

Tesis de Posgrado

Determinación colorimétrica de sodio

Muratorio, Jorge Raúl

1955

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:

Muratorio, Jorge Raúl. (1955). Determinación colorimétrica de sodio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0869_Muratorio.pdf

Cita tipo Chicago:

Muratorio, Jorge Raúl. "Determinación colorimétrica de sodio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0869_Muratorio.pdf

DETERMINACION COLORIMETRICA DE SODIO

por

JORGE RAUL MURATORIO

T E S I S

para optar al título

de

DOCTOR EN ~~QUIMICAS~~ QUIMICAS
(orientación Química Analítica)

-----o-----

R E S U M E N

El presente trabajo tiene por finalidad la separación del sodio precipitándolo como acetato de uranilo manganeso y sodio y su posterior valoración cuantitativa recurriendo a una determinación colorimétrica del manganeso por oxidación del mismo con perhidrato de potasio en medio sulfúrico, siguiendo la técnica de Willard y Greathouse (J. Am. Chem. Soc. 39 2366.- 1917 -).-

En el año 1934, T. Chang y C. Tseng (C.A. 28 4333 , 1934) utilizaron dicho método, considerándolo comparativamente más sensible que el del acetato de uranilo y cinc o magnesio para determinar sodio.- Desafortunadamente dicho trabajo no pudo ser consultado en sus originales, teniendo conocimiento del mismo solamente a través de la cita del Chemical Abstracts mencionado anteriormente.-

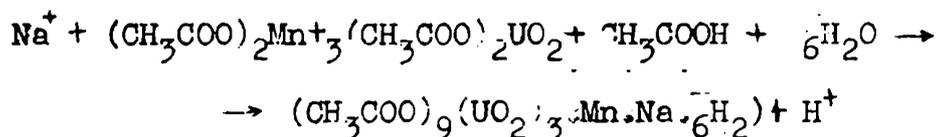
Los trabajos posteriores de W. Woelfel y E. Leva (J. Biol. Chem. 125 219-1938 ; 132 487 - 1940) solo se limitan a una aplicación de la determinación de sodio en materiales biológicos mediante una colorimetría de Mn en el precipitado.-

Tampoco pudo ser consultado, dada su procedencia, el original de un trabajo de T.A. Belyavskaya (C.A. 45 4600 1951) sobre una micro determinación de sodio precipitándolo como acetato de uranilo manganeso y sodio y su ulterior valoración mediante una colorimetría de uranilo por el método del ferrocianuro.-

Por tal motivo fué necesario efectuar el presente trabajo tomando como base las experiencias extraídas de la bibliografía sobre la precipitación del sodio mediante acetato de uranilo y cinc o acetato de uranilo y magnesio, a fin de poder abordar con ese cúmulo de experiencias afines la precipitación del sodio como acetato triple de uranilo manganeso y sodio.-

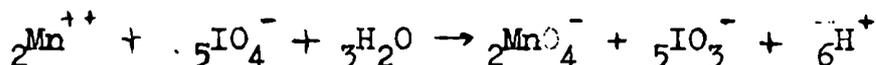
De las experiencias realizadas se propone para determinar colorimetricamente pequeñas cantidades de sodio (0,01 mg a 1 mg de ONa_2), aún en presencia de potasio hasta una relación de ONa_2/OK_2 de 1:8; la siguiente técnica;

La muestra al estado de cloruro disuelta en un volumen de 1 ml se coloca en un erlenmeyer de 50 ml al que se le agregan 12 ml de una solución de acetato de uranilo y manganeso (preparada según técnica de E.W. Leva, op. cit.) se colocan en el mismo tres perlas de vidrio y luego se tapa, agitando a temperatura ambiente durante media hora. Teniendo lugar la siguiente reacción:



Se separa el precipitado por filtración a succión a través de un pequeño crisol (8 ml.) de vidrio de placa de vidrio filtrante de porosidad fina o media.- Se lava el precipitado y el erlenmeyer con alcohol etílico saturado de acetato triple y se seca el mismo por el agregado de éter sulfúrico y pasaje de una corriente de aire.-

Se disuelve el precipitado con 20 ml de ácido sulfúrico al 10 % vertiéndose el mismo en el erlenmeyer donde fué precipitado el sodio; ya que en las paredes del mismo siempre quedan adheridos pequeños cristales del acetato triple.- Se añaden 15 ml de una solución de periodato de potasio al 5 % y se mantiene a ebullición incipiente durante 2-3 minutos.- De esta forma el ión Mn se oxida a Mn según la siguiente reacción:



Luego se lleva con sulfúrico al 10 % en un matraz aforado a un volumen de 100 ml y se valora el MnO_4^- así formado en el espectrofotómetro, utilizando filtro verde y una longitud de onda igual a 530 $\mu\mu$.

Del estudio de la determinación de sodio por precipitación con acetato de uranilo y manganeso y su ulterior valoración cuantitativa mediante una determinación colorimétrica de manganeso en el precipitado, se deduce que:

1ro.) El reactivo precipitante usado para determinar pequeñas cantidades de sodio (0,01 mg a 1 mg de ONa_2), es más sensible que el formado por acetato de uranilo y cinc o magnesio, comunmente usados.-

2do.) Una agitación conveniente durante la precipitación permite efectuar la misma en forma cuantitativa a la temperatura ambiente con la ventaja de orden práctico de efectuarse ésta en un período de media hora.-

3ro.) Es factible determinar sodio en presencia de potasio con resultados aceptables hasta una relación de 1 a 8.- Es de hacer notar que utilizando como reactivo precipitante acetato de uranilo y cinc o magnesio, dicha relación no debe ser superior de 1 a 5.-

twr

-----O-----

Estal

FCEN-BA.

MINISTERIO DE EDUCACION

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

-----o-----

DETERMINACION COLORIMETRICA DE SODIO

por

JORGE RAUL MURATORIO

-----o-----

T E S I S

para optar al título

de

DOCTOR EN QUIMICA
(Orientación Química Analítica)

1 9 5 5

TESIS: 869

Expreso mi sincero agradecimiento al Dr. Elsiades Catalano por haber tomado bajo su dirección el presente trabajo.-

Me es grato, asimismo, dejar constancia de mi reconocimiento al Dr. Rogelio A. Trelles por haberme permitido efectuar este trabajo en la Dirección Principal de Laboratorios de O.S.N.-

La determinación de sodio por el método del acetato triple, aplicado al análisis cuantitativo desde fines del siglo pasado, adquiere a partir del trabajo de Blanchetiere(1) fundamental importancia en la determinación cuantitativa de este elemento.-

Frente a la posibilidad, hasta aquel entonces inexistente de determinar el sodio en forma directa; fueron muchos los investigadores que se dieron a la tarea de ajustar el método del acetato triple con el objeto de conocer a fondo las condiciones de precipitación, sensibilidad e interferencias en la formación de la sal acetato triple de uranilo, sodio y un metal divalente, que fué en los primeros trabajos magnesio(1), siendo luego reemplazado por el cinc(2), el cobalto(3), el níquel(4), el manganeso(5) y el cobre(6).- El trabajo más completo en tal sentido fué sin lugar a dudas el llevado a cabo por Barber y Kolthoff (7-8), quienes además de introducir el acetato de cinc en la preparación del reactivo, por considerarlo de mayor sensibilidad, efectuaron una exhaustiva tarea de investigación en lo que concierne a condiciones de precipitación e interferencias, en especial con el litio y el potasio, acompañantes normales del elemento sodio en las marchas analíticas.-

El método del acetato triple de uranilo, magnesio y sodio fué también tema de estudio de varios investigadores, destacándose en tal sentido los llevados a cabo por Caley y Foulk(6) y Kahane (9).-

Si bien en virtud de que las técnicas empleadas son variables lo cual dificulta la comparación de los métodos propuestos, la mayoría de los autores (6-12-23) consideran más apropiado para determinar pequeñas cantidades de sodio el reactivo a base de uranilo y cinc; otros (5-11) consideran de mayor sensibilidad el formado por uranilo y manganeso.-

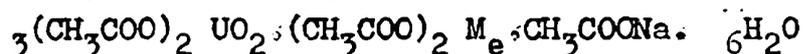
A la gravimetría original utilizada por Blanchetiere y Barber y Kolthoff (7-7); se sumaron las posibilidades de valoración volumétrica y colorimétrica.- En tal sentido aparecieron gran número de trabajos, valorando el precipitado mediante una volumetría de uranilo(20-21-17-18-22) o bien mediante una colorimetría del mismo (19-23-24).- También así surgieron valoraciones mediante determinaciones colorimétricas del metal divalente en el precipitado (25-4-6-3-9).-

En la preparación del reactivo precipitante los diferentes autores siguieron en general la técnica aconsejada por Kolthoff (7) y que consiste en mezclar dos soluciones, de acetato de uranilo(7,6 %) y de acetato de metal divalente (22,8 %).- Las dos soluciones calentadas a ba-

NOTA

ño maría se mezclan y se dejan en reposo durante por lo menos 24 horas, con lo que se consigue la precipitación del sodio que impurifica las drogas, quedando la solución saturada del acetato triple.- Si el precipitado obtenido es mucho, se obtienen en general resultados bajos debido a un agotamiento del reactivo (27).- También la precipitación puede no ser cuantitativa si el volumen de la solución en que debe investigarse sodio no es pequeño con respecto del volumen de la solución del reactivo precipitante; en general la relación de volúmenes es de uno a diez, pero si se ha de determinar cantidades menores de 0,1 mg es conveniente un mayor exceso de reactivo (28-29).

El método del acetato triple se puede emplear para soluciones neutras de sales de sodio generalmente cloruros y nitratos (12); obtenidas ya sea evaporando los ácidos volátiles o neutralizando con óxido de cinc u óxido de magnesio (19-31-32), según sea el acetato triple que se ha de precipitar.- Otros autores recomiendan para aumentar la solubilidad del complejo potásico, un exceso de ácido acético en el reactivo precipitante (13).- Distintas condiciones experimentales se han propuesto para obtener una precipitación cuantitativa. Barber y Kolthoff consideran que media hora de reposo es suficiente, Mc Cance y Shipp recomiendan una hora y otros autores aún más tiempo de reposo (12-16-33).- En otros trabajos (18) se ha hecho notar que es más importante una enérgica agitación durante la precipitación que un reposo prolongado. El precipitado después de secado a 110°C responde a la siguiente fórmula:

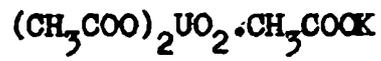


Este compuesto no experimenta pérdida de peso por un posterior calentamiento a 110°C; a temperaturas mayores de 125°C se descompone perdiendo ácido acético.- En realidad el contenido de agua es algo mayor de seis moles de agua, dependiendo en general de la humedad del aire en que se pesa.- En general se considera que en un aire de humedad media el contenido de agua es de 6,5 moles (14).

Las determinaciones de sodio pueden efectuarse en presencia de Sb, Ba, Ca, Sr, Mg, Fe, Zn, Pb, Mn y Ni (7-8-19-21-34-14); pero interfieren, Li, por dar un precipitado muy semejante al del sodio y difícil de diferenciar de este aún al microscopio; y los fosfatos y arseniatos por dar precipitados en presencia del catión uranilo.-

En el estudio de las precipitaciones ha tenido fundamental importancia la interferencia de potasio; éste a una determinada concentra-

ción respecto del sodio coprecipita, formando agujas que se distinguen netamente en la observación microscópica (12-31) y que corresponden a un compuesto de fórmula: (36-12-37)



PARTE EXPERIMENTAL

A) Material volumétrico: Kimblex "Exax"

B) Drogas y reactivos:

Acetato de uranilo: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a. "Merck"

Acetato de manganeso: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p.a. "May & Baker"

Permanganato de potasio: MnO_4K p.a. "May & Baker"

Cloruro de sodio: ClNa p.a. "Merck"

Cloruro de potasio: ClK p.a. "Sehering-Khalbaum"

Periodato de potasio: IO_4K p.a. "B.D.H."

Acido acético glacial: "ATANOR"

Acido sulfúrico: "Merck"

Alcohol etílico 96°

Eter sulfúrico

C) Espectrofotómetro:

En las mediciones fotométricas se utilizó un fotocolorímetro JOUAN y como aparato de cero un galvanómetro marca "Norma" de sensibilidad $1,8 \times 10^{-9}$ A.-

El fotocolorímetro utilizado posee una célula fotoeléctrica con un monocromador a red y un juego de tres filtros correctores (verde, azul y rojo) permite obtener luz monocromática de 400 a 700 $m\mu$ de longitud de onda (λ).- Las medidas se efectúan directamente en extinciones (E) por compensación óptica mediante un sector rotatorio logarítmico que se desplaza llevando consigo una escala graduada en $E \times 100$, que se proyecta convenientemente ampliada, mediante un haz de luz sobre una pantalla de vidrio despulido.- El haz de luz monocromático se regula por intermedio de una regla corrediza con tres ventanas que permiten obtener un ancho de banda de 15, 19, y 23 $m\mu$.-

Para conocer la sensibilidad del aparato y el filtro corrector a usar, según las distintas longitudes de onda se efectuó el siguiente ensayo: Para diferentes longitudes de onda, de 10 en 10 $m\mu$; primero con el aparato sin filtro corrector y después empleando cada uno de los filtros correctores, se llevaba a cero el aparato (mediante los potenciómetros de ajuste fino y grueso) y se desplazaba el sector rotatorio a la posición correspondiente a 20 (E: 0,200), leyéndose la desviación en el galvanómetro.- Los resultados, obtenidos figuran en la tabla No. 1.-

Tabla I.-

Long.Onda

Extinciones (E) para filtro:

Sin Filtro

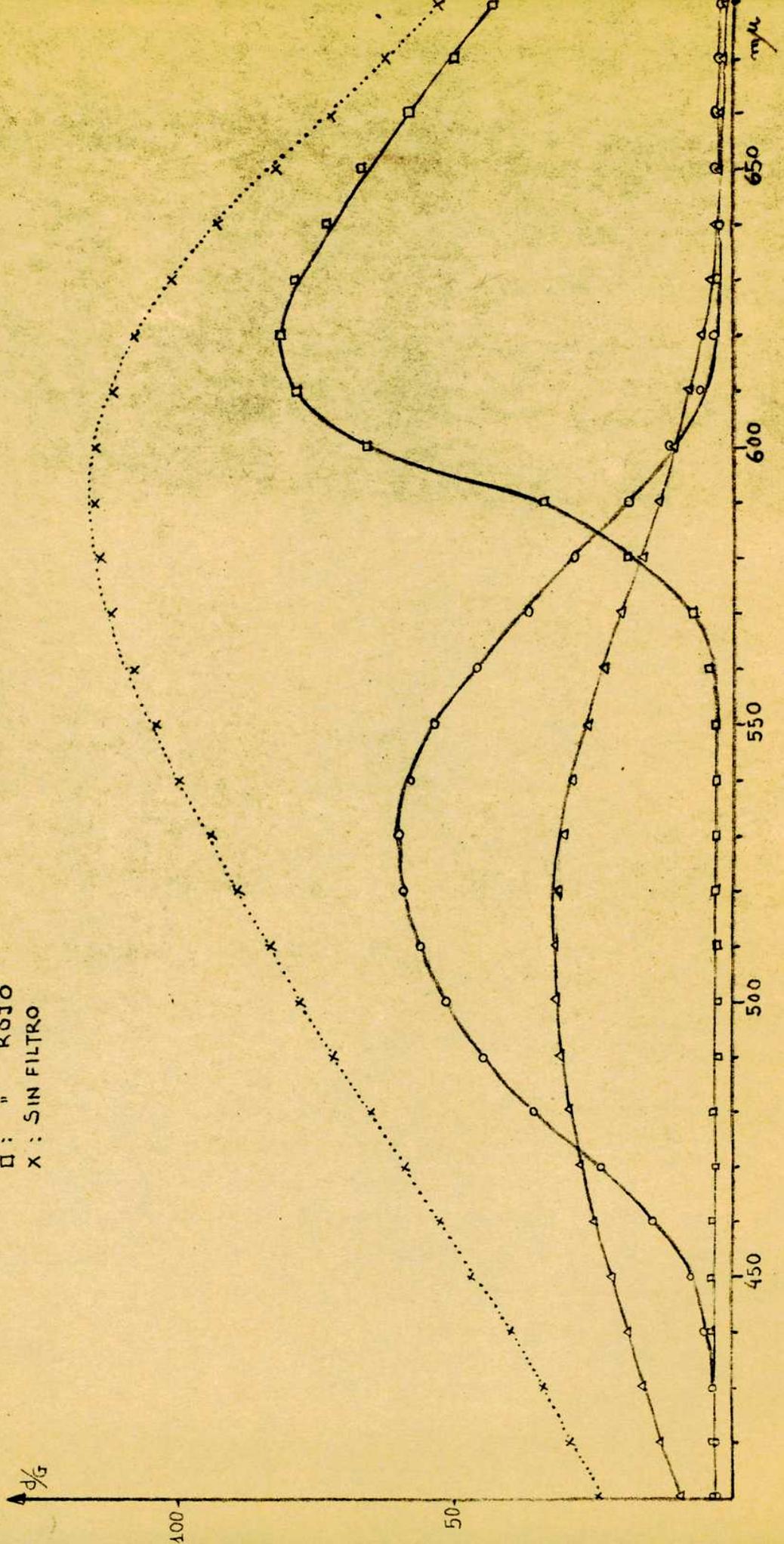
λ	<u>Azul</u>	<u>Verde</u>	<u>Rojo</u>	<u>Sin Filtro</u>
400	7,3	2,9	2,5	21,0
410	9,9	2,9	3,0	24,5
420	12,6	3,0	3,1	29,0
430	15,7	3,5	3,1	34,0
440	18,7	5,0	3,5	40,0
450	21,6	7,3	3,5	47,0
460	25,0	14,5	3,5	52,5
470	27,1	24,0	2,9	59,0
480	29,3	36,0	3,0	65,0
490	31,0	45,0	2,5	71,5
500	31,8	51,5	2,5	78,0
510	32,0	56,0	2,5	83,0
520	31,8	59,0	3,0	89,0
530	30,6	60,0	3,0	94,5
540	29,5	58,0	3,0	99,5
550	26,0	54,0	3,0	104,0
560	23,6	46,0	4,5	108,5
570	20,0	37,0	7,0	112,0
580	16,7	28,0	19,0	114,0
590	13,4	19,0	44,0	115,0
600	10,4	11,0	66,0	115,0
610	8,0	6,0	78,5	112,0
620	5,9	3,5	81,1	108,0
630	4,4	3,0	79,0	101,0
640	3,5	2,3	73,0	93,0
650	2,7	2,0	67,0	82,1
660	2,2	1,5	58,5	72,1
670	1,7	1,5	50,0	62,5
680	1,6	1,5	43,0	53,0
690	1,5	-	36,5	43,5
700	1,5	-	27,6	33,0

De esta experiencia se deduce que el filtro azul deberá ser usado para la gama que corresponde desde 400 m μ hasta 473 m μ de longitud de onda, el filtro verde desde 473 m μ hasta 583 m μ y el filtro rojo de 583 m μ hasta 700 m μ .-

GRAFICO N°1

Δ : FILTRO AZUL
O : " VERDE
□ : " ROJO
X : SIN FILTRO

SENSIBILIDAD GALV. : $48 \times 10^{-9} A$



ESTUDIO DEL METODO

El presente trabajo tiene por finalidad la separación del sodio precipitándolo como acetato de uranilo, manganeso y sodio y su posterior valoración cuantitativa recurriendo a una determinación colorimétrica del manganeso por oxidación del mismo con perhidrato de potasio en medio sulfúrico.-

En el año 1934, T. Chang y C. Tseng (5) (C.A. 28 4333, 1934) utilizaron dicho método, considerándolo comparativamente más sensible que el acetato triple de Zn o Mg para determinar sodio. Desafortunadamente dicho trabajo no pudo ser consultado en sus originales, teniendo conocimiento del mismo solamente a través de la cita del Chemical Abstracts mencionado anteriormente.-

Los trabajos posteriores de W. Woelfel (9) y E. Leva (10) sólo se limitan a una aplicación de la determinación del sodio en materiales biológicos mediante una colorimetría del Mn en el precipitado.-

Tampoco pudo ser consultado, dada su procedencia, el original de un trabajo de T. A. Belyavskaya (11) (C.A. 45 4600, 1951) sobre una microdeterminación de sodio precipitándolo como acetato triple de uranilo, manganeso y sodio y su ulterior colorimetría de uranilo con el método del ferrocianuro.-

Por tal motivo fué necesario efectuar el presente trabajo tomando como base las experiencias extraídas de la bibliografía anteriormente mencionada con el fin de poder abordar con ese cúmulo de experiencias afines la precipitación del sodio como acetato triple de uranilo, manganeso y sodio.-

EXPERIENCIAS REALIZADAS

Soluciones patrones:

- 1) Solución patrón de cloruro de sodio. Se disuelven 0,1385 g de ClNa p.a. en 100 ml. de agua y se lleva a un volumen de 1 litro.- 1 ml de la solución patrón corresponde a 0,1 mg de ONa₂.-
- 2) Solución de ácido sulfúrico al 10 % (aproximadamente 3 N).-
- 3) Solución patrón de permanganato de potasio.- Se disuelven 0,5098 g de MnO₄K p.a. y se lleva a un volumen de 1 litro con solución de sulfúrico al 10 %. 1 ml corresponde a 0,1 mg de ONa₂. (La solución patrón de permanganato ... se descompone fácilmente con el tiempo).-
- 4) Solución patrón de acetato de uranilo.- Se disuelven 4,106 g de ace-

- al 40 % en 50 partes de ácido sulfúrico+; se comprueba
tato de uranilo y se lleva a un volumen de 1 litro. 1 ml equivale
a 0,1 mg de ONa_2 .-
- 5) Solución patrón de cloruro de potasio.- Se disuelven 0,1583 g de
ClK y se lleva a un volumen de 1 litro.- 1 ml de esta solución
corresponde a 0,1 mg de ONa_2 .-
- 6) Solución de acetato de uranilo y acetato de manganeso.- (Reactivo
precipitante).- Preparación según E.W. Leva.- (J. Biol. Chem. 132,
487, 1940).- Se disuelven 10 g de acetato de uranilo en 65 ml de
agua y se añaden 5 ml de ácido acético al 30 %.- Separadamente se
disuelven 30 g de acetato de manganeso en 65 ml de agua y 5 ml de
ácido al 30 %.- Ambas soluciones se calientan a baño maría, res-
tituyéndose el agua que pudo haberse evaporado.- Cuando la disolución
de ambas sales ha sido total, se mezclan y se dejan en reposo duran-
te 24 horas.-
- . Si no se observa la presencia de cristales de acetato de
uranilo, manganeso y sodio, deberá agregarse una pequeñísima canti-
dad de los mismos con el fin de asegurarse de que el reactivo está
saturado respecto del acetato triple.-
- 7) Solución de perhidrato de potasio.- Se disuelven 5 g de IO_4K en
400 ml de agua, se añaden 100 ml de ácido fosfórico al 85 % y se
lleva a un volumen de 1 litro.-
- A) Elección de la longitud de onda para las determinaciones colorimétricas
de MnO_4K .-
- Una solución equivalente a 1 mg de ONa_2 de la solución pa-
trón de MnO_4K se lleva a un volumen de 250 ml con sulfúrico al 10 %
y se efectúa la medición de las extinciones en función de la lon-
gitud de onda, variando los filtros correctores correspondientes.-
(Tabla II).-

Cubeta x 1 cm.

1 mgr. ONa₂/250 ml.

Tabla II.-

<u>Filtro</u>	<u>Long. de onda</u> m μ	<u>Extinciones</u> E x .100
Azul	420	4,5
	440	6,8
	460	12,5
	480	23,5
Verde	480	25,7
	490	31,5
	500	33,6
	510	45,0
	520	50,6
	525	52,6
	530	53,7
	535	53,0
	540	52,7
	550	52,1
	560	46,1
	570	36,7
	580	31,3
Rojo	590	14,6
	600	9,3
	620	5,0
	650	3,2

En base a los resultados obtenidos es evidente que para las determinaciones de MnO₄K debe utilizarse el filtro verde y una longitud de onda de 530 m μ .-

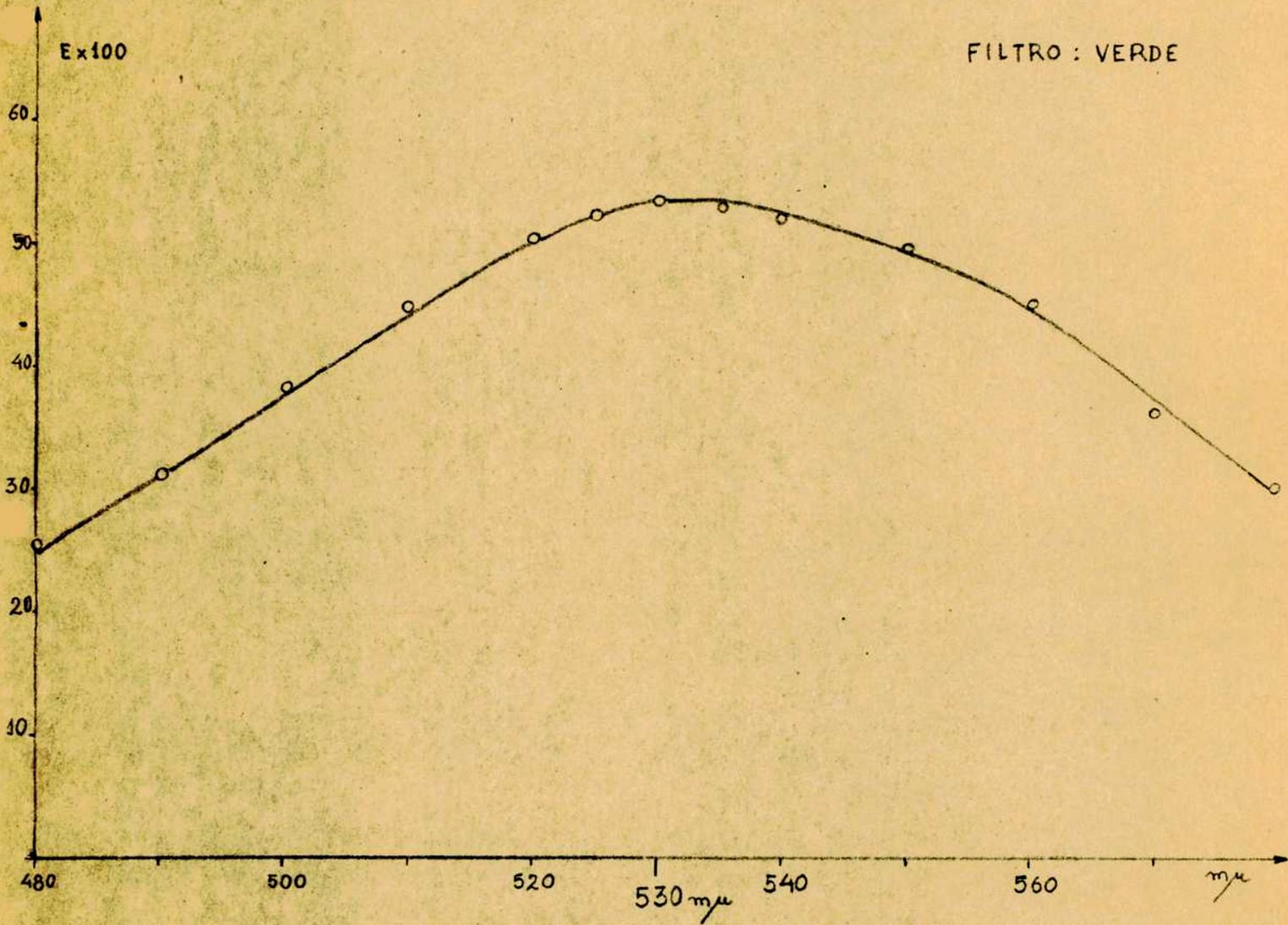
3' Variación del color de la solución patrón con el tiempo.-

Una solución equivalente a 1 mg de ONa₂ de la solución patrón de MnO₄K y de acetato de uranilo se llevó a 250 ml con SO₄H₂ al 10 % y se efectuaron determinaciones de E aproximadamente cada 5 ' durante un período de $\frac{1}{2}$ hora, no observándose ninguna variación apreciable; no así a las 24 horas, donde se observa una disminución del orden del 10 % en el valor de la extinción, debido a la reducción del Mn⁷⁺ a Mn⁺⁺.

Tabla III

<u>Tiempo</u>	<u>Extinciones</u> E x 100
8'	
5'	55,6
7'	55,5
10'	55,5
15'	55,6
20'	55,7
30'	55,4
24 horas	50,3

GRAFICO N°2



C) Verificación de la ley de Beer dentro del rango de concentraciones a estudiar y obtención de la curva de trabajo.-

Se estudió la variación de E en función de las concentraciones, las cuales abarcaron desde 0,01 mg de ONa_2 en una sol. de 100 ml hasta 1 mg de ONa_2 en 100 ml.- Para lo cual en el rango comprendido entre 0,01 y 0,1 mg de ONa_2 se diluyeron 10 ml de la solución patrón de MnO_4K y acet. de UO_2 en 100 ml de tal modo que 1 ml. corresponde a 0,01 mgr de ONa_2 .- De 0,1 mgr de ONa_2 en adelante se partió directamente de las respectivas soluciones patrones.- Obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla IV Cubeta x 3 cm; $\lambda = 530 \text{ m}\mu$; Filtro; verde;

1) Vol. de sol. de MnO_4K Sol. de Ac. de UO_2 SO_4H_2 al 10% mg de ONa_2 Extinciones
1 ml = 0,01 mg de ONa_2 1 ml = 0,01 mg ONa_2 a: por 100 ml. E x 100

ml.	ml.	100 ml.	Extinciones
1	1	0,01	2,0
2	2	0,02	4,3
3	3	0,03	5,7
4	4	0,04	8,1
5	5	0,05	10,2
6	6	0,06	12,7
7	7	0,07	14,8
8	8	0,08	17,1
9	9	0,09	19,1
10	10	0,10	21,3

2) Vol. de sol. de MnO_4K Sol. de Ac. de UO_2 SO_4H_2 al 10% mg. de ONa_2 Extinciones
1 ml = 0,1 mg de ONa_2 1 ml = 0,1 mg ONa_2 a: por 100 ml. E x 100

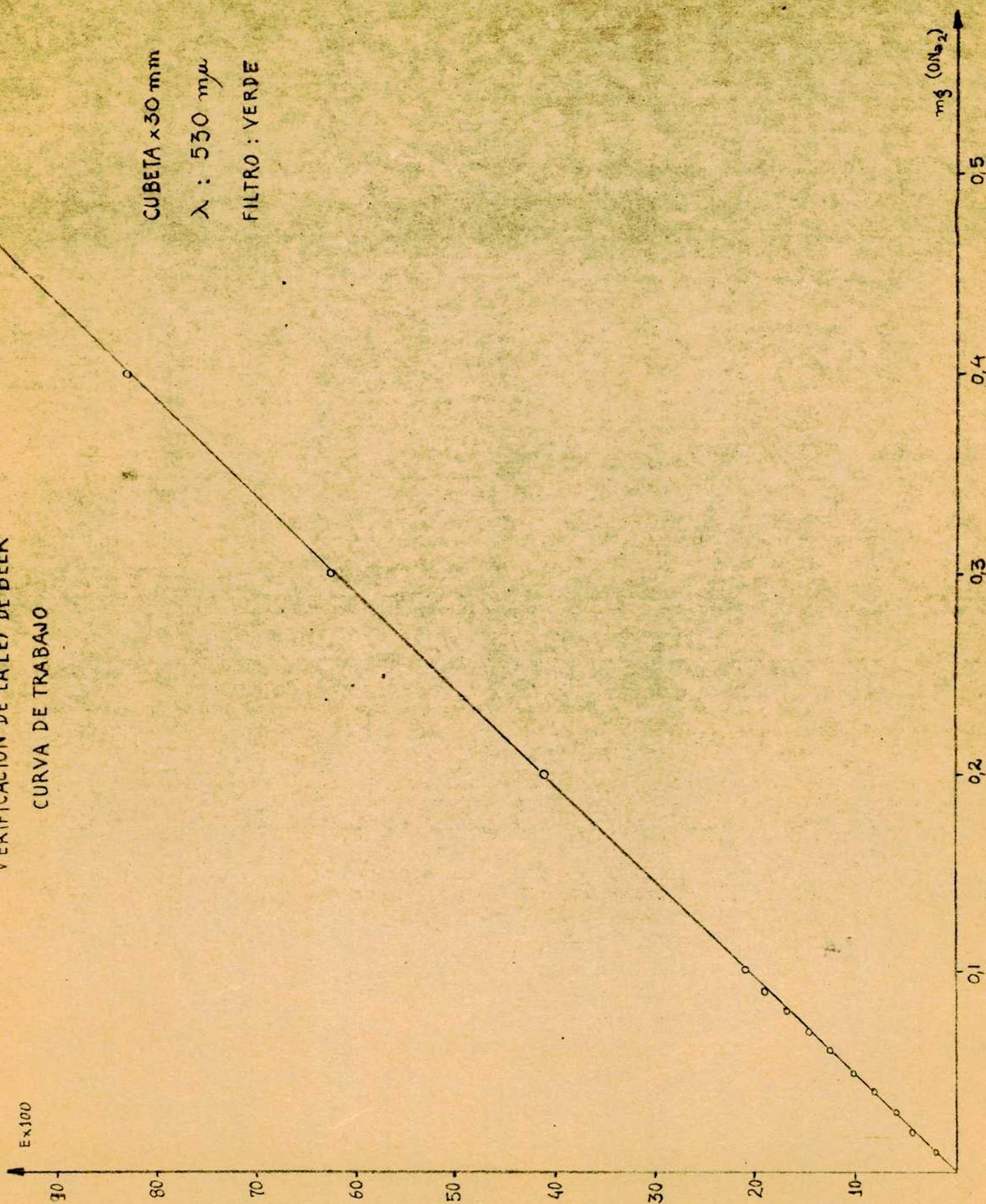
		100	Extinciones
1,0	1,0	0,10	21,3
1,2	1,2	0,12	24,7
1,4	1,4	0,14	28,4
1,6	1,6	0,16	33,0
1,8	1,8	0,18	37,1
2,0	2,0	0,20	41,2
2,2	2,2	0,22	45,7
2,4	2,4	0,24	49,7
2,6	2,6	0,26	53,7
2,8	2,8	0,28	58,4
3,0	3,0	0,30	62,6
3,2	3,2	0,32	66,0
3,4	3,4	0,34	70,0
3,6	3,6	0,36	74,4
3,8	3,8	0,38	78,7
4,0	4,0	0,40	83,0
4,2	4,2	0,42	87,5
4,4	4,4	0,44	92,2
4,6	4,6	0,46	95,0
4,8	4,8	0,48	99,0
5,0	5,0	0,50	---

VERIFICACION DE LA LEY DE BEER
CURVA DE TRABAJO

CUBETA x 30 mm

λ : 530 m μ

FILTRO : VERDE



VERIFICACION DE LA LEY DE BEER
CURVA DE TRABAJO

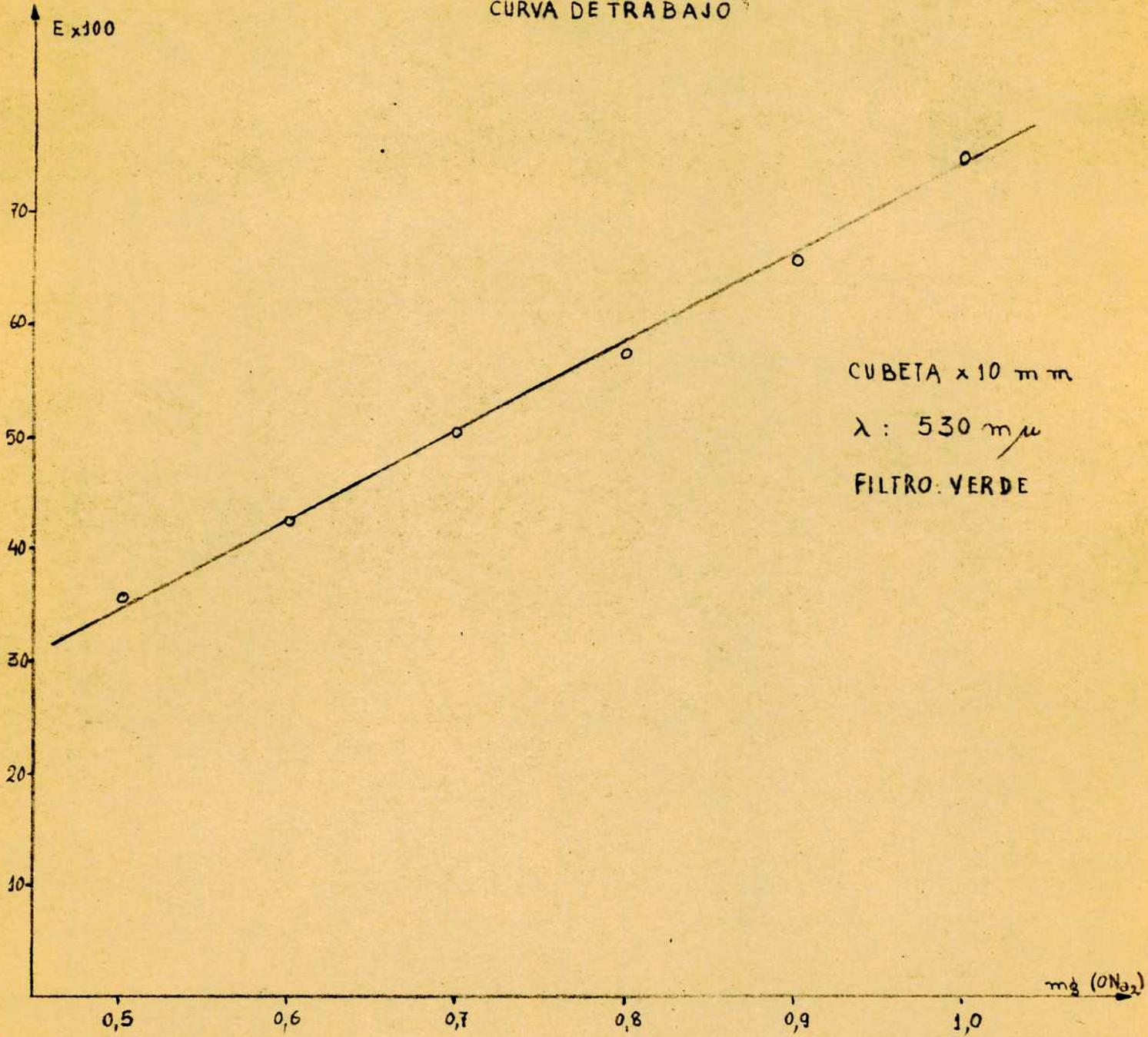


Tabla V Cubeta x 1 cm; = 530 m ; Filtro verde;

3) Vol. de sol. de MnO_4K 1 ml = 0,1mg. ONa_2	Sol. de Ac. de UO_2 1 ml = 0,1 mg ONa_2	SO_4H_2 al 10% a:	mg ONa_2 por 100ml.	Extinciones E x 100
5	5	100	0,5	35,6
6	6	"	0,6	42,3
7	7	"	0,7	50,2
8	8	"	0,8	57,0
9	9	"	0,9	63,2
10	10	"	1,0	69,8

De los valores así obtenidos se concluye de que se cumple la ley de Beer dentro del rango de concentraciones estudiadas.-

D) Ensayos de precipitación del acetato triple.-

Como ensayos de orientación se efectuaron algunas precipitaciones, empleando la técnica siguiente: volúmenes de una solución de ClNa de 0,1 mg de ONa_2 por ml se lo evapora a 1 ml, se añade 15 ml del reactivo precipitante; realizándose las experiencias en diversas condiciones experimentales.-

1ra. Serie.-Precipitación a 20°C.-

<u>Sol. de ClNa</u> ml.	<u>ONa_2</u> mg	<u>Acet. de UO_2Mn</u> ml	<u>Tiempo de ppción.</u> horas
1,0	0,1	15	3 horas
2,0	0,2	15	3 "
3,0	0,3	15	3 "
4,0	0,4	15	3 "
10,0	1,0	15	3 "

Observaciones: no se forma precipitado con excepción del correspondiente a 1 mg de ONa_2 .-

2da. Serie.- Precipitación a 6°C.-

<u>Sol. de ClNa</u> ml.	<u>ONa_2</u> mg	<u>Acet. de UO_2Mn</u> ml	<u>Tiempo de ppción.</u> horas.
1,0	0,1	15	3 horas
2,0	0,2	15	3 horas
3,0	0,3	15	3 horas
4,0	0,4	15	3 horas
10,0	1,0	15	

Observaciones: Se forma precipitado en todos los ensayos.-

El precipitado se lo separa por succión por medio de un crisol de placa de vidrio filtrante de porosidad mediana; se lava el vaso y el precipitado con alcohol saturado de acetato triple y luego con éter sulfúrico, secando el precipitado por pasaje de una corriente de aire.-

El precipitado se disuelve con 20 ml de sulfúrico al 10 % ligeramente caliente y se añaden 15 ml de solución de perhidrato de potasio, manteniendo luego en ebullición incipiente durante 2 - 3 minutos.-

Luego se lleva a un volumen de 100 ml en matraz aforado con solución de sulfúrico al 10 %, efectuándose la lectura en el espectrofotómetro.-

3ra. Serie.- Determinación espectrofotométrica.- Impurificación por la goma del adaptador del crisol filtrante.-

Sol. de $ClNa$ ml	ONa_2 mg ²	Reactivo	Tiemp. de pptación	Temp. de pptación	Extinción E x 100	ONa_2 Hallado
2,0	0,2	5	3 horas	6 C	36,0	0,53
4,0	0,4	"	"	"	42,5	0,60
7,0	0,7	"	"	"	63,0	0,89
10,0	1,0	"	"	"	92,0	----

Estos valores dispares y erróneos se debieron al contacto de la goma del adaptador del crisol filtrante con el SO_4H_2 al 10 % que se utiliza para disolver el precipitado.- Para verificar la veracidad de tal afirmación se trataron unos pequeños trozos de goma con la solución de sulfúrico en caliente; por el agregado posterior de solución de perhidrato se obtuvo la coloración característica del MnO_4K .- Un posterior análisis de la misma indicó que contenía como carga compuestos a base de manganeso; por lo tanto se utilizaron desde entonces adaptadores de latex, con lo cual se salvó dicho inconveniente.-

4ta. Serie.- Determinación espectrofotométrica.- Influencia de la temperatura de filtración.-

Sol. de $ClNa$ ml	ONa_2 mg. ²	Reactivo ml	Tiemp. de ppción	Temp. de ppción	Extinción E x 100	ONa_2 Hallado
2,0	0,2	15	3 horas	6°C	20,5	0,10
4,0	0,4	15	"	"	52,8	0,25
7,0	0,7	15	"	"	98,0	0,48
10,0	1,0	15	"	"	58,0	0,82

Los resultados bajos así obtenidos se debieron a que en este ensayo no se tuvo en cuenta la temperatura a que se efectuó la filtración (Temperatura ambiente 19°C); siendo evidente que la diferencia de temperatura motiva que se disuelva parcialmente el precipitado.-

5ta. Serie.- Determinación espectrofotométrica.- Determinación en cámara termostatzada.-

Sol. de ClNa ml.	ONa_2 mg ²	Reactivo ml	Tiemp. de ppción	Temp. de ppción u y filtración	Extincio- nes. Ex100	ONa_2 Hallado
2,0	0,2	15	3 horas	6°C	41,8	0,198
4,0	0,4	15	"	"	83,5	0,402
7,0	0,7	15	"	"	42,2	0,597
10,0	1,0	15	"	"	70,2	1,010

6ta. Serie.- Determinación espectrofotométrica.- Influencia del tiempo de precipitación.-

Para estudiar la influencia del tiempo en las condiciones de precipitación se partió de muestras que contenían 0,3 mg de ONa_2 , efectuándose determinaciones cada 15 minutos.-

Tiempo de pptación:	Temp. de pptación y de filtración	Extinciones E x 100	ONa_2 Hallado
15'	6°C	--	--
30'	"	--	--
45'	"	--	--
60'	"	--	--
75'	"	21,0	0,1
90'	"	33,8	0,16
105'	"	56,8	0,27
120'	"	61,1	0,29
135'	"	61,0	0,29
150'	"	63,0	0,30
165'	"	61,1	0,29
180'	"	63,1	0,30

De este ensayo se deduce de que en general para cantidades inferiores a 0,1 mg de ONa_2 es necesario un tiempo de precipitación no menor de 2 horas. No obstante se buscó una forma más rápida para la precipitación del acetato triple de uranilo manganeso y sodio; para lo cual se pensó en efectuarlo con agitación; técnica ésta ya sugerida por Ball y Sadusk (J. Biol. Chem. 113 661, 1936).-

Para ello se efectuaron precipitaciones con 0,3 mg de ONa_2 en erlenmeyers de 50 ml, agregando a cada uno 3 perlas de vidrio y agitando mecánicamente mediante un agitador rotacional.- Obteniéndose los resultados siguientes:

7ma. Serie.- Determinación espectrofotométrica.- Influencia de la agitación a temperatura de precipitación y filtración de 6°C.-

Tiempo de pptación	Extinciones E x 100	ONa ₂ Hallado
15'	52,6	0,25
30'	65,0	0,31
45'	61,0	0,29
60'	63,0	0,30
75'	61,0	0,29

8va. Serie.- Determinación espectrofotométrica.-Influencia de la agitación a temperatura de precipitación y filtración de 18°C.-

Tiempo de pptación	Extinciones E x 100	ONa ₂ Hallado
15'	50,6	0,24
30'	63,1	0,30
45'	61,1	0,29
60'	63,0	0,30
75'	63,2	0,30

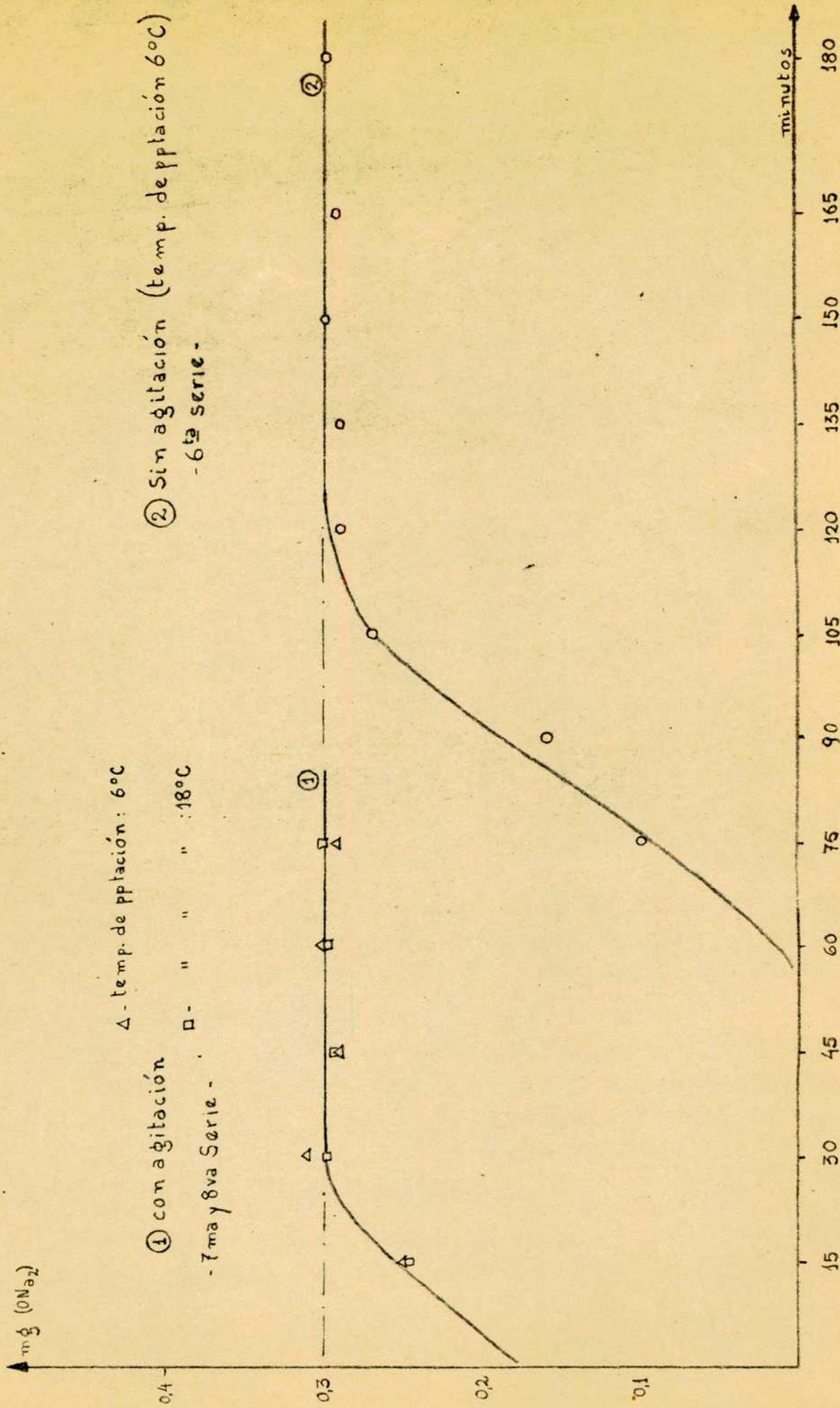
Se comprueba que con agitación no solo es factible disminuir el tiempo de precipitación sino que también permite efectuar la misma a temperatura ambiente, lo cual constituye una enorme ventaja de orden práctico.-

9na. Serie.- Determinación espectrofotométrica.- Relación entre los volúmenes de la solución y del reactivo precipitante.-

Además, manteniendo fijas las demás variables se buscó la relación óptima de volúmenes entre la solución en que se ha de investigar sodio y el reactivo precipitante.- Para lo cual, y sobre la base de 0,1 mg de ONa₂ en un volumen de 1 cc. se agregó el reactivo en relaciones que variaron de 2 a 15; obteniéndose los resultados siguientes:

	<u>Tiempo de pptación: 30 min.</u>		<u>Temp. de pptación y filtrac. 19°C</u>
Relación Sol:ONa ₂ /React.	ONa ₂ mg. ²	Extinciones E x 100	ONa ₂ Hallado
2	0,1	—	—
4	0,1	—	—
6	0,1	4,2	0,02
8	0,1	15,0	0,07
10	0,1	19,1	0,09
12	0,1	21,8	0,102
15	0,1	21,3	0,100

De lo anterior se deduce que para las cantidades que se usaron en el presente trabajo (0,1 a 1 mg de ONa₂) es conveniente utilizar una



relación de solución a reactivo precipitante no inferior a 12.-

lla Serie.- Determinaciones espectrofotométricas.- Comprobación de condiciones experimentales.-

En base a estas experiencias se efectuó un ensayo cubriendo un rango de concentraciones mayor a fin de verificar de manera formal las conclusiones anteriores.- Para ello se precipitan cantidades que variaron de 0,02 mg a 1 mg, con agitación durante media hora a una temperatura media de precipitación y filtración de 19°C y guardando una relación respecto del reactivo de 1:12

ONa ₂ mgr	Extinciones (E)	ONa ₂ Hallado	Error %
0,02	4,6	0,022	+10,
0,04	8,3	0,039	- 2,5
0,06	13,0	0,061	+ 1,6
0,08	17,0	0,080	0,0
0,10	21,7	0,102	+ 2,0
0,12	24,8	0,118	- 1,1
0,14	29,8	0,141	+ 0,65
0,16	33,4	0,158	- 1,25
0,18	38,0	0,180	0,0
0,20	43,2	0,205	+ 2,5
0,30	63,2	0,301	+ 3,3
0,40	83,1	0,400	0,0
0,50	36,2	0,506	+ 1,2
0,60	42,4	0,597	- 5,0
0,70	49,8	0,703	+ 4,3
0,80	56,5	0,801	+ 1,1
1,90	64,8	0,906	+ 0,65
1,00	70,6	1,006	+ 0,6

De los resultados obtenidos se deduce que salvo la determinación efectuada de 0,02 mg de ONa₂ los demás valores obtenidos poseen errores perfectamente admisibles dadas las cantidades de que se trata.-

Estudio de la interferencia del ión potasio.-

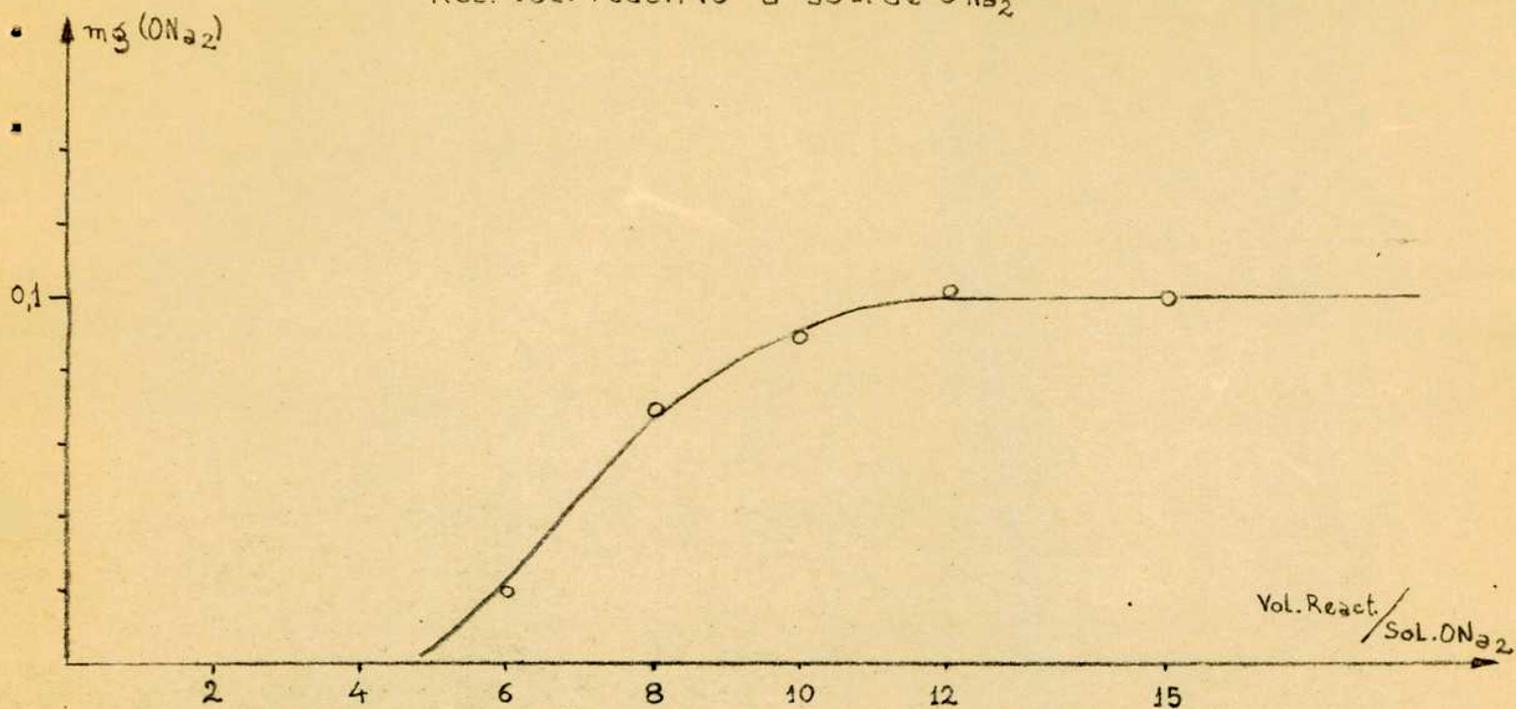
Para efectuar el estudio de la interferencia del ión potasio, se agregó a una solución que contenía 0,3 mg de ONa₂, cantidades crecientes de solución patrón de CLK en la siguiente proporción:

ONa ₂	1	1	1	1	1	1	1	1	1
CK ₂	1	2	3	4	5	8	10	15	20

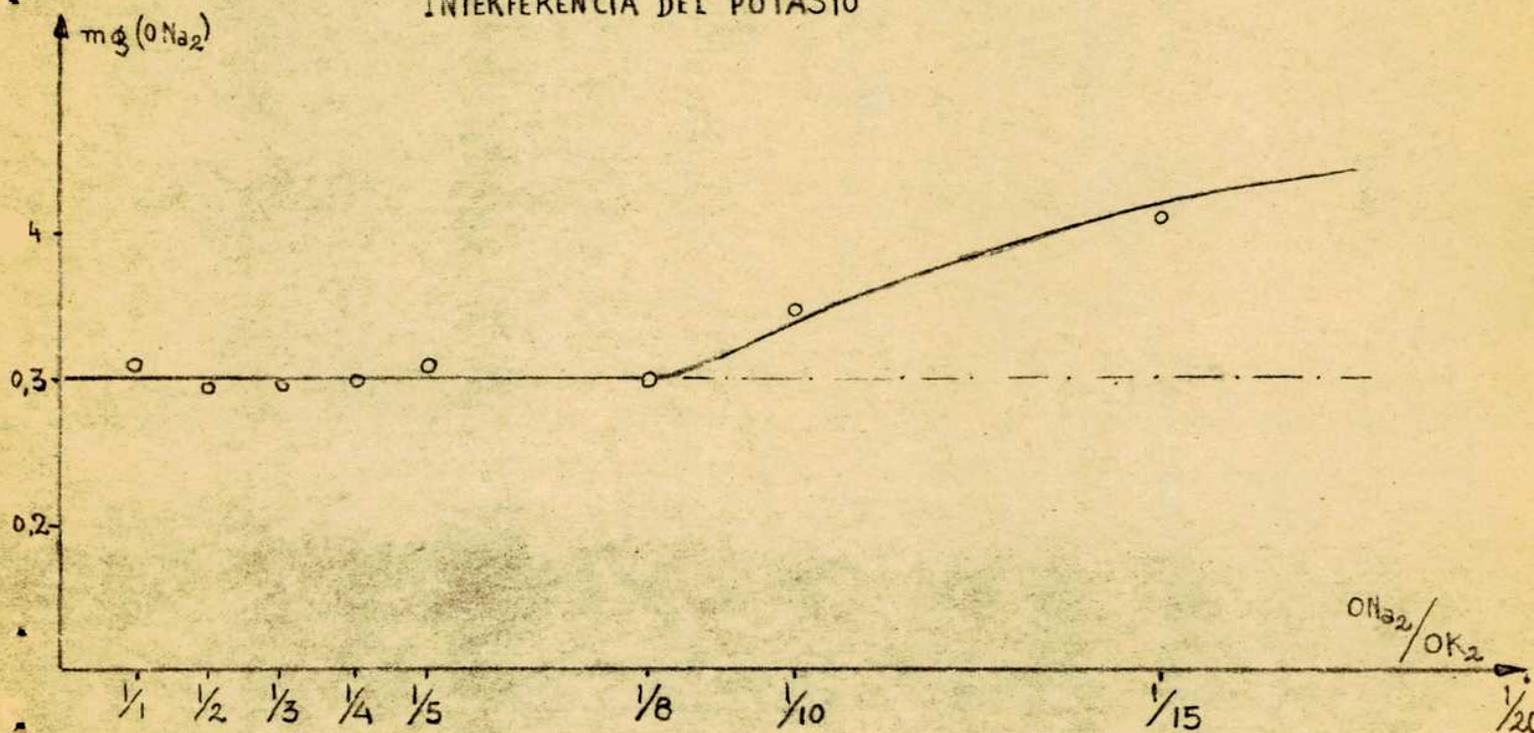
Se evaporó la solución que contenía los dos iones (Na y K) a un volumen de 1 ml y se aplicó igual técnica que en los ensayos anteriores.

9na. Serie

Rel. vol. reactivo a sol. de ONa_2



INTERFERENCIA DEL POTASIO



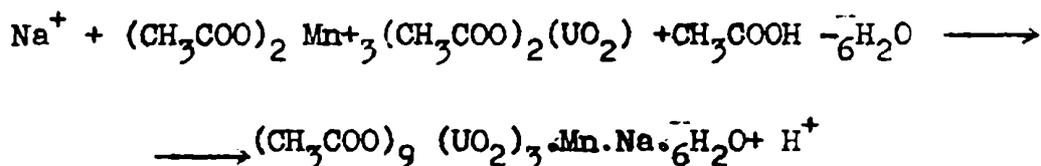
Relación ONa ₂ /OK ₂	ONa ₂ mg.	OK ₂ mg.	Extinciones E x 100	ONa ₂ Halfado
1/1	0,30	0,3	63,1	0,301
1/2	"	0,6	61,4	0,293
1/3	"	0,9	62,5	0,298
1/4	"	1,2	63,0	0,30
1/5	"	1,5	63,2	0,301
1/8	"	2,4	63,0	0,30
1/10	"	3,0	72,7	0,35
1/15	"	4,5	84,9	0,41
1/20	"	6,0	93,0	0,45

De los resultados obtenidos surge claramente de que el ión K interfiere en la precipitación del ión Na como acetato triple de uranilo, manganeso y sodio a partir de una relación 1 a 10; no observándose para mayores relaciones de K a Na aumentos regulares.-

Técnica propuesta.-

En base a este cúmulo de experiencias realizadas, se propone determinar colorimetricamente pequeñas cantidades de sodio, aún en presencia de ión potasio hasta una relación de ONa₂/OK₂ de 1:8; la siguiente técnica:

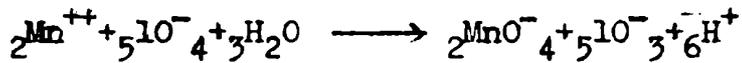
La muestra al estado de cloruro disuelta en un volumen de 1 ml se coloca en un erlenmeyer de 50 ml al que se le agrega 12 ml de solución de acetato de uranilo y manganeso; se colocan en el mismo tres perlas de vidrio y luego se tapa, agitando a la temperatura ambiente durante media hora.- Teniendo lugar la siguiente reacción:



Se separa el precipitado por filtración a succión a través de un pequeño crisol (8 ml) de vidrio de placa filtrante de porosidad fina o media.- Se lava el precipitado y el erlenmeyer con alcohol etílico saturado de acetato triple y se seca el mismo por el agregado de éter sulfúrico y pasaje de una corriente de aire,-

Se disuelve el precipitado con 20 ml de SO₄H₂ al 10 % vertiéndose el mismo en el erlenmeyer donde fué precipitado el sodio; ya que en las paredes del mismo siempre quedan adheridos pequeños cristales del acetato triple.-

Se añaden 15 ml de la solución de perhidrato de potasio , y se mantiene en ebullición incipiente durante 2-3 minutos.- De esta forma el ión Mn^{++} se oxida a Mn^{+++} según la siguiente ecuación:



Luego se lleva con sulfúrico al 10 % en un matraz aforado a 100 cm³. y se valora el MnO_4^- así formado en el espectrofotómetro; utilizando el filtro verde y una longitud de onda λ igual a 530 m μ .-

Nota: Los residuos obtenidos en la técnica precedente, se guardan para recuperar el acetato de uranilo. Para ello se siguió la técnica propuesta por los Dres. H. Puente y F.R. María (Anales de la A.Q. A 30 49, 1942)

-----o-----

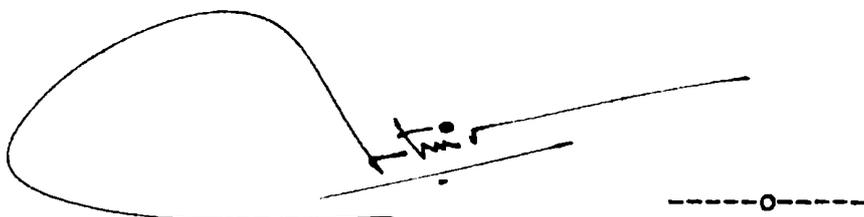
CONCLUSIONES

Del estudio de la determinación de sodio por precipitación con acetato de uranilo y manganeso y su ulterior valoración cuantitativa mediante una determinación colorimétrica de manganeso en el precipitado, se deduce que:

1ro.) El reactivo precipitante usado para determinar pequeñas cantidades de sodio (0,01 mg a 1 mg de ONa_2), es más sensible que el formado por acetato de uranilo y cinc o magnesio, comunmente usados.-

2do.) Una agitación conveniente durante la precipitación permite efectuar la misma en forma cuantitativa a la temperatura ambiente con la ventaja de orden práctico de efectuarse esta en un período de media hora.-

3ro.) Es factible determinar sodio en presencia de potasio con resultados aceptables hasta una relación de 1 a 8.- Es de hacer notar que utilizando como reactivo precipitante acetato de uranilo y cinc o magnesio, dicha relación no debe ser superior de 1 a 5 .-



Catalano

18
B I B L I O G R A F I A

- 1) A. Blanchetiere. Bull.Soc.Chim. 33 807 (1923)
- 2) I.M.Kolthoff Z. Anal. Chem. 70 397 (1927)
- 3) E.A.Caley J.Am. Soc. 51 1965 (1929)
- 4) Feldstein y Ward Analyst 56 245 (1931)
- 5) T. Chang y C. Tseng Sc. Quart. Nat. Univ. Peking 4 185 (1934)
- 6) Caley y Rogers Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15 32 (1943)
- 7) Barber y Kolthoff J. Am. Chem. Soc. 50 1625 (1928)
- 8) Barber y Kolthoff J. Am. Chem. Soc. 51 3233 (1929)
- 9) W.C. Woefel J. Biol. Chem. 125 219 (1938)
- 10) E. Leva J. Biol. Chem. 132 487 (1940)
- 11) T.A. Belyavskaya (Kafedra Anal. Khim.) Vestnik Moskov. Univ.
5, No. 5; Ser. Fiz-Mat. i Estet. Nauk No. 3, 59 62 (1950)
- 12) R. Liegeois Ing. Chem. 21 169 (1937)
- 13) Einecke y Harms Z. Anal. Chem. 99 130 (1934)
- 14) M. Schoorl Rec. Trav. Chem. 59 729 (1940)
- 15) Haslaam y Beeley Analyst 66 185 (1941)
- 16) J. Mir Afinidad 19 365 (1942)
- 17) Kolthoff y Lingane J. Am. Chem. Soc. 55 1871 (1933)
- 18) Ball y Sadusk J. Biol. Chem. 113 661 (1936)
- 19) Mc. Cance y Ship Biochem. J. 25 449 y 1825 (1931)
- 20) Dobbins y Bird J. Am. Chem. Soc. 53 3288 (1931)
- 21) Rusznyak y Hatz J. Anal. Chem. 90 186 (1932)
- 22) N. Veselovsky Hidrochem. Material U.R.S.S. 12 25 (1941)
- 23) P.W. Salit J. Biol. Chem. 96 659 (1932)
- 24) Maliarof y Yudenich-Zavodskaya Lab. 3 904 (1934)
- 25) Lang y Muck Z. Anal. 93 100 (1933)
- 26) Willard y Greathouse J. Am. Chem. Soc. 39 2366 (1917)
- 27) M. Schoorl Rec Trav. Chem. 59 729 (1940)
- 28) Montequí y de Sábada Anales soc. españ. fis-quim. 28 255 (1930)
- 29) J. Canessa Rev. Facul. Ciencias Quim. La Plata 10 87 (1935)
- 30) Sobel, Krauss y Kramer J. Biol. Chem. 140 501 (1941)
- 31) Miller y Traves J. Chem. Soc. 1930 (1936)
- 32) Overman y Garret Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9 72 (1937)
- 33) Caley y Baker Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11 604 (1939)