

" CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA VALORACION

GRAVIMETRICA DEL SODIO "

& _____ &

T E S I S

Presentada a la Facultad de Ciencias Químicas

de la Universidad Nacional de La Plata

por la Ex-alumna

J U A N A C. C A N E S S A

para optar al grado de

Doctor en Química y Farmacia

Noviembre de 1930

& _____ & & _____ La Plata _____ & & & _____

———— A LA MEMORIA DE MI MADRE ————

A LA MEMORIA DE MI TIO D. JUAN ANTONIO CANESSA

A LOS MIOS

———— A LAS HIJAS DE MARIA AUXILIADORA ————
—————

PADRINO DE TESIS DR. PEDRO T. VIGNAU

Sr. Decano

Sres. Académicos

Sres. Profesores:

Cumple con un grato deber, al par que con un requisito de las disposiciones reglamentarias en vigencia, al exponer a la decisión de vuestro benevolente juicio la prueba final de mi carrera. A pesar de mis esfuerzos en preparar un trabajo que mereciera vuestra consideración, siento que mi aún escasa experiencia no me haya permitido presentaros una tesis de mayor valor; cuento pues con vuestra benevolencia para la aceptación de este trabajo, con el que entiendo deponer un pequeño grano de arena en el monumento, que a la ciencia, levanta tesonera y pacientemente nuestra joven y amada facultad. El tema desarrollado "Contribución al estudio de la valoración gravimétrica del Sodio", de constante actualidad, me fué sugerido por el Dr. Pedro T. Vignau, distinguido profesor y maestro a quién deseo le lleguen en estas líneas mi sincera gratitud y profundo agradecimiento por el interés que demostró durante el curso del trabajo y por las palabras de estímulo con que en muchas ocasiones me alentara, expresión fiel de su reconocida bondad y del anhelo que le anima de prestar siempre su valioso concurso a todo aquello que signifique dedicación al estudio y a la entusiasta investigación.

Hago también extensiva mi gratitud a la Dra. Leonor S.V. de Bollini, Jefe del laboratorio de Química Analítica II Curso donde he practicado mis ensayos, y quién trató en todo momento de facilitarme amablemente la realización de esta monografía.

INTRODUCCION

Hemos desarrollado el tema en varios capítulos: En un 1er. Capítulo recopilamos los métodos hasta ahora conocidos para la determinación gravimétrica del Sodio, esbozando su práctica analítica y haciendo un breve comentario sobre sus ventajas e inconvenientes.

El 2do. Capítulo se refiere a la investigación cualitativa del ión Sodio. Reunimos las distintas reacciones cualitativas conocidas, especializándonos en la del Acetato triple, compuesto bajo el cual determina el Sodio el método de Blanchetière.

El 3er. Capítulo es un estudio del método original de Blanchetière; hacemos ensayos empleando el reactivo preparado según su primitiva fórmula.

El 4to. es un estudio de las modificaciones del método de Blanchetière; utilizamos el reactivo de Barber y Kolthoff, quienes sustituyen el acetato de Magnesio por Acetato de Zinc y después de adoptar para nuestro trabajo el reactivo preparado según la fórmula de Kahane, que es otra modificación, nos dedicamos a la determinación del Sodio en soluciones de distintos compuestos, e insistimos de manera especial en la investigación de Sodio en sustancias empleadas como medicamentos; estudiamos la influencia de otros cationes y aplicamos el método a las aguas.

Damos además en este capítulo los datos obtenidos en la preparación del Acetato de Magnesio.

En el 5to. reunimos las conclusiones y los datos bibliográficos.

———— C A P I T U L O I ————
—————

El Sodio se representa por el símbolo Na, derivado del Latín Natrium, el que a su vez podría ser derivado del vocable "neter", usado en la Biblia, y que se pronuncia "nater".

"Neter" significa una sustancia que mezclada con aceite y agua producía espuma y que podía ser la Soda. Este vocable "neter" podría también derivar del verbo "natar", que en Hebreo significa "saltar" y que podía usarse para designar la propiedad de ciertos compuestos del Sodio, como por ejemplo el cloruro, que saltan o decrepitan por acción del calor.

————— & ————— & ————— & ————— & —————

El ión Sodio es un elemento casi indispensable en el mundo mineral orgánico u organizado.

Elemento vitalizador de gran capacidad combinativa que interviene en todos los intercambios bioquímicos como regulador de la isotenía de los humores y sostén del estado coloidal; de rol fisiológico indiscutido en el plasma sanguíneo; el Sodio en sus combinaciones naturales fuentes de riqueza explotadas por la industria directa o indirectamente; el Sodio en las aguas naturales profundas o superficiales, po-

tables o minerales siempre representado en sus combinaciones sulfocarbonatadas y por su importante papel en las tierras es un elemento cuya valoración constituye para el químico un problema que se presenta con harta frecuencia.

Se lo encuentra en la atmósfera donde lo revela el análisis espectral.

En Química Terapéutica, los medicamentos solubles orgánicos o minerales a base de Sodio prestan su valiosísimo concurso, bastaría nombrar el benzoato, salicilato, borato, bicarbonato etc.

En Química Biológica es un problema de importancia vital, como que es donde se estudian los intercambios de la célula y donde el Sodio, como hemos dicho, en su metabolismo tiene rol biológico consagrado en el estado normal o patológico del organismo, y donde la microevaluación se impone pues su intervención en el plasma es microdosimétrica

Por todo lo expuesto contribuir al estudio del análisis del Ión Sodio, ha sido, es y será siempre problema interesante en Química Analítica ya sea cuando se trate del Sodio solo, o separándolo de otros cationes, sobre todo del Potasio, su hermano gemelo, de propiedades tan semejantes que constituyen un serio obstáculo para la valoración aislada de cada uno.

Ahora bien, tratándose de un elemento tan importante y que existe constantemente en los tejidos vitales, como ya se ha mencionado obvio es mentar el interés que tiene su determinación exacta y es precisamente lo que no se puede hacer con los métodos conocidos, más que con resultados medianamente satisfactorios.

Muchas han sido, sin embargo, las tentativas, pero ninguna es -
capa a objeciones serias que hacen dificultosas cuando no impractica-
bles los métodos propuestos.

De aquí que un método aceptable para determinar cuantitati-
vamente al Sodio vendría a llenar una laguna en la Química Mineral,
tanto si consideramos el asunto desde el punto de vista de la Quími-
ca Analítica pura, como en sus aplicaciones a la industria y a la
Biología.

Las dificultades con que se tropieza en la valoración di-
recta de este ión responden a varias razones; ya hemos mencionado la
que se refiere al Potasio y podríamos agregar además la que se debe
al Amonio.

La solubilidad de los compuestos sódicos en el agua y enl
los solventes más comunes, hace difícil la obtención de un buen líquido
de lavado, que privando al precipitado de la solución madre, o sea del
reactivo precipitante, presente las garantías que debe reunir un líqui-
do destinado a este uso.

Compenetrados de lo antes afirmado, hemos contribuido con la
presente monografía, al estudio de la valoración cuantitativa del ión
Sodio, agrupando los distintos métodos de determinación conocidos, y bos-
quejando, aunque sea someramente, las seguridades e inconvenientes de su
práctica analítica, sirviéndonos de guía las críticas de químicos auto-
rizados.

Al recorrer la bibliografía vemos que pocos son los métodos
a base de la determinación cualitativa del susodicho ión que hayan da-

de resultados satisfactorios.

Así tenemos la aplicación de la sal de Frémy o piroantimoniato en el método de Cramer y Tisdall, y la aplicación de la sal de Streng o Acetato triple de Uranilo, de Magnesio y de Sodio, en el método de Blanchetière.

Como dice oportunamente el laborioso químico Saz: "El Potasio y el Sodio son entre los metales que existen en abundancia, los dos más difíciles de analizar en sus combinaciones, en efecto, no se dejan oxidar o reducir, o precipitar en totalidad bajo forma de compuestos únicamente sódicos o potásicos más que en casos enteramente especiales."

Abocados al estudio de tan importante como común ión, nos encontramos con serias dificultades, y a pesar de lo abundante, en todo presente, y a veces en cantidades grandes, no existe un método directo para su rápida determinación.

La conjunción con el Potasio ha producido los métodos de precipitación y luego separación conocidos; el del cloroplatinato, cobaltinitrito y perclorato, que separan al Potasio como insoluble en la mezcla y por diferencia calculan al Sodio, cuando lo lógico debiera ser separar al Sodio cuando éste se encuentra en exceso, y por diferencia calcular al Potasio.

METODOS DE DETERMINACION DIRECTA DEL SODIO.

- 1º.....Por medio del ácido dihidroxitartárico.--. Fenton 1895
- 2º.....Como bismutinitrito de Sodio y de Cesio.--.W.C.Ball
1905-1909, modificado por E.A.Doisy y R.D.Bell 1921
- 3º.....Como piroantimoniato de Sodio.--. Kramer y Tisdall
1921.
- 4º.....Como Acetato triple de Uranilo, de Magnesio y de Sodio.--. A.Blanchetière 1923, modificado por Barber y Kolthoff, precipitan al Sodio también como Acetato triple, pero utilizan acetato de Zinc en lugar de acetato de Magnesio, con lo que obtenemos al Sodio en un acetato triple de Uranilo, de Zinc y de Sodio.

DETERMINACION DEL SODIO POR MEDIO DEL ACIDO DIHIDRO-
XITARTARICO

H.J.H.FENTON en el año 1895 public6 un m6todo de deter-
minaci6n volum6trica de Sodio, que est6 basado en el empleo del 6-
cido dihidroxitartr6tico.(51)

Precipita al Sodio como dihidroxitartrato de Sodio;el
precipitado obtenido se filtra,se lava varias veces,usando peque-
pas cantidades de agua fr6a cada vez,y luego se disuelve con 6-
cido sulf6rico diluido; el 6cido dihidroxitartr6tico puesto en li-
bertad se valora con soluci6n titulada de MnO_4K .

Este m6todo de determinaci6n de Sodio que tambi6n fu6
recomendado por SUTTON no se ha generalizado,tal vez a causa de
la dificultad de preparar el reactivo,y de la f6cil solubilidad
del precipitado de dihidroxitartrato obtenido lo que dificulta el
lavado del mismo.

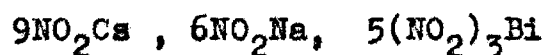
& & & &

DETERMINACION DEL SODIO COMO BISMUTINITRITO DE SODIO
Y DE CESIO

WALTER CRAVEN BALL (44) estudió los complejos "bismutinitritos", y ensayó la aplicación del complejo bismutinitrito de Sodio y de Cesio para la determinación cuantitativa del primero de dichos iones.

Dice que "las sales de Sodio producen un precipitado de bismutinitrito doble de Sodio y de Cesio, cuando se adicionan a una solución de NO_2K , $(\text{NO}_3)_2\text{Bi}$ y NO_3Cs .

El Sodio precipitaría entonces como un complejo al cual se atribuye la fórmula siguiente:



El precipitado contiene solamente 3,675 % de Sodio; de modo que 1 mgr. de Sodio es capaz de dar 27,2 mgrs. de precipitado; y ya sabemos que lo que se busca es, sobre todo cuando se ha de aplicar el método a sustancias en las cuales el Sodio se halla en pequeña proporción, obtenerlo bajo la forma de un compuesto de elevado peso molecular. El método de W.C. Ball responde entonces a esta necesidad.

El reactivo se prepara añadiendo $(\text{NO}_3)_2\text{Bi}$ y NO_3Cs a

una solución pura de NO_2K . Si se produce enturbiamiento, se filtra.

Su autor precipita al Sodio con el reactivo así preparado y filtra el precipitado por crisol de Gooch, lavándolo con una mezcla a partes iguales de agua y acetona. Seca el precipitado a 100 grados y pesa.

La ventaja del método, dice W.C.BALL, "estriba en que ninguno de los otros metales comunmente asociados al Sodio en los análisis, como el Ca, Mg, Li, y NH_4 molesta, así como tampoco los sulfatos, nitratos, acetatos y formiatos; por el contrario molestan los ioduros, citratos y también otras sales de los hidroxiaácidos; y entre los metales pesados, la Ag.

El método es particularmente aplicable a la determinación de pequeñas cantidades de Sodio en mezclas como agua de mar".

La precipitación requiere 48 horas para ser total.

Los inconvenientes de que adolece el método anteriormente descrito son, en primer término, que exige grandes cantidades de reactivo para precipitar pequeñas cantidades de Sodio, lo que lo hace sumamente caro debido al costo del mismo.

2o; La dificultad de un buen líquido de lavado

3o; La lentitud de la reacción

4o; La necesidad de hacer la precipitación, y de mantener el precipitado al abrigo del aire.

W.C.BALL ideó un dispositivo que siendo especial para el caso subsecuente a este último inconveniente.

Como puede deducirse de las consideraciones anteriores el método al bismutinitrito no es de aplicación fácil, y por consiguiente tampoco pudo generalizarse.

Sin embargo algunos investigadores lo estudiaron e hicieron ensayos con el fin de solucionar algunos de los inconvenientes ya mencionados.

En efecto, tenemos el estudio hecho por E.A. Doisy y R.D. Bell en el año 1921, (42), estos autores compenetrados de la importancia que tiene el Sodio en los humores orgánicos, se dedicaron a la valoración exacta del mismo en dichos humores.

Dicen "que el mejor de los varios compuestos de Sodio de escasa solubilidad parece ser el complejo bismutinitrito doble de Na y de Cs, descrito por Ball, y usado por él para las determinaciones de Sodio;" y tratan de subsanar las dificultades que restan valor al método.

Estudian la principal objeción que se le hace (y que tampoco pasó inadvertida a su autor), cual es la de la formación de una "espuma" de subnitrito de Bismuto durante la precipitación de la sal compleja, y la solubilidad de ésta en todos los solventes del reactivo precipitante.

Doisy y Bell dicen después de muchos ensayos hemos podido vencer estas dificultades 'La formación de la espuma es pro-

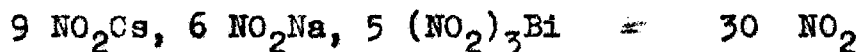
bablemente debida a una pérdida de HNO₃ que disminuye la acidez de la solución." Hallan que el frío impide la formación de la espuma y que a baja temperatura la precipitación es rápida, y por lo general completa en 18 horas.

Usan como líquido de lavado una solución de acetona al 50 %, saturada con bismutinitrito de Na y de Cs sólido. La saturación se hace a la temperatura de 1 grado. Se filtra el exceso y se utiliza la solución para el lavado, trabajando a 1 grado.

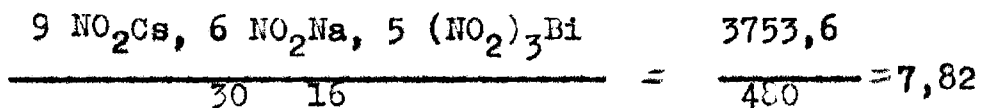
Doisy y Bell aplican la formación de este compuesto a la determinación volumétrica y colorimétrica mientras que el método original de Ball solo era gravimétrico.

Para ello hacen pasar el Nitrito a Nitrato por oxidación con una solución valorada de MnO₄K.

De acuerdo con los resultados que se dan a continuación el precipitado correspondiente a 1 mgr. de Sodio requiere 4,35 de MnO₄K 0,1 n para la oxidación del NO₂ a NO₃



1 gr. molécula del complejo (3,7536) requiere 15 grs. molécula o 480 grs. de O para la oxidación



1 mg. de O corresponde a 7,82 mgrs. de precipitado;

1 mg. de Na produce 27,2mgrs. de precipitado, luego:

$$\frac{27,2}{7,82} = 3,48 \text{ mgrs. de O oxidan a 1 mgr. de Na}$$

$$\frac{3,48}{0,8} = 4,35 \text{ cc. de MnO}_4\text{K } 0,1 \text{ n}$$

Para la determinación colorimétrica utilizan la reacción de Griess con naftilamina y ácido sulfanílico.

Disuelven el precipitado en Tartrato de Potasio y llevan a volúmen apropiado, comparando al colorímetro con solución Standard de Nitrito.

_____ & _____

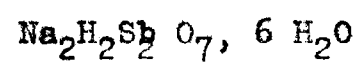
DETERMINACION DEL SODIO COMO PIROANTIMONIATO

TISDALL (41), tiene un método para la valoración del Sodio basado en la precipitación del mismo como piroantimoniato; esta reacción conocida desde mucho tiempo se aplica a la investigación cualitativa.

TISDALL prepara el reactivo según la técnica siguiente:
 "Se calienta a ebullición 500 cc. de agua destilada, y se le agregan 10 grs. de piroantimoniato de K. Se continúa hirviendo durante 3 a 5 minutos, luego se enfría y una vez frío se añaden 15 cc. de KOH al

10%.y se filtra.

10 cc. del reactivo así preparado precipitan 11 mgrs. de Sodio. TISDALL,dice: Cuando se agrega este reactivo a una solución de sal de Na medianamente concentrada, se forma un precipitado cristalino de fórmula:



La precipitación se hace mejor en medio neutro, o ligeramente alcalino y se acelera por la adición de alcohol.El precipitado es ligeramente soluble en el agua.

El K, Ca, los sulfatos, los fosfatos y los cloruros no molestan ,pero no sucede lo mismo con el NH₄ ,que forma también un piroantimoniato insoluble, y por lo tanto debe ser eliminado de la solución en que se va a investigar el Sodio, completamente.

El autor aconseja la técnica siguiente: Precipitar,dejar dos horas y filtrar por crisol de Gooch,lavando el precipitado con alcohol al 30 %. Secar a 110 grados y pesar.

1 mgr. de Sodio da 11,08 mgrs. de ppdo.

En el año 1921, Kramer y Tisdall aplicaron el método al piroantimoniato para la determinación de pequeñas cantidades de Na ,en cantidades también pequeñas de suero.

DETERMINACION DEL SODIO COMO ACETATO TRIPLE

Tenemos finalmente el método de determinación del Sodio como acetato triple de Uranilo, de Magnesio y de Sodio, estudiado por A. Blanchetière y publicado en el año 1923 en el Bulletin de la Société Chimique de France, y que es el objeto del presente trabajo.

No damos aquí detalles pues lo historiamos con todas sus modificaciones en los capítulos que siguen, mencionaremos solamente que fué modificado por H. Barber and I. M. Kolthoff sustituyendo el acetato de Magnesio por Acetato de Zinc, con lo que el Sodio viene a estar bajo la forma de un acetato triple de Uranilo, de Zinc y de Sodio.

Esse&e Es&e&e&e Es&e&e&e

————— REACCIONES CUALITATIVAS —————

Creemos conveniente para hacer más completo este capítulo citar además de la reacción del Acetato triple que es la que nos ocupa, las otras reacciones de investigación cualitativa del Sodio, a pesar de que algunas de ellas tan comunes en la práctica corriente sean universalmente conocidas.

El color amarillo que comunica a la llama y la presencia de la banda característica en D, al someterlo al análisis expectral, a la que se ve resolverse en dos bandas con espectroscopios poderosos, son medios muy usuales para la investigación del Sodio.

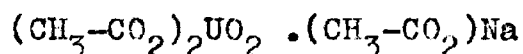
Contamos además con varias reacciones útiles en microquímica que damos a continuación.

ACETATO DOBLE DE URANILO Y DE SODIO — Se utiliza una solución saturada en frío, de Acetato de Urano en ácido acético.

Para esta reacción, según aconseja Behrens-Kley, conviene usar la sustancia a investigar al estado sólido, si es líquida se evapora una gota. (60)

Se forman tetraedros perfectos de aristas bien definidas, pequeños al principio (10 micrones) y casi incoloros, que después se hacen más grandes hasta 70 u, y amarillentos.

El compuesto responde a la fórmula siguiente:

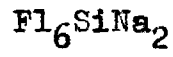


Schoorl y Lenz aconsejan agregar acetato doble de Uranilo y Amonio sólido. La presencia de mucho Potasio entorpece la reacción.

FLUOSILICATO DE SODIO — Boricky emplea para esta reacción el ácido fluosilícico; pero se recomienda el Fluosilicato de **Amonio porque es** más fácil de conservar y de purificar por sublimación en crisol de Platino. La reacción se hace en frío y en presencia de ácido Clohídrico obteniéndose cristales en forma de rosetas de seis hojuelas.

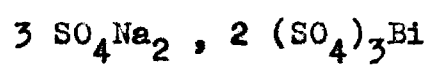
En las soluciones diluídas se forman también tablas exagonales y columnitas.

La fórmula del fluosilicato que se forma es:



SULFATO DOBLE DE BISMUTO Y DE SODIO — La reacción del Sulfato doble de Bismuto y de Sodio es muy buena para los casos en que hay que investigar mucho Sodio en presencia de mucho Potasio.

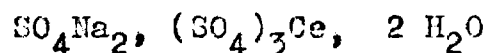
Una gota del reactivo, (Subnitrato de Bismuto disuelto en ácido nítrico y ácido sulfúrico) en contacto con la sustancia a analizar calentada a 70 grados da la sal doble de Sodio y Bismuto:



en forma de varillas finas; si hay mucho Potasio se forman después de un rato láminas exagonales incoloras.

PIROANTIMONIATO DE SODIO — El Piroantimoniato de Potasio en solución saturada en frío, da en presencia de Sodio cristales octaédricos y prismas bipiramidales. La solución de Piroantimoniato de Potasio debe ser de reacción neutra o débilmente alcalina pués en medio ácido da un precipitado amorfo de ácido piroantimónico.

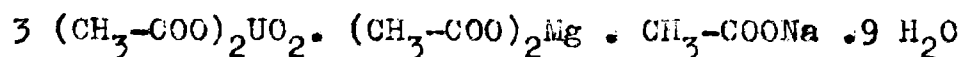
SULFATO DOBLE DE SODIO Y DE CERIO — El sulfato de Cerio tiene la misma sensibilidad que el Sulfato de Bismuto como reactivo para el Sodio. Los cristales de cerosulfato son tan pequeños que difícilmente pueden diferenciarse de los del Potasio; se presentan reunidos en fascetas características.



ACETATO TRIPLE DE URANILO, DE MAGNESIO Y DE SODIO —

La reacción del Acetato triple de Uranilo, de Magnesio y de Sodio estudiada por Streng para la investigación microquímica del Sodio es extremadamente sensible; una gota del reactivo (Acetato de Magnesio y de Uranilo en solución acética), colocada sobre un porta-objetos y abandonada unos instantes deja ver a la observación microscópica cristales de acetato triple que se han formado en las superficies del Sodio que siempre contiene el vidrio.

La fórmula del compuesto dada por Streng es:



Los cristales, muy fáciles de obtener, se forman rápidamente; pequeños al principio, van aumentando de tamaño después de unos instantes de reposo.

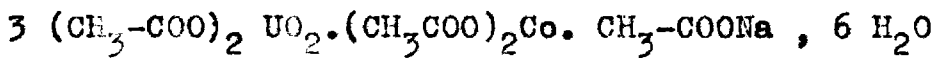
Damos adjuntas las fotografías de los mismos que hemos preparado en el Instituto de Investigaciones Químicas de esta Facultad.

Los cristales de Acetato triple son, según Behrens-Kley, casi incoloros, más grandes que los de Acetato doble, de tipo romboédrico, el cual, sin embargo, raras veces se deja reconocer a primer golpe de vista.

La combinación del romboedro suele aparecer regularmente como envuelta presentando entonces una cierta semejanza con el octaedro regular.

No solamente el Magnesio sino también otros metales de la serie magnesiiana, son capaces de dar la reacción. Esta observación sugirió a E.R.Caley (4) la posibilidad de sustituir el Magnesio por el Cobalto y a Barber y Kolthoff la de sustituirlo por el Zinc.

Caley obtiene un compuesto al que asigna la fórmula:



y que constituye la base de un método de determinación cualitativa, estudiado por dicho autor.

Además otros metales, Fe ; Ni ; Cu ; Cd ; y Glucinio dan acetatos triples hidratados que no contienen sino más o menos , 1,5 % de Sodio.



C R I S T A L E S

D E

A C E T A T O

T R I P L E

D E

U R A N I L O,

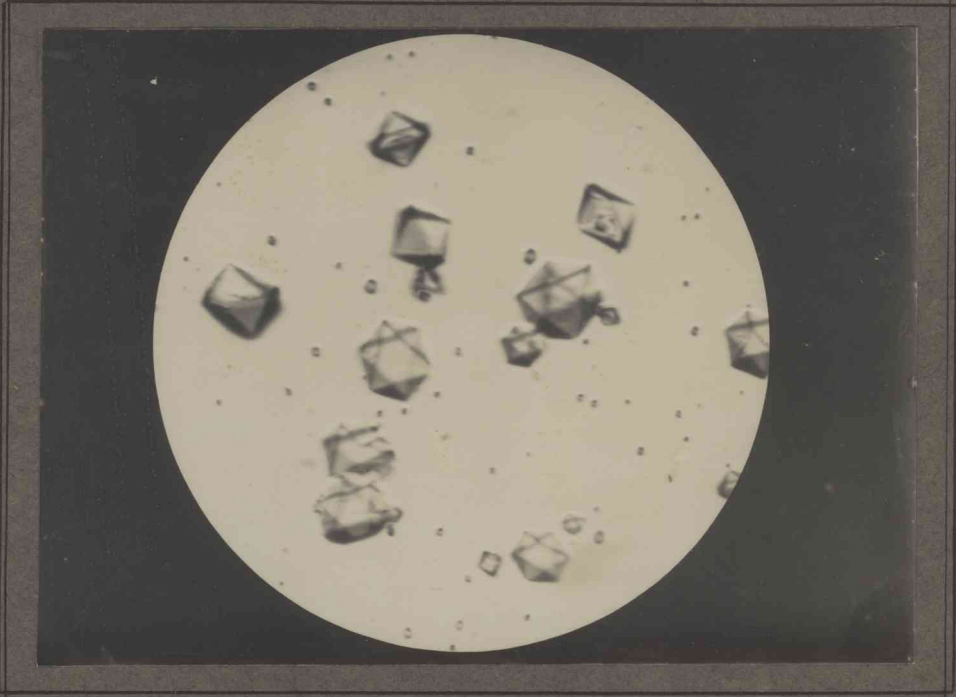
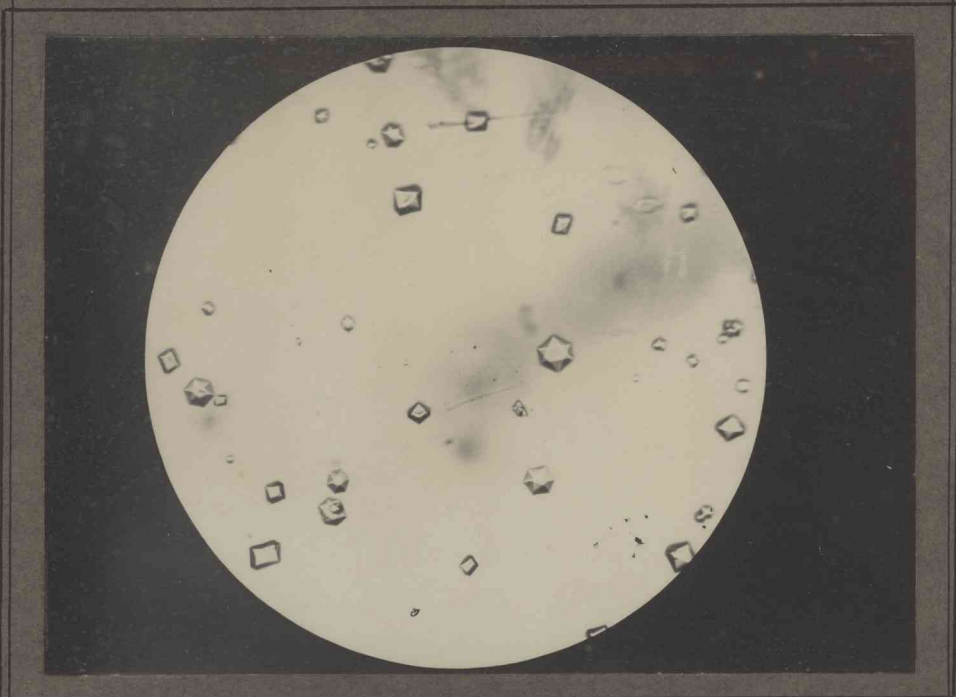
M A G N E S I O

Y

S O D I O

& _____ &

& _____ &



EL METODO DE BLANCHETIERE EN LA DETERMINACION CUANTITATIVA

El método que nos ocupa fué inspirado a Blanchetière (1) estudiando la determinación de Sodio en sangre.

Hacia la determinación aplicando la sal de Frémy, vale decir, precipitándole como piroantimoniato de Sodio, por el método de Kramer y de Tisdall.

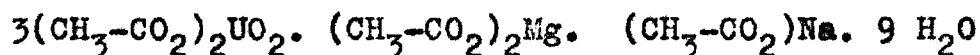
Como es lógico suponer, conviene siempre, sobre todo cuando se trabaja con soluciones diluidas, precipitar al Sodio en un compuesto de elevado peso molecular, lo que se consigue, aunque de manera solo relativa, con el método al piroantimoniato.

Fuó aquí cuando Blanchetière intentó aprovechar la conocida reacción microquímica preconizada por Streng para la investigación cualitativa del Sodio, precipitándole como Acetate triple de Uranilo, de Magnesio y de Sodio, cuyo peso molecular elevado hace una combinación excelente para la determinación Cuantitativa.

Este Acetate triple cristaliza fácilmente, como ha podido comprobarse en el capítulo precedente, aún con soluciones diluidas de sales de Sodio.

Streng describe un Acetate triple que cristaliza con 9 moléculas de agua, y así lo considera también Blanchetière.

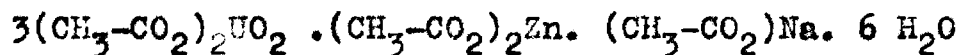
Fórmula del Acetate triple según Streng:



Más tarde otros autores estudiando el precipitado en cuestión le asig-

nan solamente 6 y $\frac{1}{2}$ moléculas de agua.

Earle C. Caley y C. W. Foulk (5) precipitan al Sodio como Acetate triple de Uranilo, de Zinc y de Sodio y le reconocen la siguiente fórmula:



Kahane (7) en un estudio reciente dice que el precipitado tiene 8 moléculas de agua, pero porque su reactivo hidrealcohólico precipitaría al Sodio bajo la forma de un hidrato nuevo distinto al obtenido en solución acuosa.

Blanchetière observó, y fué corroborado por Barber y Kelthoff (3), que no solo el Magnesio, sino también el Zinc y otros metales bivalentes son susceptibles de precipitar el Sodio como Acetate triple, pero los resultados obtenidos demuestran cuanto mejor es el reactivo preparado con el compuesto magnesiano.

Miholic, antes que Blanchetière había hecho ensayos para la determinación cuantitativa del Sodio como Acetate triple, pero como obtenía resultados muy variables creyóse obligado a abandonarlos, considerando difícil la aplicación de este compuesto para un método cuantitativo.

A. BLANCHETIERE en su publicación del Bulletin de la Société Chimique de France (1), da a conocer su método de valoración de Sodio, que fué bien pronto objeto de estudios de otros investigadores.

Este autor utiliza un reactivo compuesto de dos soluciones, la solución A, y la solución B, que mezcla a partes iguales.

La fórmula dada por Blanchetière es la siguiente:

SOLUCION A

Acetate de Uranilo100 gramos
 Acido Acético60 "
 Agua destilada c.s.1000 "

SOLUCION B

Acetate de Magnesio 333 gramos
 Acido Acético 60 "
 Agua destilada c.s. 1000 "

Recomienda dejarlo varias horas en reposo y filtrarlo siempre antes de usarlo, porque se forma un ligero precipitado debido a las sales de Sodio que contienen los reactivos y también, como lo hemos podido comprobar en el curso de nuestros ensayos, con el Sodio del vidrio de los frascos.

Blanchetière describe el método operatorio así: "Introducir un volumen de solución titulada de ClNa en el volumen indicado de reactivo. Se seba la cristalización frotando ligeramente las paredes del vaso con una varilla de vidrio. Se obtiene así un precipitado que después de media hora de reposo, es recogido, lavado con alcohol de 95, y pesado en las condiciones siguientes: se filtra por crisol de Gooch, de manera que el líquido filtre de una a dos gotas por segundo."

La filtración es, según el autor, el momento más delicado de la operación. Es menester, dice Blanchetière, no decantar el líquido se-

bre el crisol bajo aspiración, o aún de establecerla enseguida de decantar. Es indispensable dejar 5 minutos antes de comenzar a aspirar; espera que puede reducirse en las operaciones de lavado.

El precipitado se lava por decantación, tres veces con el reactivo, después tres veces con alcohol de 95, por fin se trasvasa el precipitado al crisol, seca a 110 grados durante media hora y pesa.

Los ensayos hechos según la técnica anteriormente descrita se consignan en el cuadro N° I , a continuación.



C U A D R O N° I

APLICACION DEL REACTIVO DE BLANCHETIERE A SOL. N/10 de ClNa

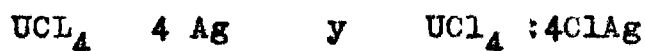
| ClNa cc. | Reactivo cc. | Ppdo.grs. | Na teórico | Na hallado | error |
|----------|--------------|-----------|------------|------------|--------|
| 1 | 10 | 0.1696 | 0.0023 | 0.0027 | 0.0004 |
| 1 | 10 | 0.1670 | 0.0023 | 0.0027 | 0.0004 |
| 1 | 10 | 0.1667 | 0.0023 | 0.0027 | 0.0004 |
| 1 | 10 | 0.1680 | 0.0023 | 0.0027 | 0.0004 |
| 2 | 20 | 0.3284 | 0.0046 | 0.0053 | 0.0007 |
| 2 | 20 | 0.3285 | 0.0046 | 0.0053 | 0.0007 |
| 5 | 30 | 0.4752 | 0.0115 | 0.0080 | 0.0035 |
| 5 | 30 | 0.7082 | 0.0115 | 0.0116 | 0.0001 |
| 5 | 50 | 0.7672 | 0.0115 | 0.0126 | 0.0011 |
| 5 | 50 | 0.7642 | 0.0115 | 0.0125 | 0.0010 |
| 5 | 50 | 0.7642 | 0.0115 | 0.0125 | 0.0010 |
| 5 | 50 | 0.7564 | 0.0115 | 0.0124 | 0.0009 |

— PESO MOLECULAR DEL ACETATO TRIPLE DE URANILO , MAGNESIO

y SODIO _____ FACTOR A EMPLEAR _____

Al recorrer la bibliografía concerniente a nuestro trabajo hemos encontrado datos nuevos referentes al peso atómico del Urano de los cuales creemos conveniente dejar constancia.

Al Urano se le ha asignado ,según Treadwell (67), como peso atómico, 238,2 . Ahora bien, O. Henigschmid y W.E. Schilz (36), han estudiado el peso atómico de este elemento, y por las determinaciones de la relación



dan como peso atómico del Urano: 238,14 .

Preparan el UCl_4 calentando UO_2 con C en una corriente de Cl lo hacen bisublimar, luego lo funden en atmósfera de Nitrógeno, para poner en libertad el Cloro disuelto.

Los autores nombrados después de 90 determinaciones de la relación $\text{UCl}_4 \quad 4 \text{ Ag}$, y 18 determinaciones de la relación $\text{UCl}_4 : 4\text{ClAg}$, llegan a la conclusión de que el p.a. del Urano es el ya dicho 238,14.

Daremos también accesoriamente algunas referencias sobre la determinación del peso atómico del Sodio.

El peso atómico del Sodio fué determinado por Richards y Wells de tres maneras:

- 1º Per medio de la relación ClNa ClAg
- 2º Per medio de la relación ClNa Ag
- 3º Per medio de la relación BrNa BrAg

En el 1º se encontró 100 partes de ClAg correspondían a 40,780 de ClNa;
 en el 2º se encontró 100 partes de Ag correspondían a 54,185 de ClNa;
 en el 3º se encontró 100 partes de BrAg correspondían a 54,8010 de BrNa

Los valores sacados de estas cifras serían

$$1º \dots\dots \frac{ClAg}{Cl Na} \dots\dots Na:22,9965$$

$$2º \dots\dots \frac{ClNa}{Ag} \dots\dots Na:22,9985$$

$$3º \dots\dots \frac{BrNa}{BrAg} \dots\dots Na:22,9987$$

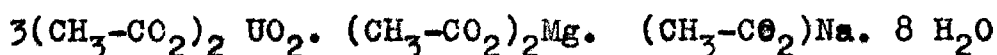
Término medio Na:22,9979



RESULTADO DE LAS DETERMINACIONES DEL PESO ATOMICO DEL SODIO

| <u>Peso Atómico en base a: 0 16</u> | <u>Observadores</u> |
|---|---------------------|
| 23,105 | Berzelius |
| 23,043 | Penny |
| 23,000 | Pelouze |
| 22,998 | Dumas |
| 23,0435 | Stas |
| 23,008 | Richards y Wells |
| 23,051 | Clarke |
| 23,045 | Van Der Plaats |
| 23,05 | Intern.At.Gew Komm |
| 23,00 | Ididem |

Con lo que antecede, y considerando como peso atómico del Urano: 238,14 ; y del Sodio: 23, como se hace corrientemente, el Acetate Triple de Uranilo, de Magnesio y de Sodio con 8 moléculas de agua:



tiene un peso molecular de: 1532,74 ; y el factor para calcular al Sodio de acuerdo a dicho peso molecular será 0,015

Luego multiplicando el peso del precipitado obtenido por

0,015 tendremos la cantidad de Sodio correspondiente a dicho precipitado.

REACTIVO DE BLANCHETIERE Y MODIFICACIONES DE BARBER Y KOLTHOFF
Y DE KAHANE

El objeto de esta serie de ensayos es determinar el Sodio en distintas soluciones empleando el reactivo preparado según la fórmula original de Blanchetiere; 2º según la modificación de Barber y Kolthoff que utiliza Acetato de Zinc y 3º según la modificación de Kahane ,que prepara el reactivo en medio hidrealcohólico,y comparar los diversos resultados.

Los resultados de nuestras experiencias nos han demostrado que con el reactivo de Blanchetiere tenemos siempre errores por exceso en solución de cloruro y por defecto en solución de sulfato. CUADROS N° I Y N° II

Con el reactivo de Barber y Kolthoff tenemos buenos resultados con solución de cloruros, CUADRO N° III, los errores son menos frecuentes que en el caso anterior, pero más que con el reactivo de Kahane CUADRO N° VIII; los errores obtenidos con soluciones de sulfatos son en este caso por defecto, lo que también es común con el 3er. reactivo. CUADRO N° IV.

Constatando que el reactivo de Kahane es el que da mejores resultados y presentando por esta razón mayores garantías en la precipitación total , lo adoptamos para nuestras experiencias y damos en los cuadros respectivos los datos obtenidos al aplicarlo a las distintas soluciones ensayadas.

———— C U A D R O N^o II ————

———— APLICACION DEL REACTIVO DE BLANCHETIERE A SOL. de SO₄Na₂ ————
al 2/oo

| SO ₄ Na ₂ cc. | Ppdo.grs. | Na teórico grs. | Na hallado grs. | error |
|-------------------------------------|-----------|--------------------|--------------------|--------|
| 1 | 0.0309 | 0.0006 | 0.0005 | 0.0001 |
| 2 | 0.0614 | 0.0012 | 0.0010 | 0.0002 |
| 2 | 0.0640 | 0.0012 | 0.0010 | 0.0002 |
| 2 | 0.0646 | 0.0012 | 0.0010 | 0.0002 |
| 3 | 0.0976 | 0.0018 | 0.0016 | 0.0002 |
| 5 | 0.1520 | 0.0030 | 0.0025 | 0.0005 |
| 10 | 0.3074 | 0.0060 | 0.0051 | 0.0009 |

————— C U A D R O N^o III —————

APLICACION DEL REACTIVO DE BARBER Y KOLTHOFF A SOL. N/10 de ClNa

| ClNa cc. | Ppdo.grs. | Na teórico | Na hallado | error |
|----------|-----------|------------|------------|--------|
| 2,5 | 0.3858 | 0.0057 | 0.0057 | - |
| 2,5 | 0.3830 | 0.0057 | 0.0057 | - |
| 2,5 | 0.3828 | 0.0057 | 0.0057 | - |
| 5 | 0.7784 | 0.0115 | 0.0116 | 0.0001 |
| 5 | 0.7754 | 0.0115 | 0.0115 | - |
| 5 | 0.7628 | 0.0115 | 0.0114 | 0.0001 |
| 5 | 0.7656 | 0.0115 | 0.0115 | - |
| 5 | 0.7614 | 0.0115 | 0.0113 | 0.0002 |
| 5 | 0.7600 | 0.0115 | 0.0113 | 0.0002 |
| 5 | 0.7758 | 0.0115 | 0.0115 | - |

————— C U A D R O N^o I V —————

APLICACION DEL REACTIVO DE BARBER Y KOLTHOFF A SOL. de SO_4Na_2 2‰

| SO_4Na_2 cc. | Ppdo.grs. | Na teórico | Na hallado | error |
|------------------------------|-----------|------------|------------|--------|
| 1 | 0.0445 | 0.0006 | 0.0006 | - |
| 1 | 0.0439 | 0.0006 | 0.0006 | - |
| 2 | 0.0545 | 0.0012 | 0.0009 | 0.0003 |
| 2 | 0.0842 | 0.0012 | 0.0012 | - |
| 5 | 0.1854 | 0.0030 | 0.0027 | 0.0003 |
| 5 | 0.1704 | 0.0030 | 0.0025 | 0.0005 |
| 10 | 0.2502 | 0.0060 | 0.0051 | 0.0009 |
| 10 | 0.2510 | 0.0060 | 0.0051 | 0.0009 |

ESTUDIO DE LA SENSIBILIDAD DEL REACTIVO DE KAHANE Y DE
LAS CONDICIONES DE PRECIPITACION

Hemos estudiado cuidadosamente la sensibilidad del reactivo desde distintos puntos de vista, y asimismo las condiciones de precipitación, para poder realizar los ensayos dentro de las mayores probabilidades de obtener buenos resultados, y a fin de equilibrar así, en parte, los errores inevitables e inherentes a nuestra escasa experiencia.

1º.-Sensibilidad del reactivo. La hemos determinada aplicando a cantidades constantes de ClNa N/10, (1 cc.) cantidades crecientes de reactivo con el fin de hallar la cantidad mínima necesaria para la precipitación total del Sodio en solución. Obtuvimos, que 7cc5, son suficientes para precipitar totalmente 0.0023 de Sodio. CUADRO Nº V . GRAFICO Nº I

2º.-Variaciones según el tiempo de agitación.-Hicimos una serie de ensayos cuyos resultados se dan en el cuadro Nº VII, empleando cantidades constantes de ClNa N/10 (1 cc) y cantidades también constantes de reactivo, hallando que no es indispensable agitar para obtener precipitación total pero debemos hacer notar que conviene hacerle cuando se quiere filtrar enseguida porque así la precipitación se acelera; cuando se deja unos minutos en reposo "no es necesario agitar".

3º.-Variaciones según el tiempo de reposo. Empleando cantidades constantes de solución N/10 de ClNa (1cc), y cantidades constantes de reactivo. Hallamos que el tiempo de reposo mayor de unos segundos tampoco es indispensable para la precipitación total, y como correlario de lo expuesto en el pá-

rrafe anterior ,podemos decir que, conviene dejar en reposo unos minutos cuando no se agita.

MODO OPERATORIO ADOPTADO EN LAS EXPERIENCIAS

Se coloca en un vaso de precipitación la solución en la que se quiere investigar el Sodio, y sobre ella se agrega el reactivo; tratando de guardar la relación de 5cc de reactivo por cada milígrame de Sodio presente.

Agitamos un minuto con una varilla de vidrio, dejamos en reposo 5 minutos, agitamos otra vez unos segundos y filtramos per crisol de Gooch. Lavamos el precipitado con alcohol de 95 grados. Hacemos tres lavados empleando 2 cc. de alcohol cada vez, arrastrando con él las pequeñas porciones de precipitado que quedan adheridas al vaso.

La filtración no debe ser muy rápida. Secamos el precipitado a la estufa a 105- 110 grados ,durante 40 a 45 minutos.

Conviene no pasar de los 115 grados porque a mayor temperatura el precipitado de Acetate triple comienza a descomponerse.

El peso obtenido multiplicado por 0,015 da la cantidad de Sodio hallada.

NOTA.-Conviene trabajar siempre con pequeño volumen, y en caso necesario reducirlo per evaporación.

La técnica anterior ha sido seguida escrupulosamente, aunque algunos de sus detalles no son indispensables .

SENSIBILIDAD DEL REACTIVO DE KAHANE

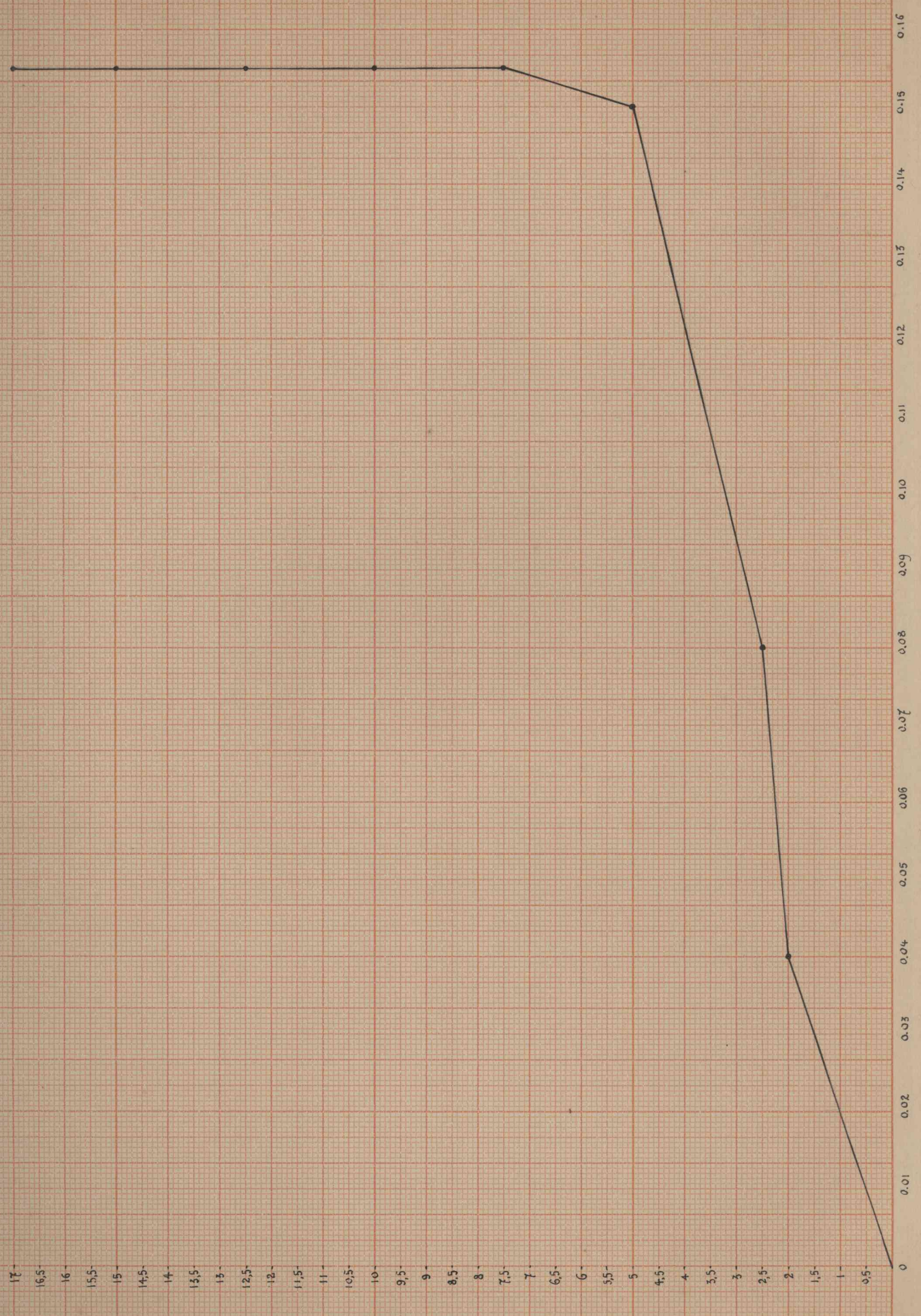
Fórmula modificada

| Reactivo cc. | Ppdo grs. | Na teórico grs. | Na hallado grs. | error grs. |
|-----------------|--------------|--------------------|--------------------|---------------|
| 2 | 0.0626 | 0.0023 | 0.0009 | - 0.0014 |
| 2,5 | 0.0871 | 0.0023 | 0.0013 | -0.0010 |
| 5 | 0.1500 | 0.0023 | 0.0022 | - 0.0001 |
| 7,5 | 0.1550 | 0.0023 | 0.0023 | 0.0000 |
| 10 | 0.1552 | 0.0023 | 0.0023 | 0.0000 |
| 12,5 | 0.1557 | 0.0023 | 0.0023 | 0.0000 |
| 15 | 0.1558 | 0.0023 | 0.0023 | 0.0000 |
| 17 | 0.1557 | 0.0023 | 0.0023 | 0.0000 |

GRAFICO

DEMOSTRANDO LA SENSIBILIDAD

DEL REACTIVO



SENSIBILIDAD DEL REACTIVO EN FUNCION DEL TIEMPO

DE REPOSO DEL PRECIPITADO

Fórmula de Kahane modificada

| Reposo horas | Ppdo grs. | Na teórico grs. | Na hallado grs. | error |
|-----------------|--------------|--------------------|--------------------|-------|
| - | 0.1550 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 0.15 | 0.1552 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 0.30 | 0.1548 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 0.45 | 0.1554 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 1 | 0.1550 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 2 | 0.1552 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 3 | 0.1542 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 4 | 0.1545 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 8 | 0.1542 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 12 | 0.1555 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 24 | 0.1550 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 48 | 0.1552 | 0.0023 | 0.0023 | - |

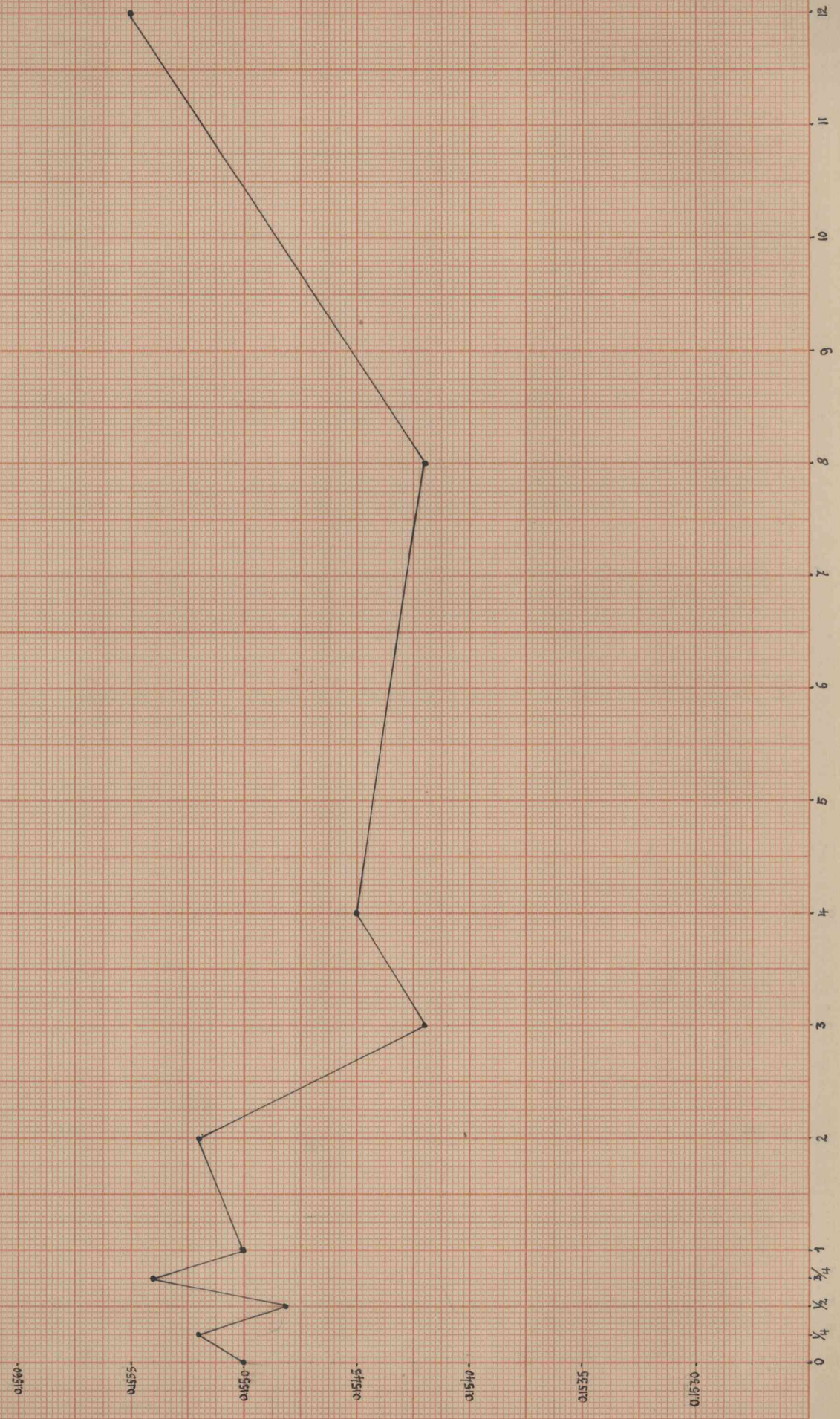
GRAFICO

DE LA VARIANTES

EN FUNCION DEL TIEMPO

DE REPOSO

DEL PRECIPITADO



CUADRO N^o

REACTIVO DE KAHANE (modificado); VARIACIONES SEGUN EL TIEMPO DE
AGITACION, CON SOL. N/10 de ClNa

| Agitado minutos | Ppdo. grs. | Na teórico | Na hallado | error |
|--------------------|---------------|------------|------------|-------|
| - | 0.1539 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 1 | 0.1535 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 5 | 0.1532 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 7 | 0.1537 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 10 | 0.1532 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 10 | 0.1539 | 0.0023 | 0.0023 | - |

APLICACION DEL METODO A SOLUCIONES DE DISTINTOS COMPUESTOS

El objeto de esta serie de ensayos es observar la influencia que puede ejercer el anión en el compuesto sódico y determinar cual de estos compuestos es el que presenta mayores garantías en la aplicación del método.

Al efecto lo hemos aplicado a soluciones de ClNa N/10 ; de NO₃Na al 10/oo ; de SO₄Na₂ al 2/oo ; de BrNa al 10/oo ; y de INa al 10/oo. De acuerdo con los resultados obtenidos y que se consignan en los cuadros correspondientes, podemos decir lo siguiente: Con solución de ClNa N/10, los resultados son muy buenos, y se puede afirmar según ellos que ésta es la mejor combinación para aplicar el método de Blanchetière. (Con este mismo compuesto trabajó su autor). CUADRO Nº VIII

Y si bien no podemos afirmar esto con la misma amplitud para el NO₃Na, sin embargo debemos hacer notar que esta es la combinación que le sigue en sensibilidad. CUADRO Nº XII

Las soluciones de BrNa y de INa al 10/oo también dieron errores, CUADROS Nº IX y Nº X; los obtenidos con el compuesto bromado fueron errores por defecto y con este sólo tuvimos dato bueno cuando trabajamos con pequeña cantidad de solución, o sea en aquel ensayo que tenía solamente 0.0022 de Na presente, los demás dan errores notables.

El INa dió en general resultados aceptables y los errores acusados le fueron todos por exceso, contrariamente a lo que sucede con la solución de bromuro de Sodio.

————— C U A D R O N^o VIII —————

APLICACION DEL REACTIVO DE KAHANE (modificado) a SOL. N/10 de ClNa

| ClNa cc. | Ppdo.grs. | Na teórico | Na hallado | error |
|----------|-----------|------------|------------|--------|
| 1 | 0.1676 | 0.0023 | 0.0025 | 0.0002 |
| 2 | 0.3132 | 0.0046 | 0.0046 | - |
| 2 | 0.3172 | 0.0046 | 0.0046 | - |
| 2 | 0.3168 | 0.0056 | 0.0046 | - |
| 3 | 0.4620 | 0.0069 | 0.0069 | - |
| 5 | 0.7576 | 0.0115 | 0.0113 | 0.0002 |
| 5 | 0.7580 | 0.0115 | 0.0113 | 0.0002 |
| 5 | 0.7720 | 0.0115 | 0.0115 | - |
| 5 | 0.7729 | 0.0115 | 0.0115 | - |

————— C U A D R O N^o 1 X —————

APLICACION DEL REACTIVO DE KAHANE (modificado) a SOL. al 10/oo de INa

| INa cc. | Ppdo.grs. | Na teórico | Na hallado | error |
|---------|-----------|------------|------------|--------|
| 1 | 0.1623 | 0.0023 | 0.0024 | 0.0001 |
| 1 | 0.1609 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 2 | 0.3254 | 0.0046 | 0.0048 | 0.0002 |
| 2 | 0.3152 | 0.0046 | 0.0046 | - |
| 5 | 0.7730 | 0.0115 | 0.0115 | - |
| 5 | 0.7728 | 0.0115 | 0.0115 | - |
| 5 | 0.7801 | 0.0115 | 0.0116 | 0.0001 |

C U A D R O N^o XAPLICACION DEL REACTIVO DE KAHANE (modificado) a SOL. al 10/oo de BrNa

| BrNa cc. | Ppdo.grs. | Na teórico | Na hallado | error |
|----------|-----------|------------|------------|--------|
| 1 | 0.1352 | 0.0022 | 0.0021 | 0.0001 |
| 2 | 0.2660 | 0.0044 | 0.0039 | 0.0005 |
| 3 | 0.4050 | 0.0066 | 0.0061 | 0.0005 |
| 4 | 0.5408 | 0.0088 | 0.0081 | 0.0007 |
| 5 | 0.5916 | 0.0110 | 0.0098 | 0.0022 |

————— C U A D R O N º XI —————

APLICACION DEL REACTIVO DE KAHANE (modificado) a sol. de SO_4Na_2 al 2/oo

| SO_4Na_2 cc. | Ppdo.grs. | Na teórico | Na hallado | error |
|------------------------------|-----------|------------|------------|--------|
| 1 | 0.0352 | 0.0006 | 0.0005 | 0.0001 |
| 1 | 0.0359 | 0.0006 | 0.0005 | 0.0001 |
| 2 | 0.0678 | 0.0012 | 0.0010 | 0.0002 |
| 2 | 0.0679 | 0.0012 | 0.0010 | 0.0002 |
| 5 | 0.1160 | 0.0030 | 0.0020 | 0.0010 |
| 5 | 0.1289 | 0.0030 | 0.0020 | 0.0010 |

————— C U A D R O N^o X I I —————

————— APLICACION DEL REACTIVO DE KAHANE (modif.) a sol. de NO₃Na al 10/oo —————

| NO ₃ Na cc. | Ppdo.grs. | Na teórico | Na hallado | error |
|------------------------|-----------|------------|------------|--------|
| 1 | 0.1889 | 0.0027 | 0.0028 | 0.0001 |
| 1 | 0.1881 | 0.0027 | 0.0028 | 0.0001 |
| 1 | 0.1872 | 0.0027 | 0.0028 | 0.0001 |
| 1 | 0.1872 | 0.0027 | 0.0028 | 0.0001 |
| 2 | 0.3684 | 0.0054 | 0.0055 | 0.0001 |
| 2 | 0.3618 | 0.0054 | 0.0054 | - |
| 2 | 0.3615 | 0.0054 | 0.0054 | - |

DETERMINACION DE SODIO EN PRESENCIA DE POTASIO

El problema más interesante que se nos presenta para resolver en nuestro trabajo es la determinación del Sodio en presencia de Potasio aplicando el método de Blanchetière.

Al efecto hemos hecho ensayos sobre mezclas de solución N/10 de los cloruros de ambos compuestos. Una serie de ensayos con cantidades constantes de Sodio y variables de Potasio, nos demostraron que el método puede aplicarse con resultados satisfactorios pero dentro de ciertos límites.

Cuando la cantidad de Potasio presente es muy superior a la de Sodio se observan errores, que comienzan cuando el Potasio guarda con respecto al Sodio una relación 10 veces mayor, sin embargo aún en este caso hemos conseguido datos aceptables por su cercanía al dato teórico.

Al llegar a este límite observamos que la precipitación tarda en efectuarse.

Se nos ocurrió que fuese debido a que como estábamos trabajando con solución N/10, el reactivo se diluye mucho con los cc. de solución que es necesario tomar para tener la cantidad de Potasio deseada, entonces concentrando la solución por evaporación a pequeño volumen conseguimos salvar el error y pasar el límite, llegando a determinar 0.0023 de Na en presencia de 0.0312 de Potasio.

Pasado este límite los errores se suceden por defecto y por exceso, siendo más frecuentes estos últimos como lo demuestran los resultados variables obtenidos.

———— C U A D R O N º XIII ————

APLICACION DEL METODO A LA DETERMINACION DE Na EN PRESENCIA DE K

| Ppdo.grs. | K presente | Na teórico | Na hallado | error | |
|-----------|------------|------------|------------|--------|-----------|
| 0.0813 | 0.0019 | 0.0012 | 0.0012 | - | |
| 0.1552 | 0.0019 | 0.0023 | 0.0023 | - | |
| 0.1616 | 0.0039 | 0.0023 | 0.0024 | 0.0001 | |
| 0.1560 | 0.0039 | 0.0023 | 0.0023 | - | |
| 0.1550 | 0.0078 | 0.0023 | 0.0023 | - | |
| 0.1509 | 0.0097 | 0.0023 | 0.0022 | 0.0001 | |
| 0.1469 | 0.0117 | 0.0023 | 0.0022 | 0.0001 | |
| 0.1472 | 0.0156 | 0.0023 | 0.0022 | 0.0001 | |
| 0.1553 | 0.0195 | 0.0023 | 0.0023 | - | |
| 0.1552 | 0.0234 | 0.0023 | 0.0023 | - | |
| 0.2263 | 0.0039 | 0.0034 | 0.0034 | - | |
| 0.2270 | 0.0039 | 0.0034 | 0.0034 | - | |
| 0.3046 | 0.0078 | 0.0046 | 0.0046 | - | |
| 0.1467 | 0.0234 | 0.0023 | 0.0022 | 0.0001 | tardó |
| 0.1235 | 0.0273 | 0.0023 | 0.0018 | 0.0005 | sin evap. |
| 0.1572 | 0.0312 | 0.0023 | 0.0023 | - | evap. |
| 0.3111 | 0.0058 | 0.0046 | 0.0046 | - | |
| 0.1115 | 0.0351 | 0.0023 | 0.0016 | 0.0007 | tardó |
| 0.1867 | 0.0390 | 0.0023 | 0.0028 | 0.0005 | evap. |
| 0.1607 | 0.0429 | 0.0023 | 0.0024 | 0.0001 | evap. |

APLICACION DEL METODO A LA DETERMINACION DE SODIO EN PRE -

SENCIA DE OTROS CATIONES



Aunque la importancia de estas determinaciones es sólo relativa si exceptuamos las que se refieren al Potasio (del cual trataremos en un párrafo aparte), y la del Amonio, puesto que todos los demás cationes quedan de hecho separados en la marcha general, hacemos sin embargo a continuación, un breve comentario de los resultados obtenidos al ensayar la valoración directa del Sodio en presencia de Amonio, Calcio, Magnesio, Hierro.

Amonio.- Los datos obtenidos demuestran que las sales de Amonio sólo molestan cuando se hallan en relación triple o mayor a la de Sodio, y aún así el error es poco apreciable. Cuadro N° XIV

Calcio.- Las sales de Calcio no representan inconveniente ni aún cuando se hallen en exceso notable respecto al Sodio. Cuadro N° XV

Magnesio.- El Magnesio tiene influencia desde que se halla en relación doble del Sodio, en el sentido de que se obtienen errores en menos. Cuadro N° XVI

Hierro.- El hierro no ejerce influencia, pero sólo podemos afirmarle pa-

ra relación doble respecto al Sodio,pués hasta este límite hemos trabajado; al llegar a él tuvimos error por defecto. Cuadro N° XVII

Nota.- La precipitación en todos los casos se hizo en las mismas condiciones y según el método operatorio general adoptado en nuestras experiencias.

CUADRO N^o XIV

APLICACION DEL METODO A LA DETERMINACION DE SODIO EN PRESENCIA
DE AMONIO

| Ppdo.grs. | NH ₄ presente | Na teórico | Na hallado | error |
|-----------|--------------------------|------------|------------|--------|
| 0.1545 | 0.0003 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 0.1552 | 0.0006 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 0.1570 | 0.0015 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 0.1530 | 0.0015 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 0.1568 | 0.0030 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 0.1535 | 0.0060 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 0.1514 | 0.0060 | 0.0023 | 0.0022 | 0.0001 |
| 0.1488 | 0.0090 | 0.0023 | 0.0022 | 0.0001 |

C U A D R O N º X V

APLICACION DEL METODO A LA DETERMINACION DE SODIO EN PRESENCIA
DE CALCIO

| Ppdo.grs. | Ca presente | Na teórico | Na hallado | error |
|-----------|-------------|------------|------------|--------|
| 0.1530 | 0.0017 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 0.1525 | 0.0035 | 0.0023 | 0.0022 | 0.0001 |
| 0.1532 | 0.0035 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 0.1554 | 0.0052 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 0.1615 | 0.0052 | 0.0023 | 0.0024 | 0.0001 |
| 0.1534 | 0.0070 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 0.1625 | 0.0070 | 0.0023 | 0.0023 | - |

CUADRO Nº XVI

APLICACION DEL METODO A LA DETERMINACION DE SODIO EN PRESENCIA
DE MAGNESIO

| <u>Pdp.grs.</u> | <u>Mg presente</u> | <u>Na teórico</u> | <u>Na hallado</u> | <u>error</u> |
|-----------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------|
| 0.1593 | 0.0010 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 0.1553 | 0.0020 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 0.1500 | 0.0030 | 0.0023 | 0.0022 | 0.0001 |
| 0.1508 | 0.0040 | 0.0023 | 0.0022 | 0.0001 |

C U A D R O N º XVII

APLICACION DEL METODO A LA DETERMINACION DE SODIO EN PRESENCIA
DE HIERRO

| Ppdo.grs. | Fe presente | Na teórico | Na hallado | error |
|-----------|-------------|------------|------------|--------|
| 0.1580 | 0.0011 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 0.1615 | 0.0022 | 0.0023 | 0.0024 | 0.0001 |
| 0.1544 | 0.0011 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 0.1545 | 0.0022 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 0.1550 | 0.0033 | 0.0023 | 0.0023 | - |
| 0.1460 | 0.0044 | 0.0023 | 0.0022 | 0.0001 |

APLICACION DEL METODO A LA VALORACION DEL SODIO EN COM-

PUESTOS USADOS COMO MEDICAMENTOS

Hemos considerado de gran importancia práctica la aplicación del método de Blanchetière a la valoración del Sodio en compuestos sódicos empleados como medicamentos, entre ellos a los boratos, salicilatos etc, en los cuales hasta ahora se hacía por medios indirectos determinándolo al estado de sulfato o de cloruro.

Al efecto hicimos ensayos, cuyos resultados se dan a continuación sobre varios medicamentos de distintas marcas comerciales y los resultados obtenidos son enteramente satisfactorios.

Con esto se ha podido comprobar la utilidad del método en el análisis de los medicamentos nombrados, utilidad más valiosa aún en el caso de los boratos, pues son conocidas las dificultades que presentan las combinaciones del ión bórico al someterlas al análisis químico.

Nos complace hacer constar aquí que el método estudiado, ha sido adoptado, a raíz de nuestro trabajo, en la Oficina Química de la Provincia de Buenos Aires, Sección Medicamentos, que dirige la distinguida profesional, que también actúa en esta Facultad, Dra. Leonor Sarlo Villegas de Bollini.

A pesar de que las sofisticaciones no son muy frecuentes en estas sustancias sin embargo el análisis de las mismas es necesario

y de uso corriente, y la aplicación del método de Blanchetière para valorar al Sodio que evita las largas manipulaciones requeridas por los otros métodos es indiscutiblemente de gran valor.

Las determinaciones fueron hechas con solución de Benzoato de Sodio Merck al 10/00 (CUADRO XVIII), en el que hallamos un dato un poco mayor que el teórico; con solución de Benzoato de Sodio EYCK, al 10/00, (CUADRO XIX) en este caso los resultados son los teóricos, excepto en un sólo ensayo en el que tuvimos pequeño error en más.

Con Salicilato de Sodio Schering y Salicilato de Sodio Bayer, los resultados también son los teóricos. (CUADROS Nº XX y XXI)

Otro tanto se puede decir de los obtenidos con solución de Borato de Sodio al 10/00. (CUADRO Nº XXII).

C U A D R O N^o XVIII

DETERMINACION DEL SODIO EN SOLUCION DE BENZOATO DE SODIO AL 10%

BENZOATO MERCK' .

REACTIVO KAHANE (modificado)

| Benzoato cc. | Ppdo.grs. | Na teórico | Na hallado | error |
|--------------|-----------|------------|------------|--------|
| 1 | 0.1032 | 0.0014 | 0.0015 | 0.0001 |
| 1 | 0.1036 | 0.0014 | 0.0015 | 0.0001 |
| 1 | 0.1030 | 0.0014 | 0.0015 | 0.0001 |
| 1 | 0.1040 | 0.0014 | 0.0015 | 0.0001 |
| 1 | 0.1046 | 0.0014 | 0.0015 | 0.0001 |
| 1 | 0.1044 | 0.0014 | 0.0015 | 0.0001 |
| 1 | 0.1041 | 0.0014 | 0.0015 | 0.0001 |
| 2 | 0.2122 | 0.0028 | 0.0031 | 0.0003 |
| 2 | 0.2041 | 0.0028 | 0.0030 | 0.0002 |
| 2 | 0.2076 | 0.0028 | 0.0030 | 0.0002 |
| 3 | 0.3133 | 0.0042 | 0.0045 | 0.0003 |

C U A D R O N^o XIX

APLICACION DEL METODO A LA DETERMINACION DE SODIO EN SOLUCION

DE BENZOATO AL 10/100. BENZOATO BYCK . REACTIVO KAHANE (modif)

| Benzoato cc. | Fpdo.grs. | Na teórico | Na hallado | error |
|--------------|-----------|------------|------------|--------|
| 1 | 0.0957 | 0.0014 | 0.0014 | - |
| 1 | 0.0954 | 0.0014 | 0.0014 | - |
| 1 | 0.0960 | 0.0014 | 0.0014 | - |
| 2 | 0.1904 | 0.0028 | 0.0028 | - |
| 2 | 0.1909 | 0.0028 | 0.0028 | - |
| 3 | 0.2893 | 0.0042 | 0.0043 | 0.0001 |
| 3 | 0.2815 | 0.0042 | 0.0042 | - |

C U A D R O N° XX

DETERMINACION DE SODIO EN SALICILATO SCHERING . SOLUCION AL 10/100

| Salicilato cc. | Ppdo.grs. | Na teórico | Na hallado | error |
|----------------|-----------|------------|------------|--------|
| 1 | 0.0951 | 0.0014 | 0.0014 | - |
| 1 | 0.0936 | 0.0014 | 0.0014 | - |
| 2 | 0.1907 | 0.0028 | 0.0028 | - |
| 2 | 0.1906 | 0.0028 | 0.0028 | - |
| 2 | 0.1910 | 0.0028 | 0.0028 | - |
| 3 | 0.2880 | 0.0042 | 0.0043 | 0.0001 |
| 3 | 0.2818 | 0.0042 | 0.0042 | - |

C U A D R O Nº XXI

DETERMINACION DE SODIO EN SALICILATO BAYER . SOLUCION AL 10/oo

| | Salicilato cc. | Ppdo.grs. | Na teórico | Na hallado | error |
|---|----------------|-----------|------------|------------|--------|
| 1 | 0.0960 | | 0.0014 | 0.0014 | - |
| 1 | 0.0959 | | 0.0014 | 0.0014 | - |
| 1 | 0.0957 | | 0.0014 | 0.0014 | - |
| 2 | 0.1910 | | 0.0028 | 0.0028 | - |
| 2 | 0.1900 | | 0.0028 | 0.0028 | - |
| 3 | 0.2875 | | 0.0042 | 0.0043 | 0.0001 |

————— C U A D R O N^o XXII —————

DETERMINACION DE SODIO EN BORATO. SOLUCION AL 10/100 .

| Borato cc. | Ppdo.grs. | Na teórico | Na hallado | error |
|------------|-----------|------------|------------|--------|
| 1 | 0.0879 | 0.0012 | 0.0013 | 0.0001 |
| 1 | 0.0815 | 0.0012 | 0.0012 | - |
| 1,5 | 0.1205 | 0.0018 | 0.0018 | - |
| 2 | 0.1611 | 0.0024 | 0.0024 | - |
| 3 | 0.2464 | 0.0036 | 0.0037 | 0.0001 |
| 4 | 0.3260 | 0.0048 | 0.0048 | - |
| 5 | 0.4028 | 0.0060 | 0.0060 | - |

EL METODO DE BLANCHETIERE Y SUS MODIFICACIONES

El método de Blanchetière despertó interés y fué muy pronto objeto de estudios por parte de otros investigadores.

En el año 1924, Kling y Lassieur (2) hacen ensayos con este método y modifican la fórmula del reactivo. Sustituyen en la solución B de la fórmula dada por Blanchetière, el Acetato de Magnesio por Carbonato de Magnesio y aumentan por consiguiente la cantidad de ácido acético; pero no dan detalles sobre la técnica por ellos seguida.

Hacen esta sustitución debido a que el Acetato de Magnesio es una sal muy difícil de hallar en el comercio, inconveniente con el cual también chocamos en el curso de nuestro trabajo.

Recurrimos entonces a su preparación en el laboratorio, pudiendo comprobar con tal motivo la dificultad de preparar un buen Acetato de Magnesio siguiendo la técnica indicada por algunos autores que lo hacen a partir del Carbonato. La dificultad reside en que siendo el Carbonato de Magnesio una sal que se presenta bajo el aspecto de un polvo sumamente liviano, ocupando por tanto gran volumen, es imposible hacerlo reaccionar con la cantidad de ácido acético puro exigido por la reacción teórica, que no alcanza siquiera a cubrir la masa voluminosa del Carbonato.

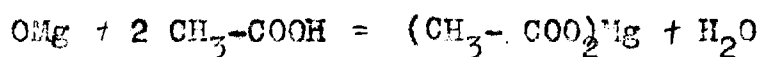
Si agregamos mayor cantidad de ácido acético queda mucha acidez libre.

Se nos ocurrió entonces diluir el ácido acético en agua destilada, pero es precisamente tal cosa lo que hay que evitar, como comprobamos en la práctica, debido a que precipitando el Acetato de Magnesio bajo la forma

de una masa amorfa de aspecto gelatinoso, entorpece la eliminación del ex-
ceso de agua haciendo larguísima la operación.

Al chocar con este escollo buscamos el medio de evitarlo, pre-
parando el Acetato de Magnesio en forma distinta a la aconsejada por los
autores consultados. (28) .(31).

Al efecto ensayamos la obtención del Acetato ,utilizando no
ya el Carbonato sino el Oxido de Magnesio, que también es una sal pul-
verulenta, pero pesada y que reacciona fácilmente con la cantidad de áci-
do acético requerido por la reacción



La preparación se hace así en buenas condiciones y el méto-
do operatorio seguido es el siguiente:

PREPARACION DEL ACETATO DE MAGNESIO ——— Se coloca en una cápsula
de porcelana el ácido acético puro y se va agregando paulatinamente el
Oxido de Magnesio agitando siempre para evitar la formación de grumos
que son muy difíciles de disolver. (Es notable la cantidad de calor que
se desprende en la reacción).

Una vez terminada la operación precedente, que se hace a ba-
ño maría, cuando la masa presenta un aspecto homogéneo, se calienta a la
estufa para eliminar el agua, deja enfriar , pulveriza y conserva en un
frasco bien tapado, pues el Acetato de Magnesio siendo una sal muy hi-
groscópica absorbe agua fácilmente .

Este método de preparación del Acetato de Magnesio hace que
se le pueda obtener con toda facilidad, lo que es muy ventajoso.

Debemos hacer constar que los ensayos hechos con el objeto de obtenerlo cristalizado nos resultaron infructuosos.

Según Muspratt(28) su forma de cristalización es la de cristales monoclínicos con 4 moléculas de agua de cristalización .

Otras referencias halladas (31), nos dicen que sólo es posible obtenerlo cristalizado después de largos meses en desecador sulfúrico.

Aunque el autor no exige sino Acetato de magnesio seco, queríamos preparar el reactivo con las mayores garantías de pureza lo que hubiéramos conseguido en esa forma ,pero hubimos de abandonar tal propósito por las dificultades apuntadas.

Como dijimos más arriba Kling y Lassieur, modifican la fórmula y dan los resultados obtenidos cuyos errores son, como veremos, la mayor parte de las veces en más.

Fórmula del reactivo según Kling y Lassieur:

SOLUCION A .-

| | | |
|--------------------------|------|--------|
| Acetato de Uranilo | 100 | gramos |
| Acido acético | 60 | " |
| Agua destilada c.s. | 1000 | " |

SOLUCION B m.-

| | | |
|---------------------------|------|--------|
| Carbonato de Magnesio ... | 100 | gramos |
| Acido Acético | 200 | " |
| Agua destilada c.s. | 1000 | " |

Las dos soluciones se mezclan a partes iguales

Kling y Lassieur utilizan para filtrar no el crisol de Goech sino el "cone d'alundum", de empleo muy cómodo, dicen, y preferibles al Goech.

Lavan el precipitado tres veces con el reactivo y después con alcohol de 95°, y secan a 110 grados.

Los resultados por Kling y Lassieur en sus ensayos son:

| <u>Ppdo.pesado</u> | <u>Na hallado</u> | <u>Na teórico</u> |
|--------------------|-------------------|-------------------|
| 0.7185 | 0.0118 | 0.0115 |
| 0.7060 | 0.0116 | 0.0115 |
| 1.3680 | 0.0226 | 0.023 |
| 0.675 | 0.0112 | 0.0115 |
| 0.297 | 0.0049 | 0.0046 |

En el año 1928 apareció en "The Journal of the American Chemical Society vol.L p.1695, una publicación de H.H.Barber and I.M.Kolthoff(3) en la que presentan un método de determinación del Sodio al estado de Acetato triple. Preparan un reactivo en el que sustituyen el Acetato de Magnesio por Acetato de Zinc, con lo que tendremos al Sodio bajo la forma de un compuesto de Uranilo, de Zinc y de Sodio. La fórmula del reactivo según estos autores es la siguiente:

SOLUCION A.-

Acetato de Uranilo10 gramos
 Acido acético al.30%..... 6 "
 Agua destilada65

SOLUCION B.-

Acetato de Zinc30 gramos
 Acido acético al 30 % 6 "
 Agua destilada65

Se disuelven las sales en caliente, se mezclan las soluciones y si pre-

precipita se filtra; esta modificación comprueba la posibilidad ya mencionada por Blanchetière de sustituir el Magnesio por otros metales de la misma serie.

Hemos trabajado empleando este reactivo pero modificando la técnica operatoria dada por estos autores.

Ellos precipitan, dejan en reposo media hora, luego filtran al vacío y lavan 5 a 10 veces con 2cc. de reactivo cada vez, y finalmente hacen un lavado con éter. El precipitado se seca y pesa.

Barber y Kolthoff dan como fórmula de constitución del Acetato triple la siguiente



El peso del precipitado obtenido multiplicado por 0.01495 da la cantidad de Sodio hallada.

Suprimimos los lavados con el reactivo y solo hicimos los lavados con el líquido filtrado, con el objeto de arrastrar el precipitado que se adhiere notablemente a las paredes del vaso.

Observamos que mientras el Acetato triple con Zinc posee en grado alto esta propiedad de adherirse, no la tiene sino en grado débil el Acetato triple con Magnesio, y mucho menos cuando se precipita en solución hidroalcohólica, (fórmula de Kahane), debido a que el alcohol disminuye la tensión superficial del líquido.

Lavamos el precipitado 3 veces con alcohol de 95° y una vez con éter, obteniendo en esta forma resultados satisfactorios según consta en los cuadros N^{os} III y IV.

Comparando esta fórmula con la original de Blanchetière(1) observamos que Barber la prepara más concentrada, ^{lo que es más conveniente} como se ha podido comprobar en el curso del trabajo y le dejaremos sentado más adelante al hablar de la modificación de Kahane.

Earle R. Caley, en Julio de 1929, hizo una publicación en "The Journal of the American Chemical Society"(4) de un trabajo sobre el tema que nos ocupa, pero este autor se orienta solamente hacia las posibilidades cualitativas del reactivo en la investigación del Sodio como Acetate triple. Caley utiliza acetate de Cobalto y hace la aclaración de que el reactivo no sirve para la determinación cuantitativa.

El mismo autor juntamente con Foulk C.W. (5) aplican el método de precipitación como acetate triple de Uranilo, de Magnesio y de Sodio, y asignan al precipitado una fórmula con 6 y media moléculas de agua, que es la siguiente:



Preparan el reactivo así:

SOLUCION A .-

Acetate de Uranilo cristalizado....85 gramos
 Acide acético60 "
 Agua destilada hasta1000

SOLUCION B.-

Acetate de Magnesio 500 gramos
 Acide Acético 60 "
 Agua destilada hasta1000

Cada solución es calentada por separado alrededor de los 70° , hasta disolución de las sales, luego se mezclan y dejan enfriar a 20° .

El recipiente que contiene el reactivo se coloca en agua a 20 grados y deja a esta temperatura 1 o 2 horas, hasta que el exceso de sal precipite. Filtra, y se mantiene al abrigo de la luz directa del sol.

Llama inmediatamente la atención la concentración en sales de magnesio de la fórmula B.

A la solución neutra conteniendo el Sodio preferentemente al estado de cloruro, agregan el volumen de reactivo correspondiente al Sodio y las dos soluciones se mezclan y sumergen parcialmente el vaso en un baño a 20° , agitando vigorosamente durante 30-45 minutos; filtran por crisol de Gooch y lavan con alcohol de 95° , secan a $105 - 110^{\circ}$, durante 30 minutos y pesan. Utilizan una cantidad de reactivo igual a 10 veces el número de mgrs. presente. Caley y Foulk dicen que durante la filtración el precipitado debe ser agitado vigorosamente porque se adhiere con gran facilidad a las paredes del vaso. Hacen una corrección, sumando 1mgr. al precipitado por cada 5cc. de alcohol usados en el lavado y añaden que esta corrección puede eliminarse lavando con alcohol saturado con triple acetate. Dan una gran importancia a la temperatura a que se hace la precipitación, asegurando que arriba de 20° el Sodio no es completamente precipitado y aconsejan, por consiguiente, controlar la temperatura.

A estos autores se debe la tentativa de aplicar la reacción a la determinación colorimétrica del Sodio.

Caley y Foulk estudiaron también el número de moléculas de agua que contiene el precipitado, para ello, valieron el Uranile precipitándolo como

Uranato de Amonio, disolviendo y reprecipitando, calcinan y pesan como U_3O_8 . El Magnesio lo determinan evaporando el filtrado de la precipitación del Urano y precipitando con exceso de SO_4H_2 , y calcinando la mezcla de sulfatos de Magnesio y de Sodio.

El Magnesio se determina como fosfato y se calcula como sulfato. Por diferencia obtienen el de Sodio.

Determinan el radical acetate por destilación con ácido fosfórico, titulando el ácido acético en el destilado libre de $OHNa$; finalmente el agua la obtienen por diferencia. De acuerdo con los resultados asignan al acetate triple 6,5 moléculas de agua.

Estos autores dan una gran importancia a los efectos de la agitación en la precipitación completa del Sodio, atribuyendo los resultados bajos obtenidos por otros investigadores, al descuido, de este detalle. Aconsejan 30 minutos de agitación rápida.

Caley y Foulk dan un método colorimétrico, comparando la coloración obtenida disolviendo el precipitado, previamente lavado con alcohol, en agua caliente, con soluciones standards de Sodio. 5 mgrs. es la cantidad mayor de Sodio que puede determinarse por el método colorimétrico porque la cantidad de Uranilo asociada con más cantidad de Sodio da un color amarillo demasiado fuerte para una buena comparación colorimétrica. La solución problema y la standard deben estar a la misma temperatura, lo que es de gran importancia puesto que influye mucho en la profundidad del color. Los mejores resultados se obtienen cuando dan color paja profundo al observarlo al colorímetro, y cuando el color de la standard es aproximadamente igual a la examinada.

La solución standard se prepara precipitando el Sodio de porciones medidas de soluciones tituladas de ClNa . Una concentración conveniente es la de 2,542 grs. de Sodio (cloruro), por litro. lcc. de esta solución contiene 1 mgr. de Sodio.

Los resultados que obtienen Caley y Foulk, aplicando el método colorimétrico para pequeñas cantidades de Sodio son satisfactorios.

Empeñados estábamos en la realización de esta contribución al estudio del método de Blanchetière, cuando apareció en "Bulletin de la Société Chimique de France" avril 1930, una publicación de M. Ernest Kahane: "Le dosage du Sodium par la méthode à l'Uranyle", lo que vino a reafirmarnos en el propósito de abordar el tema pues nos demostraba el interés despertado por la determinación del Sodio como sal triple, aplicando el método de Blanchetière.

Kahane concluye que el acetato triple de Uranilo, de Magnesio y de Sodio precipitado según el método y reactivo de Blanchetière tiene 6 moléculas de agua, es decir, es hexahidratado y conserva aún después de ser secada al vacío dicha agua de cristalización, contrariamente a lo afirmado por su autor de que en esa forma la perdía, lo mismo que secándolo a la estufa a 105° .

Así se explican los errores obtenidos usando el factor indicado por Blanchetière, que son debidos como lo asevera Kahane a que el coeficiente analítico era incorrecto.

Kahane prepara un reactivo hidroalcohólico con el cual hemos trabajado ultimamente con resultados muy satisfactorios; después de modificar un poco la fórmula, lo adoptamos en nuestro trabajo.

El alcohol, dice Kahane, disminuye la solubilidad del acetato triple, acelera la precipitación y permite decantar mejor porque disminuye la tensión superficial. Cualidades que realmente hemos comprobado.

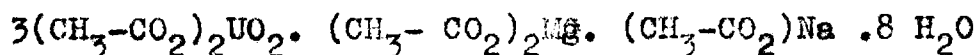
La fórmula del reactivo de Kahane es la siguiente:

| | | |
|--------------------------------------|------|--------|
| Acetato de Uranilo cristalizado..... | 32 | gramos |
| Acetato de Magnesio | 100 | " |
| Acido acético | 20 | " |
| Alcohol de 90° | 500 | cc |
| Agua destilada c.s. | 1000 | cc. |

Se prepara calentando a baño maría los acetatos de Magnesio y de Uranilo con el ácido acético, el alcohol y unos 300 de agua. La disolución es completa y rápida; deja enfriar y completa a 1000 cc.

Hay que mantenerlo al abrigo de la luz para evitar la reducción del ión uranilo, en ión uranoso; éste es verde, aquél es amarillo.

Kahane precipita guardando la relación de 2,5 cc. de reactivo por cada milígramo de Sodio a precipitar. No da ninguna importancia a la agitación limitándose a decir: "Es mejor agitar un rato mientras la precipitación se produce". Filtra por crisol de Cooch con una rodaja de papel de filtro doble, con lo que excluye el amianto. Seca a la estufa a 110° y pesa. Atribuye al precipitado obtenido con su reactivo hidroalcohólico, la fórmula siguiente:



"El acetato triple sería precipitado en solución hidroalcohólica bajo la forma de un hidrato nuevo distinto al hexahidratado precipitado en solu-

ción acuosa, como lo hace Blanchetière.

Una somera comparación entre la fórmula original de Blanchetière, la de Caley y Foulk y la actual de Kahane hace resaltar la diferencia en concentración de sales de Magnesio, y de Uranilo; por eso y sin pretender hacer una modificación al excelente reactivo de Kahane, hemos ensayado prepararlo un poco más concentrado, y los resultados con él obtenidos demuestran la oportunidad de tal concentración.

Al efecto preparamos un reactivo según la fórmula siguiente:

| | |
|------------------------------|-----------|
| Acetato de Uranilo..... | 35 gramos |
| Acetato de Magnesio..... | 150 " |
| Acido Acético | 50 cc. |
| Alcohol de 90°..... | 500 cc. |
| Agua destilada c.s. para ... | 1000 cc. |

La preparación del reactivo la hicimos en la misma forma que lo hace Kahane y que ya se ha descrito.

Dosaje Volumétrico.-Se ha tratado también de aprovechar la reacción al Uranilo para un dosaje volumétrico.

Se hace por oxidimetría reduciendo el Urano hexavalente a trivalente y reoxidando después con solución valorada de MnO_4K .

Los reductores propuestos son varios; Zinc en medio sulfúrico; Zinc amalgamado; Aluminio; amalgama de Bismuto etc.

Kahane aconseja efectuar la reducción en la siguiente forma: Se disuelve el precipitado en agua destilada, agrega, luego un quinto de

su volumen de ácido sulfúrico y unos copos de Aluminio, lleva a ebullición; la reducción se lleva hasta color verdoso de las sales uranosas, y se titula con solución de MnO_4K , N/10.

Vemos que la sal de Streng ha sido aprovechada en todas las fases del análisis puesto que se aplicó al dosaje gravimétrico directo; al dosaje volumétrico y al colorimétrico.

En cuanto a este último método de análisis además de la ya mencionada tentativa de Caley y Foulk debemos agregar la de Barrenscheen, Messiner y Poulsson que utilizan ferrocianuro de Potasio y comparan el color pardo así obtenido con el de una solución tipo.

E.R.Caley (57) da un método colorimétrico comparando la coloración con la de una solución de fosfato, y emplea también el ferrocianuro.

EL METODO DE BLANCHETIERE APLICADO A LA VALORACIONSODIO EN AGUAS

He aquí otro aspecto bajo el cual puede resultar interesante la aplicación del Método de Blanchetière; "La valoración del Sodio en aguas".

Así lo hemos considerado y por ende tratamos de aplicarlo, dando a continuación los resultados de los ensayos efectuados sobre el agua corriente de La Flata y sobre agua mineral Villavieja.

Nuestras demostraciones no serán extensas pues incluimos el tópico superficialmente en este trabajo, a pesar de que no corresponde a él, esperando profundizarlo más haciéndolo objeto de un estudio especial a realizar en otra ocasión.

Nótese también que no damos el análisis total de las aguas consignadas, en 1.º lugar porque no es ese por ahora nuestro fin y en 2.º término porque lo único que reclama nuestra atención es comprobar si es posible aplicar el método a la valoración directa del Sodio.

Aplicamos la marcha general corrientemente usada, de manera de llegar a la separación del Sodio y Potasio de los demás elementos; transformamos dichos cationes en cloruros, pesamos como tal y aplicamos separadamente el método de Blanchetière y el método al

Perclorato o de Schloesing-Wense, anotando los resultados de ambas determinaciones.

Este capítulo que, como decimos, ha de ser tema de un trabajo especial lo damos aquí solamente con el fin de hacer conocer una aplicación del método de Blanchetière que aún no ha sido estudiada.

Se puede adelantar, de acuerdo a las conclusiones sacadas empleando soluciones puras de Sodio y Potasio, que los resultados tal vez serán dudosos en aquellas aguas donde el Potasio predomine abundantemente sobre el Sodio, lo que no ocurre en el agua mineral Villavicencio donde predomina el Sodio.

Resultados obtenidos — Agua Mineral Villavicencio —

Na calculado en Na₂O

Por el método de Blanchetière g. 0.6930 por 1000 cc.

Por el método al Perclorato g. 0.654 por 1000 cc.

Agua corriente de La Plata —

Na calculado en Na₂O

Por el método de Blanchetière g. 0.2280 por 1000 cc.

Por el método al Perclorato g. 0.2010 por 1000 cc.

I N D I C E B I B L I O G R A F I C O

- (1).- A.Blanchetière....Sur un Methode de Dosage du Sodium.
Bull.Soc.Chim.33-34; 807-818.1923.
- (2).- Kling y Lassieur..Dosage Gravimétrique du Sodium.
Chim.Ind.p. 1012; T.12; 1924.
- (3).- H.Barber and I.Kolthoff.A Specific Reagent for the rapid
gravimetric Determination of Sodium.
Journ.Amer.Chem.Soc. 50; 1625; 1928.
- (4).- Earle B.Caley.... A New Qualitative Reagent for Sodium.
Journ.Amer.Chem.Soc.51;p.1664; 1929.
- (5).- E.Caley and C. .Foulk.A Gravimetric and Colorimetric Me-
thod for the direct Determination of
Sodium.Journ.Amer.Chem.Soc.v.51; p.166
Nº 6; 1929.
- (6).- P.Eugenio Saz S.J.Teoría y Práctica del Análisis Químico
Mineral. Vol.II; p.372.
- (7).- E.Kahane.....Le Dosage du Sodium par la Méthode à
l'Uranyle.Bull.Soc.Chim.de France T
XLVII-XLVIII; 382; 1930.
- (8).- H.Barber and I.Kolthoff.Gravimetric Determination of So-
dium by the Uranyl Acetate Method.Jour
Amer.Chem.Soc.T 53;3233-3238; 1929.

- (9).-Guareschi..... Enciclopedia di Chimica. T XI; 522.
Análisis Cualitativo del Sodio.
- (10).-Carnot Adolphe.....Traité d'Analyse des Substances Miné-
rales.Séparation du Na du K. T III;54.
- (11).-L.Barthe-E.Duflho...Dosage du Sodium.C.R.182;p.1470;1926.
- (12).-N.Schoorl.....Réaction pour la Recherche du Sodium.
Bull.Soc.Chim.de France T XLIII;155;
Año 1926.
- (13).-A.Nau.....Sur un procédé volumétrique de Dosage
du Sodium dérivé de la Méthode ponde-
rale de Blanchetière.Bull.Soc.Pharm.B.
T 65;p.67-76; 2-1927.
- (14).-Fontès et Thivolle...Modification à la Méthode de Dosage du
Sodium de Blanchetière. Bull.Soc.Chim.
Biol.1928; T 10; p.495-501.
- (15).-Laudat.....Etude des Méthodes récentes de Dosage
du Sodium et de leur application à la
Biologie. Bull.Soc.Chim.Biol. T 10 ;
757; 1928.
- (16).-L.Lematte,G.Boinot,E.Kahane.Dosage des Minéraux dans les or-
ganes.Journ.Pharm.Chim.T5;325-361;(8).
- (17).-L.Lematte,G.Boinot,E.Kahane. Composition minérale des ti-

- ssus de l'homme et des animaux. Bull. Soc. Chim. Biol. T 10; p. 553-568. 1928.
- (18).-E. Kahane..... Séance du 23 décembre 1927. Bull. Soc. Chim Biol. T 43; p. 136. N°1.
- (19).-L. Bonneau..... Recherches sur la Composition du Cobaltinitrite de K et de Na. Bull. Soc. Chim. 1929; T45; p. 800; N°9; 4ab série. Set.
- (20).-E. Kahane..... Séance du 17 janvier 1928; T10; p. 250.
- (21).-E. Kahane..... Séance du 9 mars 1928. Bull. Soc. Chim. 1928; T43; p. 425; N° 4.
- (22).-L. Lematte, Boinot et Kahanem. Séance du 20 mars 1928. Bull. Soc. Chim. Biol. 1928; T10; p. 622.
- (23).-E. Kahane..... Microméthode de dosage du Sodium dans le milieu biologique: humeurs et tissus. Bull. Soc. Chim. Biol. 1928; T10; p. 1134.
- (24).-R. P. Eugenio Saz S. J. Nouvelle Méthode de détermination volumétrique du Potassium et du Sodium se trouvant en présence. Extrait des Ann. de Chim. Analy. du 15 octobre 1929.
- (25).-Treadwell F. P. Química Analítica. Análisis Cuantitativo
- (26).-Pozzi-Escot..... Analyse Microchimique et Spectroscopique p. 80.
- (27).-M. Frémy..... Enciclopedia Chimica. T IV. p. 21. Analyse Cualitative Microchimica.

- (28).-Muspratt..... Enciclopedia Industrial.Preparación del Acetato de Magnesio. T 10; p.907.
- (29).-P.Grabar..... Microméthode de Dosage du Sodium dans les milieux biologiques:humeurs et tissus. Bull.Soc.Chim.Biol.1929;T11,58.
- (30).-L.Barthe-E.Dufilho.Dosage du Sodium. Bull.Soc.Chim.de France.TXLII; p.155;1926.
- (31).-Enciclopedia Universal Ilustrada.T II;p.156.Acetato de Mg.
- (32).-Fresenius.....Análisis Química Cuantitativa. T II.
- (33).-L.Lematte,G.Boinot,E.Kahane.Dosage des Minéraux dans les organes.Bull.Soc.Chim.Biol. 1928; T 10; p.553-568.
- (34).-E.Kahane.....Sur la composition des Acetates triples d'Uranyle. Bull.Soc.Chim.Biol.1927; T43 p.136; N°1.
- (35).-E.Kahane.....Etude des Méthodes récentes de Dosage du Sodium et de leur application à la Biologie.Bull.Soc.Chim.Biol.1928;T10; p.250.
- (36).-O.Honigschmid y W.E.Schilz.Revision of the atomic weight of Uranium.Abstr.1928;T 22;p.2298.
- (37).-E.Kahane.....Sur le Dosage du Sodium à l'état d'acetate triple d'uranyle,de Magnesium et de Sodium.Bull.Soc.Chim.Biol.1928,T43,425.

- (38).-L.Lematte, G. Boinot, E. Kahane. Dosage microanalytique du Sodium dans les milieux biologiques. Bull. Soc. Chim. Biol. 1928; T 10; p. 622.
- (39).-Clark y Collip.....A Study of the Tisdall Method. Journ. of Biol. Chem. 1925; T 63; p. 461.
- (40).-C.H. Fiske.....Journ. of Biol. Chem. 1921; T 47; p. 59-68.
- (41).-B. Kramer y F. Tisdall. A simple Method for the direct Quant. Determination of Sodium. Journ. of Biol. Chem. 1921; 46; 476-483.
- (42).-E.A. Doisy y R.D. Bell. The Determination of Sodium in blood. Journ. of Biol. Chem. 1921; 45; 313-323.
- (43).-B. Kramer.....Direct Quant. Determination of K and Na in blood. Journ. Biol. Chem. 1920; XLI; 263.
- (44).-W.C. Ball.....Estimation of Na and Ces as bismuthinitrites. Journ. Chem. Soc. 1910; XCVII; 1408.
- (45).-Addie R.H. y Wood T.B. A New Method of estimating Potassium Journ. Chem. Soc. 1900; LXXVII; 1076.
- (46).-Greenvald I.....Further metabolismen experiments upon parathyroidectomized dogs. Journ. Biol. Chem. 1913; XIV; 364.
- (47).-Claussen S.W.....The Determination of Potassium in blood. Journ. Biol. Chem. 1928; XXXVI ; 479.

- (48).--Van Slyke, D.D. & Cullen G.E. Journ. Biol. Chem. 1927; XXX; 289.
- (49).--Bray W.C. Analysis of the alkaline-earth and alkali groups. Journ. Amer. Chem. Soc. 1909. XXXI ; 610.
- (50).--Mc. Crudden F.H. & Sargent C.S. The Determination of Sodium and Potassium. Jour. of Biol. Chem. 1918. XXXIII. p. 235.
- (51).--Fenton H.J.H. Volumetric Estimation of Sodium. Journ. Chem. Soc. 1898; LXXIII; 167.
- (52).--Mc. Lean F.C. & Van Slyke D.D. --A Method for the titration of small amounts of halides. Journ. Amer. Chem. Soc. 1915; LXXXVII; 1128.
- (53).--Fenton H.J.H. A new method of obtaining Dihydroxy-tartaric acid and the use of this acid as a reagent for Sodium. Journ. of the Chem. Soc. Trans. 1895; p. 48.
- (54).--Walter Craven Ball.. Complex Nitrites of Bismuth. Journ. Chem. Soc. Trans. 1905; 87; 761.
- (55).--Walter Craven Ball.. A new Method for the detection of Na, Cs and Ru. Journ. Chem. Soc. Trans. 1909. 95; 2126.
- (56).--Baxter, G.F. & Kobayaski. The determination of Potassium as

as Perchlorate. Journ.Am.Chem.Soc.1920
 XLIII; 735.

- (57).-Earle R.Caley.....The Volumetric Estimation of Sodium. Jour
 Am.Chem.Soc. Vol 52; p.1349
- (58).-A.Haller y Ch.Girard.Sodium. Réaction des sels et microchi-
 mie. Memento du Chimiste.
- (59).-Moissan.....Traité de Chimie Minérale. T 3; p.276
- (60).-Behrens-Kley.....Mikrochemische Analyse. Natrium. p.31
- (61).-Farmacopea Argentina. Benzoato de Sodio;p.108.
- (62).-Medicamenta.....Benzoato de Sodio;p.49; T 1.
- (63).-Farmacopea Argentina. Borato de Sodio.p.111.
- (64).-Farmacopea Argentina. Salicilato de Sodio.p463.
- (65).-Herrero Ducloux Enrique.Las aguas minerales. Buenos Aires
 Año 1909.
- (66).-Fresenius.....Tratado de Análisis Química Cuantitativa
 Análisis de las aguas. T 2;p.283.
- (67).-Treadwell.....Química Analítica. Análisis Cuantitativo
 T II; p.94.-Urano.
- (68).-Von P.Groth.....Chemische Kristallographie.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos podemos dar las siguientes conclusiones:

I.- En mezclas de Sodio y Potasio el método de Blanchetière es aplicable con buenos resultados, cuando el Sodio predomina sobre el Potasio en la solución; cuando están Sodio y Potasio en la misma relación; y también puede aplicarse cuando predomina el Potasio pero observando ciertas condiciones concentración de la solución a pequeño volumen, y mayor tiempo de agitación y de reposo del precipitado.

Los otros cationes: Fe; Ca; Mg; y NH_4 si no están en gran exceso no molesta.

II.- Considerando los aniones, los mejores resultados se obtienen con las soluciones de cloruros y nitratos. Los sulfatos no son tan recomendables.

III.- De las modificaciones propuestas al reactivo de Blanchetière resulta más ventajosa la fórmula de Kahane, puesto que con ella la precipitación es más rápida, no siendo necesario agitar, ni dejar el precipitado largo tiempo en reposo para obtener la separación total del Sodio, como lo requiere el reactivo de Barber y Kolthoff y el primitivo de Blanchetière.

IV.- La evaluación del Sodio por el método de Blanchetière puede tener aplicaciones muy importantes en el ensayo y valoración de medicamentos de empleo frecuente en Terapéutica como son los Boratos,

salicilatos y benzoato de Sodio.

V.- Este método puede igualmente ser aplicado ventajosamente en los análisis de aguas.

VI.- Permitiendo este método evaluar con suficiente exactitud muy pequeñas cantidades de Sodio resulta de indiscutible importancia para la Química Biológica.

