164 0,0041 0,0084			F = 0,159 0,0043 0,0083	
50 Li					F = 0,164 0,0042			F = 0,159 0,0043
60 Li						F = 0,159 0,0042		
80 Li				F = 0,159 0,0041			F = 0,159 0,0042	
100 Li								F = 0,159 0,0041
120 Li						F = 0,159 0,0042		

Observando los resultados obtenidos se puede llegar a la siguiente conclusión:

El factor se estabiliza en 0,159 para los siguientes casos:

1) Desde un exceso de 60 veces de cloruro de sodio para 1 vez de cloruro de potasio hasta saturación.

2) Desde un exceso de 60 veces de cloruro de litio para 1 vez de cloruro de potasio hasta 120 veces de cloruro de litio para 1 vez de cloruro de potasio.

3) Desde un exceso de 60 veces de cloruro de litio y cloruro de sodio (juntos) para 1 vez de cloruro de potasio, hasta 100 veces de cloruro de litio y 100 veces de cloruro de sodio (juntos) para 1 vez de cloruro de potasio.

POTASIO, SODIO Y LITIO EN FORMA DE SULFATOS.

Considerando que en las marchas sistemáticas del análisis de silicatos en general, (feldespatos, vidrios, etc.) se está en presencia de un residuo sulfúrico, si se hace evaporación fluorhídrica, se trata de ver los alcances del método en el caso de presentarse los metales alcalinos en forma de sulfatos. Para ello se parte de soluciones de sulfatos directamente o bien de soluciones de cloruros convirtiéndolos a sulfatos por una evaporación sulfúrica previa.

Al tratar de aplicar el método se observa que no se puede proceder estrictamente igual que cuando se determinan como cloruros. En todos los casos se ve que al centrifugar con el líquido de lavado la centrifugación se hace en forma imperfecta quedando el líquido sobrenadante algo turbio, para obviar esto se realiza en igual forma pero utilizando como líquido de lavado ácido sulfúrico 0,01N, corrigiéndose de este modo los defectos observados.

En cuanto a la acidez del medio precipitante se usa 1 ml. de ácido

ntrico 0,1N (como lo indica el método original) y también se ensay con 1 ml. de ácido sulfúrico 0,05N, no observándose ninguna diferencia.

Esto resulta importante, pues en el líquido proveniente de la evaporación sulfúrica siempre queda ácido sulfúrico libre, y se trata de determinar la concentración en que se halla para ver si es compatible con la aplicación del método. Se realiza del siguiente modo

Se evapora el sistema formado por soluciones de cloruro de potasio, cloruro de sodio y cloruro de litio en capsula de platino con ácido sulfúrico concentrado; se continúa la evaporación hasta obtener un residuo casi seco. Luego se disuelve en agua y se determina la acidez libre con hidróxido de sodio N utilizando como indicador externo la heliantina.

Se observa que la cantidad de ácido sulfúrico libre es compatible con el medio en que se determina potasio.

El método que se sigue en el caso de determinar potasio en presencia de ión sulfato es similar al caso de cloruros. Las variaciones que se introducen son las siguientes:

1) La acidez del medio precipitante tanto puede ser ácido nítrico 0,1N como ácido sulfúrico 0,05N.

2) Se usa como líquido de lavado ácido sulfúrico 0,01N en lugar de ácido nítrico 0,01N.

Aplicando el método con las modificaciones introducidas a una solución de sulfato de potasio de concentración conocida se obtienen los siguientes resultados:

CANTIDAD DE POTASIO AGREGADO.CANTIDAD DE POTASIO HALLADO.

en gr.	en gr.
0,0072	0,0071 0,0070 0,0072
0,0106	0,0106 0,0106 0,0107
0,0144	0,0146 0,0146 0,0148

El factor que se utiliza para obtener estos resultados es 0,17216; que es el mismo que para el caso de una solución de cloruro de potasio.

POTASIO - SODIO ; (como sulfatos)

El procedimiento seguido es el descripto anteriormente, pero adoptándose la acidez sulfúrica ya indicada y el líquido de lavado: ácido sulfúrico 0,01N.



REL. EN PESO K / Na →	10 Na	30 Na	50 Na	100 Na
0,0036	F = 0,172 0,0035 0,0037 0,0036	F = 0,168 0,0036	F = 0,168 0,0035 0,0036 0,0035	F = 0,168 0,0035 0,0036
0,0072	0,0071 0,0072 0,0072	0,0071	0,0071 0,0071 0,0071	0,0072 0,0073
0,0108				0,0109 0,0109
0,0144				0,0144 0,0145

De estos valores se deduce que el sulfato de sodio en pequeño exceso (10 veces de sulfato de sodio para 1 vez de sulfato de potasio) no tiene influencia apreciable pues se conserva el factor original para potasio solo. Mientras que un exceso de sulfato de sodio: desde 30 veces de sulfato de sodio para 1 vez de sulfato de potasio hasta 100 veces de sulfato de sodio para 1 vez de sulfato de potasio, hace que el factor disminuya pero manteniéndose constante. Este factor es: 0,168.

POTASIO - LITIO: (como sulfatos)

Las condiciones de precipitación y lavado son idénticas a las anteriores, obteniéndose los siguientes datos:



REL. EN PESO K / LI →	10 LI	30 LI	40 LI	60 LI	100 LI
0,0036	F = 0,198 0,0036 0,0035	F = 0,194 0,0035	F = 0,194 0,0035	F = 0,194 0,0035 0,0036	F = 0,194 0,0036
0,0072	0,0072	0,0072 0,0071	0,0072	0,0071 0,0070	0,0072

Al estar presente litio hay un aumento considerable en el factor y observando el hecho que se mantiene constante a partir de un exceso de 30 veces de sulfato de litio para 1 vez de sulfato de potasio hasta 100 veces de sulfato de litio para 1 vez de potasio, hay que asegurarse esta concentración para poder determinar potasio sin necesidad de separar el litio. Este factor es 0,194.

POTASIO - SODIO - LITIO. (como sulfatos).

Intentamos de hacer la determinación de potasio en presencia de sodio y litio por las consideraciones ya expresadas.



Para 0,0042 gr y 0,0072 gr de sulfato de potasio.

REL. EN PESO LI/Na	10 Na	20 Na	30 Na	40 Na	50 Na	60 Na	100 Na
10 LI	F=0,172 0,0041	F=0,189 0,0042					
20 LI			F=0,184 0,0041 0,0072	F=0,184 0,0042 0,0071			
30 LI			F=0,172 0,0041 0,0072	F=0,184 0,0071 0,0042		F=0,184 0,0042 0,0071	
40 LI		F=0,187 0,0042 0,0071					
50 LI							
60 LI			F=0,172 0,0041 0,0071			F=0,172 0,0042 0,0071	
100 LI						F=0,172 0,0041 0,0072	F=0,172 0,0042 0,0072

Observando los resultados obtenidos se puede llegar a la siguiente conclusión:

El factor se estabiliza en 0,172 al agregar:

1) Desde un exceso de 60 veces de sulfato de litio para 1 vez de sulfato de potasio.

2) Desde un exceso de 30 veces de sulfato de sodio y 30 veces de sulfato de litio para 1 vez de sulfato de potasio hasta 100 veces de sulfato de sodio y 100 veces de sulfato de litio para 1 vez de sulfato de potasio.

Por lo tanto podemos resumir los factores obtenidos para las distintas mezclas de la siguiente manera:

	K - Na	K - Li	K - Na - Li
en medio NO_3H como cloruros	0,159	0,164	0,159
en medio SO_4H_2 como sulfatos	0,168	0,194	0,172

MAGNESIO: (como sulfato)

Se estudia también los alcances del método al estar presente el magnesio y para poder determinar el potasio sin necesidad de separar previamente este catión.

Partiendo de un sistema formado por soluciones de sulfato de potasio y sulfato de magnesio y aplicando el método original se obtienen los siguientes resultados:



RELAC. EN PESO K / Mg -	10 Mg	30 Mg	50 Mg	60 Mg
0,0036	F = 0,212 0,0035 0,0036	F = 0,212 0,0036 0,0034	F = 0,212 0,0035 0,0037	F = 0,212 0,0035 0,0035
0,0072	0,0073 0,0072	0,0072 0,0070	0,0072 0,0074	0,0071 0,0073
0,0108	0,0109 0,0109	0,0110 0,0110	0,0108 0,0107	0,0107 0,0106

De estos resultados se deduce que estando el magnesio presente desde un exceso de 10 veces de sulfato de magnesio para 1 vez de sulfato de potasio hasta 60 veces de sulfato de magnesio para 1 vez de sulfato de potasio es aplicable en todos los casos el factor: 0,212.

POTASIO - MAGNESIO - SODIO: (como sulfatos).

Se sigue el mismo procedimiento descrito anteriormente. Los resultados obtenidos son los siguientes:

(sigue en la página siguiente)



Para 0,0036 gr. y 0,0072 gr. de sulfato de potasio.

REL. EN PESO. Mg / Na -	10 Na	20 Na	30 Na	40 Na	60 Na
10 Mg			F = 0,192 0,0034 0,0073		
20 Mg	F = 0,183 0,0035	F = 0,192 0,0074	F = 0,192 0,0074		
30 Mg		F = 0,183 0,0073 0,0073	F = 0,192 0,0035 0,0036		F = 0,192 0,0035 0,0073
60 Mg			F = 0,183 0,0035 0,0072 0,0073		F = 0,192 0,0034 0,0036 0,0071
100 Mg					F = 0,183 0,0034 0,0073

Observando los resultados obtenidos se puede llegar a las siguientes conclusiones:

1) De estar el sulfato de magnesio en exceso desde 20 veces de sulfato de magnesio para 1 vez de sulfato de potasio hasta 100 veces de sulfato de magnesio para una vez de sulfato de potasio el factor es constante siendo igual a 0,183.

2) De estar el sulfato de sodio en exceso desde 30 veces de sulfato de sodio para 1 vez de sulfato de potasio hasta 60 veces de sulfato de sodio para 1 vez de sulfato de potasio el factor es: 0.192.

3) Obtenemos el mismo factor 0.192 en los casos en que haya un exceso simultáneo de sulfato de magnesio y de sulfato de sodio.

Este exceso va desde 20 veces de sulfato de sodio y 20 veces de sulfato de magnesio hasta 60 veces de cada uno de ellos para 1 vez de sulfato de potasio.

POTASIO - LITIO - MAGNESIO: (como sulfatos)

Se sigue el mismo procedimiento descrito anteriormente. Los resultados obtenidos son los siguientes:

(sigue en la página siguiente)



Para 0,0036 gr. y 0,0072 gr. de sulfato de potasio.

Rel. en peso Mg / Li	10 L1	20 L1	30 L1	40 L1	60 L1	80 L1
10 Mg.				F = 0,192 0,0034 0,0073		
20 Mg.	F = 0,192 0,0034 0,0072		F = 0,192 0,0035 0,0071			F = 0,192 0,0036 0,0072
30 Mg.			F = 0,192 0,0034 0,0073		F = 0,192 0,0035 0,0072	
40 Mg.	F = 0,212 0,0036 0,0072			F = 0,192 0,0036 0,0071		
50 Mg.		F = 0,212 0,0035 0,0072				F = 0,192 0,0036 0,0072
60 Mg.			F = 0,212 0,0037 0,0071		F = 0,192 0,0034 0,0072	
80 Mg.						F = 0,192 0,0036 0,0071

De los resultados obtenidos se llega a la siguiente conclusión:

La variación en los factores empíricos es la misma a que cuando están presentes en el medio potasio, sodio y magnesio, es decir, que cuando el litio se encuentra en exceso (al igual que cuando está el sodio) el factor que se debe usar es 0,192; este factor es utilizado también cuando el magnesio y el litio se encuentran al mismo tiempo en exceso (caso similar al magnesio y al sodio).

Ahora bien si el magnesio está en exceso, el factor es 0,212; es decir el mismo que cuando el sistema carece de litio.

POTASIO - SODIO - LITIO - MAGNESIO: (como sulfatos)

Los datos obtenidos son los siguientes:



Para 0,0036 gr. y 0,0072 gr. de sulfato de potasio.

REL. EN PESO Mg/Na-Li	10Na-Li	30Na-Li	50Na-Li	60Na-Li	80Na-Li
10 Mg		F 0,192 0,0036 0,0071			
30 Mg		F 0,192 0,0035 0,0072		F 0,192 0,0036 0,0071	F 0,192 0,0035 0,0072
50 Mg	F 0,212 0,0034 0,0071		F = 0,192 0,0035 0,0073		
60 Mg				F 0,192 0,0037 0,0072	
80 Mg	F 0,212 0,0036 0,0072				F 0,192 0,0036 0,0071

Observando los resultados obtenidos se llega a la siguiente conclusión:

1) Estando el sulfato de sodio y el sulfato de litio en exceso con respecto al sulfato de magnesio el factor a utilizar es: 0,192.

2) Cuando el sulfato de magnesio está en exceso con respecto de los otros dos el factor es: 0,212.

Para poder generalizar estas consideraciones hacemos a continuación un resumen de los factores obtenidos en los distintos casos:

REL. EN PESO. con exceso de:	K - Na - Mg	K - Li - Mg	K - Li - Na - Mg
30 Na/10 Mg-1K	0,192	-	0,192
10Li/20 Mg-1K	-	0,192	0,192
40 Mg/10 Li-1K	-	0,212	0,212
20 Mg/10 Na-1K	0,212	-	0,212
$\frac{30 \text{ Li} - 30 \text{ Na}}{10 \text{ Mg} - 1 \text{ K}}$	-	-	0,192
$\frac{50 \text{ Mg}}{10 \text{ Na}-10 \text{ Li}-1 \text{ K}}$	-	-	0,212

Estos factores se obtienen partiendo de soluciones de sulfato de potasio, sulfato de litio, sulfato de sodio y sulfato de magnesio.

Se puede comprobar que siempre que haya un exceso de magnesio, en cualquier sistema, el factor a utilizar es: 0,212.

En cambio con exceso de sodio y litio o exceso en partes iguales de sodio, litio y magnesio, el factor es: 0,192.

CALCIO: (como cloruro y como sulfato)

La presencia de calcio se ensaya de dos formas:

1) Partiendo de una solución de cloruro de calcio y aplicando el método:

2) Partiendo también de una solución de cloruro de calcio, pero esta vez haciendo la evaporación sulfúrica y neutralizando la acidez libre con hidróxido de sodio o carbonato de sodio. El sulfato de calcio formado en parte se solubiliza y en parte queda, por lo tanto, se procede a separarlo por filtración.

En ambos casos el factor aplicable 0,192 es coincidente, pero superior al usado para determinar potasio solo (0,17216)

Los resultados obtenidos son los siguientes:

1) Partiendo de soluciones de cloruro de potasio y cloruro de calcio

REL. EN PESO K / Ca	10 Ca	50 Ca
0,0042	F = 0,192 0,0040 0,0041	F = 0,192 0,0041 0,0042
0,0084	0,0085 0,0086	0,0084 0,0083

2) Partiendo de soluciones de sulfato de potasio y cloruro de calcio.

REL. EN PESO K / Ca	10 Ca	50 Ca
0,0084	F = 0,192 0,0083 0,0084	F = 0,192 0,0084 0,0084
0,0108	0,0109 0,0108	0,0107 0,0107

POTASIO - CALCIO - SODIO: - POTASIO - CALCIO - LITIO: POTASIO -
CALCIO - SODIO - LITIO. (como cloruros)

Se opera en los distintos sistemas con cantidades variables de potasio y excesos tambien variables de cada uno de los otros elementos.

POTASIO - CALCIO - SODIO: Con un exceso de 60 veces de cloruro de sodio y 10 veces de cloruro de calcio para una vez de cloruro de potasio, se obtienen los siguientes resultados:

<u>CANTIDAD DE K TEORICA</u>	<u>CANTIDAD de K PRACTICA</u>
0,0042	0,0041 0,0042
0,0084	0,0085 0,0083

En estos ensayos se observa una anomalía imprevista de acuerdo con los resultados obtenidos hasta ahora. Aquí ocurre que el factor aplicable 0,172 es el mismo que en la determinación de potasio solo; es decir que, al parecer la presencia simultánea de sodio y calcio, como cloruros, comprende las alteraciones que cada uno por

separado ofrese.

POTASIO - CALCIO - LITIO:

Con un exceso de 60 veces de cloruro de litio y 10 veces de cloruro de calcio para una vez de cloruro de potasio, se obtienen los siguientes resultados:

<u>CANTIDAD DE K TEORICA</u>	<u>CANTIDAD DE K PRACTICA.</u>
0,0042	0,0042 0,0043
0,0084	0,0084 0,0083

En estos ensayos se observa lo mismo que en el caso anterior el factor aplicable es 0,172, el mismo que en la determinación de potasio solo.

POTASIO - CALCIO - SODIO - LITIO.

Con un exceso de 50 veces de cloruro de sodio y 10 veces de cloruro de litio para una vez de cloruro de calcio y cloruro de potasio, se obtienen los siguientes resultados:

<u>CANTIDAD DE K TEORICA</u>	<u>CANTIDAD DE K PRACTICA</u>
0,0042	0,0042 0,0041
0,0084	0,0083 0,0083

Para un exceso de 50 veces de cloruro de calcio manteniendo las otras condiciones fijas, se obtienen los siguientes resultados:

<u>CANTIDAD DE K TEORICA</u>	<u>CANTIDAD DE K PRACTICA</u>
0,0084	0,0084 0,0084

En estos dos casos el factor aplicable es 0.172, es decir, que la presencia simultánea de sodio, litio y calcio (como cloruros) compensan las alteraciones que cada uno por separado ofrece.

POTASIO - CALCIO - SODIO; POTASIO - CALCIO - LITIO; POTASIO - CALCIO - SODIO - LITIO (como sulfatos)

En la misma forma que en el caso de cloruros se hacen ensayos con cantidades variables de potasio y excesos también variables de cada uno de los otros elementos.

Aquí también el factor es constante, aunque se aleja del anterior. Es, 0.212.

Al observarse este aumento se pensó que podría haber, no solo variación en la proporción de los elementos que normalmente forman parte del cobaltinitrito sódico potásico, sino también incorporación de calcio en la fórmula del complejo. Por lo tanto se ha tratado de comprobarlo. Se procede de la siguiente manera:

1) Se efectúa la destrucción del complejo, disolviéndolo en agua con gotas de ácido nítrico concentrado, calentándolo hasta total disolución.

2) SE SEPARA EL COBALTO precipitándolo como sulfuro por pasaje de una corriente de sulfuro de hidrógeno en medio amoniacal. En el líquido resultante de la separación se investiga calcio como oxalato.

No se observa la presencia de calcio. Se considera además que este puede estar presente, pero en cantidad tan pequeña que no es evidenciable por los métodos comunes.

Por otra parte se piensa que en el precipitado de sulfato de calcio que se separa por filtración puede haber potasio coprecipitado.

Como ya se ha dicho, nos vimos obligados a filtrar el líquido proveniente de la evaporación sulfúrica por quedar en él sin disolverse en parte el sulfato de calcio, cuando hay mucha cantidad del catión

Al sulfato de calcio separado se lo disuelve y en ese líquido se trata de evidenciar la presencia de potasio aplicando el método del cobaltinitrito. Se llega a la conclusión que no hay potasio coprecipitado en el precipitado de sulfato de calcio.

Primeramente se ensaya el sistema formado por potasio, calcio y sodio previa evaporación sulfúrica de las soluciones de cloruro de calcio, potasio y sodio, obteniéndose los siguientes resultados:

Con un exceso de sodio y partes iguales de potasio y calcio.

<u>CANTIDAD DE K TEORICO</u>	<u>CANTIDAD DE K PRACTICO</u>
0,0036	0,0036 0,0035
0,0072	0,0071 0,0073

El factor aplicado en estos casos es 0,212.

POTASIO - CALCIO - LITIO.

Con un exceso de sulfato de litio y partes iguales de potasio y calcio, se obtienen los siguientes resultados.

<u>CANTIDAD DE K TEORICO</u>	<u>CANTIDAD DE K PRACTICO</u>
0,0036	0,0036 0,0035
0,0072	0,0070 0,0072

El factor aplicado en este caso, es 0,212.

POTASIO - CALCIO - SODIO - LITIO.

Se determina potasio en sistemas en donde hay un exceso de sodio y en otros casos un exceso de litio.

Con sodio en exceso:

<u>CANTIDAD DE K TEORICO</u>	<u>CANTIDAD DE K HALLADO</u>
0,0036	0,0036 0,0036
0,0072	0,0071 0,0071

El factor que se aplica es: 0,212.

Con litio en exceso:

<u>CANTIDAD DE K TEORICO</u>	<u>CANTIDAD DE K HALLADO</u>
0,0036	0,0035 0,0037
0,0072	0,0072 0,0072

El factor que se aplica tambien en este caso es: 0,212.

Para poder generalizar estas consideraciones se puede hacer un resumen de los factores obtenidos en cada uno de los casos:

1) Estando el calcio en presencia de potasio solo (como cloruro) el factor a aplicar es : 0,192.

2) Estando el calcio en presencia de potasio sodio y litio (como cloruro) el factor a aplicar es : 0,172.

3) Estando el calcio en presencia de potasio solo (como sulfato) o en presencia de potasio, sodio y litio (como sulfatos) el factor a aplicar es : 0,212.

BARIO:

Se ha tratado de comprobar si la presencia de este catión no interfiere en la aplicación del método y si lo hace en qué grado.

Este estudio no fué posible pues con un ensayo previo se estableció que el bario por si solo precipita con el agregado de cobaltinitrito trisódico en el mismo medio que lo hace el potasio.

AMONIO:

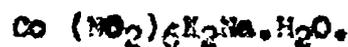
Como después de realizar una marcha sistemática, queda siempre un medio amoniacal después de haber separado el hierro, aluminio etc. se trata de ver si se puede determinar potasio en ese medio.

Se observa que no es posible pues el amonio precipita con el cobaltinitrito trisódico.

Para poder aplicar este método hay que eliminar el amonio, pudiéndose hacer por los siguientes procedimientos:

- 1) Por simple evaporación a llama directa de mechero (500-600°C) cuando se tiene poca cantidad.
- 2) Destrucción por oxidación con ácido nítrico.

ANALISIS DEL PRECIPITADO:



Para la verificación de la exactitud de la fórmula adoptada para la determinación de potasio como cobaltinitrito ácido-potásico se creyó conveniente realizar su análisis.

Se procede a la determinación de cada uno de los elementos: sodio, potasio y cobalto, y del agua y nitritos para establecer su proporción. Se considera un sistema donde no hay compuestos extraños.

Primeramente se procede a disolver el precipitado. Esto puede hacerse agregando agua y gotas de ácido nítrico concentrado; también puede efectuarse la disolución agregando además del agua gotas de ácido nítrico concentrado y ácido clorhídrico concentrado. Luego se calienta hasta que el precipitado se disuelva por completo.

DETERMINACION DE COBALTO:

Partiendo de la solución obtenida como ya se explicó, se procede a la determinación de cobalto que puede hacerse por los siguientes métodos:

- 1) Precipitación como sulfuro de cobalto y luego gravimetría del sulfato de cobalto.
- 2) Precipitación con fosfato amónico magnésico.
- 3) Colorimetría con sulfocianuro en medio alcoholico o acetónico.

De estos métodos se adoptó el primero y los datos obtenidos son confirmados por colorimetría.

Partiendo del precipitado disuelto se realiza el ensayo, como sigue:

- a) Se pasa una corriente de sulfuro de hidrógeno en medio amoniacal durante varios minutos para asegurarse que precipita todo el cobalto.
- b) Luego se centrifuga el tubo, separando de este modo el sulfuro de cobalto.

e) Se disuelve el residuo casi seco en la mínima cantidad posible de agua.

f) Se seca el precipitado hasta constancia de peso. Se considera el dato el sulfato de cobalto (la temperatura de secado es de $400-450^{\circ}\text{C}$)

Los resultados obtenidos son los siguientes, partiendo de 0,5 gr de cobaltinitrito sódico potásico.

gr. de Co: 0,0643.

gr. de Co Teórico: 0,0650.

Este dato corresponde a 0,980 moles de cobalto en una molécula del complejo.

DETERMINACION DE NITRITOS:

Los métodos que se utilizan para determinar nitritos son los siguientes:

1) Permanganometría: verter el precipitado en permanganato de potasio más ácido sulfúrico, calentar hasta disolución. Valorar el exceso por iodometría. Este método no es muy exacto debido a la lentitud de oxidación de los nitritos y pérdida de estos por descomposición.

2) Por retorno con solución de tiosulfato de sodio 0,1N

Agregar 10 ml. de solución de nitritos aproximadamente 0,05N sobre 25 ml. de permanganato de potasio 0,1N, enseguida agregar 5 ml. de ácido sulfúrico 4N, tapar, agitar suavemente y dejar 15 minutos en digestión. Agregar ioduro de potasio y titular.

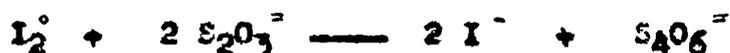
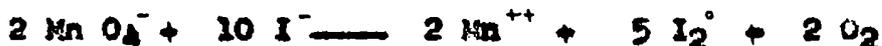
Este es el método que se sigue por considerársele de mayor precisión.

Partiendo del precipitado de cobaltinitrito sódico-potásico, se lo disuelve en medio alcalino (aproximadamente 5 ml. de hidróxido de sodio 1N). Como se debe obtener una solución aproximadamente 0,1N se le agrega agua. Se procede de la siguiente manera:

50 ml. de permanganato de potasio 0,1N más 5 ml. de ácido sulfúrico 1:5 más 25 ml. de solución de nitritos aproximadamente 0,1N.

Se tapa el frasco, se agita y luego se calienta a 40°C. Se deja en reposo durante 15 minutos, se agrega 2 gr. de ioduro de potasio (6 ml. solución de ioduro de potasio 1N) y se titula el exceso de permanganato de potasio con solución valorada de tiosulfato de sodio 0,1N.

Las reacciones que se toman en cuenta para el cálculo estequiométrico son las siguientes:



Se determina la cantidad de nitritos que están presentes en 0,5 gr. de cobaltinitrito sódico-potásico precipitado según el método ya descrito. Se obtienen los siguientes resultados:

gr. de NO_2^- hallados: 0,3014. gr. de NO_2^- teóricos: 0,3043

Este dato corresponde a :

5,96 moles de nitritos en una molécula del complejo.

DETERMINACION DE POTASIO:

Los métodos usados para su determinación son los siguientes:

- 1) El del ciproplatino de potasio.
- 2) El del perclorato: se basa en el hecho de que el perclorato de potasio es muy poco soluble en líquidos orgánicos tales como el alcohol absoluto, acetato de etilo, etc. Luego los cloruros alcalinos se transforman en perclorato por evaporación a sequedad con ácido perclórico y el residuo se disuelve en un volumen mínimo de agua, precipitando el potasio con un gran exceso de alcohol absoluto.

El precipitado se lava y luego se pesa después de secado a una temperatura entre 160-350°C.

Previa evaporación con ácido perclórico y ácido nítrico, se obtiene los siguientes resultados, partiendo de 0,5 gr. de complejo.

gr. de K hallados: 0,0847.

gr. de K teóricos: 0,0861.-

Este dato corresponde a:

1,89 moles de potasio en una molécula del complejo.

DETERMINACION DE SODIO:

El método químico fundamental para la determinación de sodio es el que lo precipita en forma de acetato de uranilo, zinc y sodio, que es el usado en nuestros ensayos.

El sodio se precipita cuantitativamente agregando 10 ml. de acetato de uranilo y zinc, saturado con la sal de sodio, a un volumen muy pequeño del metal alcalino.

Se obtiene casi de inmediato un precipitado, pero conviene dejarlo en digestión una hora agitando de vez en cuando. Se centrifuga y lava 3 veces con 2 ml. de reactivo y 2 veces con alcohol de 95 % saturado con acetato de uranilo, zinc y sodio.

Finalmente se lava con eter para eliminar el alcohol y se aspira una corriente de aire para provocar la evaporación de este.

Una vez secado al aire, el precipitado se pesa, hasta constancia de peso, como:



Para hallar el peso de sodio se multiplica el peso del precipitado por 0,01425.

En la preparación del acetato de uranilo y zinc, y del alcohol etílico saturado con el complejo se sigue la técnica indicada por I.M. Kolthoff y E.B. Sandell (13).

También para la determinación de sodio se parte de 0,5 gr. de cobaltinitrito sódico-potásico. Se obtienen los siguientes datos:

gr. de Na hallados : 0,0251

gr. de Na teóricos : 0,0253

Este dato corresponde a :

0,98 moles de sodio en una molécula del complejo.

DETERMINACION DE AGUA:

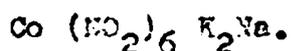
Su determinación se hace difícil porque su cantidad es muy pequeña en relación con el peso elevado de la molécula de precipitado. Los métodos utilizados son los siguientes:

1) Si hay gran cantidad de precipitado puede hacerse por destilación con kerosene o xilol, pero no es conveniente en nuestro caso, pues cualquier error, por ejemplo en la lectura, aunque fuere muy pequeño, se traduciría en un error considerable.

2) El agua que se desprende por calentamiento es absorbida por un agente deshidratante adecuado, que se pesa antes y después de la absorción. Este método es bastante laborioso y necesitaríamos un aparato especial para su realización, en particular para la fijación de los compuestos nitrogenados.

Teniendo en cuenta estas dificultades y recordando que para poder aplicar el factor propuesto por Wilcox (2) tuvimos que modificar la temperatura de secado reduciéndola de 110 a 70°C., podemos decir lo siguiente:

A la temperatura de 110°C. o temperatura superior se produce una variación en el color del precipitado presumiblemente debido a pérdida de agua y parcial descomposición de los nitritos. Teniendo en cuenta también que en esas condiciones, para obtener un dato exacto, tenemos que multiplicar por 0,179 (factor distinto al propuesto por Wilcox (2)), y que coincide con el porcentaje de potasio en la molécula del precipitado de cobaltinitrito sódico potásico sin agua, podemos aceptar que la fórmula que mejor representa estas condiciones es:



En cambio a la temperatura de secado propuesta por nosotros (70-80°C.) no se observa ninguna de las alteraciones mencionadas anteriormente. También si tenemos en cuenta, que el factor gravimétrico dado por Wilcox (2) se nos cumple podemos aceptar que la fórmula del complejo a esta temperatura es:



Esta fórmula ha sido confirmada por las determinaciones de cada uno de sus componentes: cobalto, nitritos, sodio y potasio.

Desde el punto de vista analítico práctico no tiene casi significación la determinación de agua, pues en el método propuesto por nosotros, se han fijado las condiciones prácticas para obtener en cada caso, datos reproducibles.

Para los casos de precipitación de cobaltinitrito en presencia de otros elementos se han realizado en algunos casos investigaciones cualitativas de aquellos, especialmente en los casos de calcio y magnesio, habiéndose comprobado ausencia de los mismos dentro de los límites de sensibilidad de los reactivos empleados. Esto significa que para las concentraciones que hemos estudiado de estos elementos, no se produce incorporación en la molécula normal del cobaltinitrito sódico potásico.-

CONCLUSIONES.

Se estudia el método de L.V. Wilcox (2) para la determinación gravimétrica de potasio por medio de una solución acuosa de cobaltinitrito triatómico en presencia de ácido nítrico, encontrándose que:

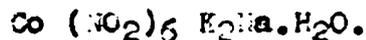
1) Algunas operaciones complementarias de la técnica pueden ser modificadas de la siguiente forma:

- a) Disminución de la concentración de ácido nítrico utilizado para precipitar el potasio.
- b) Reducción del tiempo de digestión.
- c) Se hizo uso de la centrifuga en lugar de filtrar por crisol de porcelana filtrante, por lo cual se acorta extraordinariamente el método.
- d) Reducción del número de lavados.
- e) El secado se hace calentando con llama corta semiluminosa de mechero (70-80°C.) durante algunos segundos, en lugar de calentar en estufa a 110°C. durante una hora.

2) El método modificado en esta forma es aplicable en semi-microescala, permitiendo determinaciones de potasio dentro de los límites de 2 - 40 mgr. en muestras de composición variada; por lo tanto puede aplicarse con ventajas sobre el método clásico.

3) Del análisis de la fórmula del complejo precipitante se llega a la siguiente conclusión:

A la temperatura de secado elegida por nosotros 70-80°C. el potasio precipita según esta fórmula:



Mientras que a la temperatura dada por Wilcox (2) 110°C. el precipitado pierde parcialmente agua y hay una descomposición de los nitritos.

4) Se resuelve completamente uno de los principales inconvenientes

del método propuesto por Wilcox (2). Este es la variación de la relación potasio sodio en la fórmula del precipitado, al variar aquella en la solución original sometida al proceso.

Trabajando en un medio donde esté el potasio conjuntamente con el sodio, hay que asegurarse que el sodio esté en un gran exceso, para así tener la seguridad que el precipitado es de composición constante. (En el caso que el sistema sodio mas potasio no cumpla estas condiciones hay que arregar intencionalmente sodio).

5) Obtenemos un precipitado de composición constante en el caso de tener un sistema en donde estan presentes los tres metales alcalinos: potasio, sodio y litio. En este sistema se puede determinar potasio sin previa separación de los otros dos, siempre que se ajuste a las condiciones indicadas en el método propuesto en este trabajo.

6) El potasio se puede determinar en presencia de magnesio, sodio y litio.

7) El potasio se puede determinar en presencia de calcio, sodio y litio.

8) En cuanto al amonio y al bario hay que eliminarlos, antes de determinar potasio, porque ambos dan reacción positiva con el cobaltinitrito trisódico en medio ácido.

El procedimiento general que se propone a continuación permite la determinación de potasio en presencia de sodio, litio, calcio y magnesio. (Se aplica en todos los casos el mecanismo operatorio descrito para el caso de potasio solo).

1) Sistema formado por K - Na. (el que mas comunmente puede presentarse en la práctica).

a) Si el sodio y el potasio estan como cloruros, el sodio tiene que estar en un exceso desde 30 veces hasta saturación, para así tener un factor constante: 0,159.

b) Si están como sulfatos, el sodio tiene que estar en un exceso desde 30 veces hasta saturación, para así obtener un factor constante: 0,168.

2) Sistema formado por K - Li.

a) Si están como cloruros el factor se estabiliza en 0,164 para un exceso de litio desde 80 veces hasta 130 veces.

b) Si están como sulfatos, hay que tener un exceso de litio, desde 30 veces hasta 100 veces, para obtener un factor constante: 0,194.

3) Sistema formado por K - Na - Li.

a) Si están como cloruros se obtiene un factor constante 0,159 siempre que el sistema cumpla estas condiciones:

Un exceso desde 60 veces de sodio hasta saturación o un exceso de 60 veces de litio hasta 120 veces de litio o un exceso simultáneo desde 60 veces hasta 100 veces de litio y sodio.

b) Si están como sulfatos el factor se estabiliza en 0,172 cuando el sistema cumple las siguientes condiciones:

Un exceso de 60 veces hasta 100 veces de litio o un exceso simultáneo de sodio y litio desde 30 veces hasta 100.

4) Sistema formado por K - Mg.

Si están en forma de sulfatos el factor se estabiliza en 0,212 para un exceso de magnesio desde 10 hasta 60 veces.

5) Sistema formado por K - Na - Mg.

Si están en forma de sulfatos el factor se estabiliza en 0,192 tanto para un exceso de sodio desde 30 veces hasta 60 veces, como para un exceso simultáneo de sodio y magnesio, desde 20 a 60 veces.

6) Sistema formado por K - Na - Li - Mg.

Si están en forma de sulfatos el factor se estabiliza en 0,212 para un exceso de magnesio desde 50 hasta 80 veces.

En cambio se estabiliza en 0,192 para un exceso de sodio y/o litio, desde 30 veces hasta 100 veces; como así también para un exceso en partes iguales de sodio, litio y magnesio, desde 30 veces hasta 100 veces de cada uno de ellos.

7) Sistema formado por K - Ca.

Si están en forma de cloruros o de sulfatos, el factor 0,192 se cumple para cualquier exceso de calcio, desde 10 veces hasta 50 veces

8) Sistema formado por K - Ca - Na; K - Ca - Li.

Si están como cloruros el factor se estabiliza en 0,172 para un exceso de litio o sodio desde 30 veces hasta 70 veces.

9) Sistema formado por K - Ca - Na; K - Ca - Li; K - Ca - Na - Li

Si están como sulfatos el factor se estabiliza en 0,212 siempre que el sodio y el litio estén en exceso por separado o simultáneamente desde 30 veces hasta 60 veces.

Resumiendo, por lo tanto, hemos hallado la manera de solucionar uno de los inconvenientes más importantes que presenta el uso del cobaltinitrito trisódico para determinar potasio en presencia de sodio. No solamente hemos encontrado la forma de obtener un precipitado de composición constante en este caso, sino que también en los otros sistemas mencionados, hemos hallado las condiciones prácticas adecuadas para obtener datos reproducibles.

BIBLIOGRAFIA

- 1) GILBERT. Rüdimente - Nachweis Bestimmung und Trennung der Chemischen Elemente VI, 192, -1923.
- 2) WILCOX, L.V. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9, 136 (1937).
- 3) ADIE, R.H. y WOOD, T.B. J. Chem. Soc. 77, 1076-80 (1900).
- 4) LATIMER, W.M. y HILDEBRAND J.H. "Reference Book of Inorganic Chemistry" N.Y. Macmillan Co. (1929).
- 5) BRAY. J. Chem. Soc. 77, 1076 (1900).
- 6) BOWSER. Am. J. Sci. 24, 433 (1907); 26, 329, 555 (1908)
- 7) DUPUIS T. Cr. Acad. Sci. Paris 237 (3) 258-60 (1953);
Glastech. Ber. 28 (3), 103 (1955).
- 8) ADAMS, HALL y BAILEY. Chem. Soc. 12-14 (1935).
- 9) BROWN, D.S., ROBINSON R.R., y BROWNING G.M. Ind. Eng. Che. Anal. Ed. 10, 652-4 (1938).
- 10) ISMAIL y HARDWOOD. Chemical Abstract. 31, 5713 (1937).
- 11) SCHALL, E.D. Anal. Chem. 29, 1044-6 (1957).
- 12) TAYLOR, F.L.H. J. Biol. Chem. 87, 27 (1930).
- 13) KOLTHOFF I.M. y SANDELL E.B. "Tratado de Química Analítica Cuantitativa General e Inorgánica" (1952).

R. Ramos
Impresiones

Alicia A. Ackeri