

DETERMINACION CUALITATIVA DE Ba^{+2} y K^{+} POR DESPLAZAMIENTO DEL Zn^{+2} DE SU COMPLEJO CON EL EDTA

* JOSÉ ANTONIO RODRÍGUEZ UMAÑA

SINOPSIS

Este método utiliza el desplazamiento del Zn^{+2} de su complejo con el EDTA (ZnY^{-2}), con fines analíticos.

Se puede determinar cualitativamente Ba^{+2} añadiendo una gota de solución problema a 1 o 2 ml. de agua y luego 2 gotas de solución concentrada de $Sr(NO_3)_2$ (440 mg/ml) y 2 gotas de solución concentrada de Na_2SO_4 (140 mg/ml).

En presencia de Ba^{+2} se obtienen cristales más pequeños de $SrSO_4$ que si no se encuentra presente este ión. Los cristales pequeños de $SrSO_4$ reaccionan, con el complejo ZnY^{-2} , más rápidamente que los grandes para poner en libertad Zn^{+2} el cual hace virar un indicador de metales (indicador metalocrómico). En este trabajo se empleó ditizona. Para que esto ocurra, el precipitado se suspende en una solución que contiene: KF (del 18 al 34% de KF), ZnY^{-2} y algo de NaOH (lo necesario para obtener un pH de 12,1 a 12,3). El indicador se añade después de poner en suspensión el precipitado de $SrSO_4$ en la solución descrita anteriormente.

En ausencia de Ba^{+2} , el indicador permanece amarillo. En presencia de Ba^{+2} , según la cantidad en que se halle dicho ión, vira a anaranjado o a rojo.

* Profesor Asociado. Departamento de Química. Sección de Química Analítica. Universidad Nacional de Colombia.

Por otra parte, el método se puede hacer extensivo al K^+ si a la solución problema se añaden en el siguiente orden los reactivos: 2 gotas de solución de $Sr(NO_3)_2$ (440 mg/ml), una gota de solución HBF_4 ** al 25% y 2 gotas de Na_2SO_4 (140 mg/ml). Si está presente K^+ , el HBF_4 precipita KBF_4 poco soluble, el cual promueve la rápida formación de $SrSO_4$, cristalizando esta sal en partículas más pequeñas si hay K^+ que si está ausente ese ión, obteniéndose el mismo efecto que en el caso del Ba^{+2} . Para poner en suspensión el precipitado se emplea la misma solución que se describió anteriormente.

ABSTRACT

This method uses the displacement of Zn^{+2} from its EDTA complex (ZnY^{-2}) for analytical purposes.

Ba^{+2} can be determined qualitatively, adding to one drop of the unknown solution, 1 to 2 ml of water, 2 drops of a concentrated solution of $Sr(NO_3)_2$ (440 mg/ml) and two drops of concentrated Na_2SO_4 (140 mg/ml) solution. Smaller crystals of $SrSO_4$ are obtained when Ba^{+2} is present as compared when it is absent. The small $SrSO_4$ crystals react faster with the complex ZnY^{-2} than the bigger crystals. Zn^{+2} is liberated and it makes turn a metals indicator; in this work dithizone was used. To make this happen, the precipitate is suspended in a solution which contains KF (between 18 an 34% of KF), ZnY^{-2} and some $NaOH$ (What needed to get a pH between 12,1 and 12,3). The indicator is added after suspending the $SrSO_4$ precipitate in the above described solution.

When Ba^{+2} is absent the indicator remains yellow; when it is present it turns to orange or red depending on the amount of Ba^{+2} .

The method can be extended to K^+ , if the following sequence of substances is added to the unknown solution: two drops of $Sr(NO_3)_2$ solution (440 mg/ml) one drop of 21% HBF_4 (the same effect is gotten if either $HClO_4$ or $NaB(C_6H_5)_4$ is used instead of HBF_4), and finally two drops of Na_2SO_4 (140 mg/ml). If K^+ is present, KBF_4 slightly soluble is precipitated by the HBF_4 . It promotes quick formation of $SrSO_4$ in smaller crystals when K^+ is present, than it is absent. The same effect obtained for Ba^{+2} is gotten in this case. For the suspension of the precipitate the formely described solution is used.

** El mismo efecto se obtiene si en vez de agregar HBF_4 se añade $HClO_4$ o $NaB(C_6H_5)_4$.

INTRODUCCION

En un artículo publicado anteriormente en esta misma revista ⁽¹⁾, se describió un método nuevo de determinación cualitativa de Ca^{+2} , Sr^{+2} y Ba^{+2} , sin separarlos. Ese método está basado en la mayor o menor capacidad que presentan dichos iones en desplazar al Zn^{+2} de su complejo con el EDTA (ZnY^{-2}) estando en forma de sales poco solubles cuya naturaleza la da el ión que se va a determinar. Se describió, en esa ocasión, el papel desempeñado por los indicadores Zincón y Ditizona en la detección del Zn^{+2} puesto en libertad en cada caso.

El presente trabajo muestra otro método nuevo de determinación cualitativa de Ba^{+2} que se puede hacer extensivo al ión K^+ , teniendo en cuenta el mismo sistema de desplazamiento del Zn^{+2} a partir del complejo Zn^{+2} . Se pudo observar experimentalmente que el SrSO_4 se comporta de diferente manera respecto al ZnY^{-2} según sea precipitado en presencia de Ba^{+2} o en su ausencia.

1. Hechos experimentales.

Si a un volumen dado de agua pura se añaden unas gotas de solución concentrada de una sal de estroncio que sea soluble (nitrato, cloruro, etc.), y en seguida otras gotas de solución concentrada de Na_2SO_4 , no se forma inmediatamente precipitado de SrSO_4 sino al cabo de un tiempo después de verificada la mezcla, obteniéndose unos cristales que al ser centrifugados ocupan un volumen considerable.

Por otra parte, si a la solución de sal de estroncio, preparada exactamente de la misma manera que en el caso anterior, se le añade previamente una pequeñísima cantidad de ión Ba^{+2} (casi trazas), al ser agregada la solución de Na_2SO_4 además de formarse instantáneamente el precipitado de SrSO_4 , se obtienen unos cristales de esta sal que al ser centrifugados ocupan un volumen notablemente menor que en el primer caso.

2. Consideraciones teóricas.

El fenómeno descrito se puede explicar diciendo que el SrSO_4 , aunque tiene un producto de solubilidad relativamente bajo ($K_{ps} = 1,8 \times 10^{-7}$), presenta tendencia a formar soluciones sobresaturadas y de ahí la no formación inmediata del precipitado al hacer la mezcla de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ y Na_2SO_4 en el primer caso. En el segundo caso, al haber añadido algo de Ba^{+2} , se forma inicialmente

precipitado de BaSO_4 no solamente debido al reducido producto de solubilidad de esta sal ($K_{ps} = 1,08 \times 10^{-10}$) sino porque no tiene tendencia a formar soluciones sobresaturadas. Al aparecer algo de precipitado de BaSO_4 se producen núcleos de cristalización alrededor de los cuales se promueve la rápida formación de SrSO_4 , cuyos cristales serán más pequeños que los producidos en ausencia de Ba^{+2} . Además, hay que recordar que las dos sales BaSO_4 y SrSO_4 son isomorfas: cristalizan ambas en el sistema rómbico.

Esta hipótesis parece ser corroborada por los hechos experimentales en los que se basan los métodos para la determinación cualitativa de Ba^{+2} y K^+ que se expondrán más adelante.

2-1. *Observaciones.*

Según la suposición anterior deben existir dos clases de precipitados de SrSO_4 que se pueden clasificar por el tamaño de sus cristales: el obtenido en ausencia de Ba^{+2} que estará constituido por cristales grandes de SrSO_4 y el obtenido en presencia de Ba^{+2} que contendrá cristales pequeños de esa sal. En el primer caso la solubilidad del SrSO_4 será menor que en el segundo.

En el método publicado anteriormente en esta Revista ⁽¹⁾ se trató de la determinación cualitativa de Ca^{+2} , Sr^{+2} y Ba^{+2} , sin separarlos, agregando como reactivo principal el complejo ZnY^{-2} . Este mismo reactivo se empleó aquí para distinguir entre las dos clases de precipitados de SrSO_4 , habiéndose obtenido resultados muy satisfactorios, quizá debido al empleo adicional de ditizona como indicador para poner en evidencia el Zn^{+2} desplazado del ZnY^{-2} por el Sr^{+2} . La ditizona, en el intervalo de pH usado en este trabajo, posee una alta sensibilidad en la detección del Zn^{+2} .

3. *Breve descripción del método.*

Aunque en los numerales 6 y 7 se describe con algún detalle el procedimiento a seguir, aquí se expondrá el método de una manera general.

Se parte siempre de una solución problema que tenga reacción fuertemente ácida (pH aproximadamente igual a 1), se le agrega una solución de sal de estroncio y luego Na_2SO_4 . Se neutraliza añadiendo gota a gota NaOH hasta el viraje de un indicador de pH (metil-naranja, azul de bromofenol, etc.). Se calienta, obteniéndose un precipitado de SrSO_4 . Se centrifuga este último desechándose el líquido sobrenadante. Se pone luego el SrSO_4 en suspensión

en la solución que se describirá en el numeral 4. Se añade una gota de ditizona en solución acuosa de NaOH. Si la suspensión permanece amarilla, después de dos minutos de agregado el indicador, significa la ausencia de Ba^{+2} . Si, por el contrario, se vuelve roja o anaranjada, indica la presencia de Ba^{+2} .

3-1. Observaciones.

La reacción que ocurre es la siguiente:



el Zn^{+2} libertado de su complejo da con la ditizona un precipitado rojo o una coloración roja intensa.

Ahora, la reacción (I) llegará más pronto a su estado de equilibrio si el precipitado de $SrSO_4$ se encuentra más finamente dividido. Por consiguiente el indicador (ditizona) virará primero a rojo si el $SrSO_4$ ha sido formado en presencia de Ba^{+2} que cuando no lo ha sido.

4. Composición de la solución en la cual se pone en suspensión el precipitado.

La solución en la cual se pone en suspensión el precipitado consta de KF (del 18 al 34%, en peso), ZnY^{-2} (por cada 100 ml. de la solución de KF se añaden 25 gotas de ZnY^{-2} 0,1M) y solución de NaOH, gota a gota hasta obtener un pH de 12,1 a 12,3.

Se han ensayado otras disoluciones de electrolitos de diferentes composiciones ($KNO_3 + NaF$; $KCl + NaF$) pero la que produce resultados óptimos es la anteriormente descrita.

4-1. Justificación del empleo de KF.

Se ensayaron los fluoruros alcalinos para preparar la solución en la cual se pone en suspensión el precipitado, porque como se verá más adelante, en los numerales 5 y 6, la interferencia del Mg^{+2} y Ca^{+2} en la determinación de Ba^{+2} , por este método, se contrarresta precipitando los primeros como fluoruros antes de ser puesto el precipitado de $SrSO_4$ en suspensión en la solución descrita anteriormente. El MgF_2 y el CaF_2 son menos solubles en presencia de fluoruros alcalinos por efecto del ión común y no hacen virar el indicador (ditizona) eliminándose de esta manera su posible interferencia en la determinación cualitativa de Ba^{+2} .

El KF presenta, además, el efecto especialísimo de dejar virar el indicador únicamente cuando el SrSO_4 ha sido precipitado en presencia de Ba^{+2} . Ningún otro electrolito, ensayado hasta ahora, tiene esta característica.

Las mezclas $\text{NaF} + \text{KNO}_3$ o $\text{NaF} + \text{KCl}$, que sirvieron satisfactoriamente de base para el trabajo publicado anteriormente en esta Revista ⁽¹⁾, muestran en este caso irregularidades en su comportamiento, no pudiéndose estandarizar el nuevo método con ellas.

Las soluciones de KF, con concentración menor del 18% en esta sal, permiten el viraje del indicador con las dos clases de SrSO_4 consideradas en el numeral 2-1. Por otra parte, las soluciones saturadas de KF (a 15°C.) presentan con la ditizona una fluorescencia rojiza que interfiere en la apreciación del viraje de este indicador. El KF es muy soluble en agua fría: 92,3 grms. de sal anhidra en 100 grms. de agua a 18°C. y 96,4 grms. a 21°C. ⁽²⁾. En el presente trabajo se ensayó con soluciones comprendidas entre el 18 y el 34%, con resultados plenamente satisfactorios. Sin embargo, por economía, se recomienda emplear la solución del 18%. La densidad de esta solución es de 1,17 grms/ml. a 15°C.

Como el KF no se consigue fácilmente en el comercio en grado técnico, sino en el analítico, su uso encarece considerablemente el método aquí descrito. Un posible sustituto de esta sal puede ser el oxalato potásico ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) que se obtiene económicamente por neutralización de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ con KOH (ambos de grado técnico).

El ión oxalato, a semejanza del ión F^- , produce precipitados con los iones de los metales alcalinotérreos y es factible que permita establecer la diferencia entre las dos clases de SrSO_4 (ver numeral 2-1), además de eliminar la interferencia de los iones Ca^{+2} y Mg^{+2} por la poca solubilidad del CaC_2O_4 y del MgC_2O_4 . La solubilidad del $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en agua es de 33 grms, por 100 grms. de agua a 15°C. ⁽³⁾.

Se observa claramente que no pueden ser sustitutos del KF, ni el NaF ni el $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ por su baja solubilidad en agua a la temperatura ambiente. (Solubilidad de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 3,7 grms en 100 grms de agua a 20°C). (Solubilidad de NaF, 4 grms en 100 grms de agua a 18°C).

En el tercer artículo de esta serie se reportarán los resultados obtenidos con $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ así como el empleo de otro indicador metalocrómico, el zincón, en vez de la ditizona para la detección

del Zn^{+2} puesto en libertad de su complejo con el EDTA por el $SrSO_4$ precipitado en presencia de Ba^{+2} .

4-2. *Justificación del empleo del NaOH.*

Como se vio en el trabajo anterior ⁽¹⁾, para que cualquiera de los iones de los elementos alcalinotérreos pueda desplazar en forma apreciable al ión Zn^{+2} de su complejo con el EDTA, el medio tiene que ser alcalino ($pH > 10$). Esto se debe a la gran estabilidad del complejo ZnY^{-2} con respecto a los complejos CaY^{-2} , SrY^{-2} y BaY^{-2} .

En la presente investigación se encontró que el intervalo de pH más apropiado para que la solución, en la cual se pone en suspensión el precipitado de $SrSO_4$, cumpla su función es el de 12,1 a 12,3. A valores del pH inferiores a 12,1 la ditizona vira muy lentamente o no lo hace con el precipitado de $SrSO_4$ obtenido en presencia de Ba^{+2} . (Puede permanecer amarilla con las dos clases de precipitados descritos en el numeral 2-1). Por otra parte, si el pH es superior a 12,3 da coloración roja con las dos clases de $SrSO_4$ mencionadas en el numeral 2-1.

5. *Determinación cualitativa de Ba^{+2} .*

Se añade una gota de la solución problema a 1 o 2 ml. de agua, se agregan luego 2 gotas de solución concentrada de $Sr(NO_3)_2$ (440 mg/ml) y 2 gotas de solución concentrada de Na_2SO_4 (140 mg/ml). Se lleva la mezcla a ebullición, se centrifuga el $SrSO_4$ formado desechándose el líquido sobrenadante. El precipitado se pone en suspensión en 2ml. de una solución de la siguiente composición: 12 grms NaF/litro + 95 grms de Na_2SO_4 /litro. Se añade un indicador de pH (metil-naranja, azul de bromofenol, etc.); si la solución presenta reacción ácida a cualquiera de esos indicadores, se agrega gota a gota solución diluida de NaOH hasta obtener el viraje del indicador. Se vuelve a hervir y se centrifuga de nuevo. El precipitado se pone, por último, en suspensión en la solución descrita en el numeral 4. (Generalmente se emplean 3 o 4 ml de esta solución). Se agrega una gota de disolución de ditizona en NaOH. Se mezcla bien. En menos de 2 minutos se puede observar el viraje del indicador a rojo, si la solución problema contenía Ba^{+2} . Si la suspensión del precipitado permanece amarilla, no hay Ba^{+2} .

5-1. Observaciones.

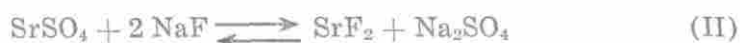
Se parte generalmente de una solución problema que presente reacción ácida, aunque para aplicar este método a la determinación de Ba^{+2} , el pH de la solución puede ser cualquiera. Sin embargo, con valores de pH superiores a 7, se corre el riesgo de carbonatación de la solución y la consiguiente precipitación de los iones Ba^{+2} y Sr^{+2} en forma de carbonatos. (Obsérvese que el ión Sr^{+2} se añade, como reactivo precipitante en considerable proporción, a la solución problema).

Se añaden las soluciones empleadas como reactivos, $Sr(NO_3)_2$ y Na_2SO_4 , en cantidades dosificadas para evitar la formación de grandes cantidades de $SrSO_4$. Se ha observado que en ese caso vira el indicador con ambas clases de precipitados, no pudiéndose distinguir entre el $SrSO_4$ obtenido en presencia de Ba^{+2} y el precipitado sin Ba^{+2} . Por otra parte, las concentraciones dadas en el numeral anterior no son de ninguna manera fijas; se puede trabajar con soluciones más diluídas pero en este caso se disminuye la sensibilidad del método.

Se suspende el precipitado, después de la primera centrifugación, en una solución de $NaF + Na_2SO_4$ y se lleva a ebullición, por varias razones:

1. La presencia de Na_2SO_4 en esa solución tiene por objeto precipitar el posible exceso de Sr^{+2} que no ha formado $SrSO_4$. (Si la solución problema contiene Sr^{+2} es difícil determinar si quedó o no Sr^{+2} sin precipitar como $SrSO_4$).

2. El Na_2SO_4 impide que el $SrSO_4$ reaccione con el NaF convirtiéndose en SrF_2 , según la reacción:



ya que este equilibrio estará desplazado hacia la izquierda por la presencia de Na_2SO_4 en solución concentrada.

3. El NaF sirve para eliminar la interferencia de los iones Mg^{+2} y Ca^{+2} si están presentes en la solución problema. Estos formarán con el NaF las sales floc MgF_2 y CaF_2 , las cuales no hacen virar el indicador en presencia de la solución en la cual se pone en suspensión el precipitado, constituida principalmente por KF .

Si el precipitado ha sido obtenido a partir de un medio ácido, conservará algo de acidez. Por ello, al ser suspendido en la solución final que debe conservar el pH entre 12,1 y 12,3, bajaría el

pH de ésta por debajo del límite aconsejable y el indicador (diti-zona) no detectaría la presencia de Ba^{+2} aunque estuviese presente. Lo anterior justifica la adición de NaOH a la suspensión del precipitado en $NaF + Na_2SO_4$ hasta reacción alcalina a alguno de los indicadores de pH mencionados en el numeral 5.

6. *Extensión del método a la determinación del K^+ :-*

Aunque el K^+ , por ser ión de un metal alcalino, difiere notablemente en propiedades químicas de los de los metales alcalino-térreos, este método se pudo aplicar a su determinación cualitativa debido a que forma precipitados de fórmula y sistema cristalino similares al $SrSO_4$.

Efectivamente, el ión potasio (y los demás iones alcalinos más pesados, Rb^+ y Cs^+) forma precipitados con el HBF_4 ; $HClO_4$ y $NaB(C_6H_5)_4$ de fórmulas KBF_4 ; $KClO_4$ y $KB(C_6H_5)_4$ respectivamente. Las sales KBF_4 y $KClO_4$ son isomorfas con el $SrSO_4$ y el $BaSO_4$. En el siguiente numeral (el 6-1) se menciona como reactivo precipitante del K^+ solo al HBF_4 , pero el método funciona con parecida eficacia con el $NaClO_4$ y el $NaB(C_6H_5)_4$ como se describirá en el numeral 6-2.

6-1. *Procedimiento.*

El procedimiento para la determinación cualitativa del K^+ es muy similar al ya descrito para la determinación del Ba^{+2} . La única diferencia consiste en añadir una gota de solución de HBF_4 (al 30%), antes de agregar el Na_2SO_4 .

Se agrega una gota de solución problema, la cual debe presentar reacción fuertemente ácida ($pH = 1$), a 1 o 2 ml. de agua pura. Se añaden 2 gotas de $Sr(NO_3)_2$ (440 mg/ml), una gota de HBF_4 (al 30%), 2 gotas de solución de Na_2SO_4 (140 mg/ml) y una gota de Cresol Rojo, se agita la mezcla. El indicador presentará una coloración anaranjada. Se añade ahora, gota a gota, solución saturada de CH_3COONa hasta que el indicador vire a amarillo. Se lleva la mezcla a ebullición, se centrifuga el precipitado de $SrSO_4$ desechándose el líquido sobrenadante. Se pone el precipitado en suspensión en la solución $NaF + Na_2SO_4$ (ver numeral 5), se añade una gota de azul de bromotimol. Este indicador debe presentar color amarillo; se agrega ahora NaOH gota a gota hasta obtener su viraje a azul. Se lleva la suspensión a ebullición, se centrifuga. El $SrSO_4$ se pone en suspensión en la solución final de KF (ver

numeral 4), se añade una gota de ditizona. El viraje de este indicador a rojo después de 2 minutos de verificada la mezcla, indica la presencia de K^+ . Si permanece amarillo, no hay K^+ .

6-2. Observaciones.

Al emplear HBF_4 como reactivo precipitante del K^+ , la solución debe estar fuertemente ácida por las siguientes razones:

1. El ión BF_4^- hidroliza según el equilibrio:



y una concentración elevada de H^+ desplaza el anterior equilibrio hacia la izquierda evitando la hidrólisis del ión BF_4^- .

2. La presencia de Sr^{+2} en concentración elevada promueve la formación de SrF_2 con el F^- producido en el equilibrio (III):



y si el medio es poco ácido precipita SrF_2 , destruyéndose el ión BF_4^- que no tendría acción sobre el posible K^+ presente.

El pH óptimo para la precipitación de $SrSO_4 + KBF_4$ está un poco por encima de 2. De ahí el empleo del indicador Cresol Rojo en el numeral anterior. Dicho indicador presenta los siguientes intervalos de viraje: a pH 0,2, rojo; entre 0,2 y 1,8, naranja; entre 1,8 y 7,0, amarillo; de 8,8 en adelante, violeta. Para no diluir demasiado la solución se emplea CH_3COONa concentrado, hasta que con una gota de ella se obtenga el viraje del indicador de naranja a amarillo. Con esto se garantiza que el pH esté por encima de 1,8. Por otra parte, este valor no ha sido rebasado en mucho por la acción del CH_3COONa concentrado, siendo esta substancia una base débil.

Desde luego, en este método de determinación de K^+ interfiere el Ba^{+2} , que debe ser eliminado previamente si está presente en la solución problema. Como Ba^{+2} y K^+ exhiben propiedades químicas muy disímiles, hay muchos métodos de separación de los dos iones. Aquí se aconseja la precipitación del Ba^{+2} como $BaCO_3$ añadiendo en medio alcalino Na_2CO_3 , calentando y centrifugando. El exceso de Na_2CO_3 se destruye acidulando y calentando la solución sobrenadante que contendrá el K^+ .

Para aplicar el método a la determinación de K^+ , empleando otros reactivos que sustituyan al HBF_4 como precipitante del K^+ , se ensayaron también $NaClO_4$ y $NaB(C_6H_5)_4$.

El HClO_4 o el NaClO_4 precipitan al K^+ (también al Rb^+ y al Cs^+) como KClO_4 . La solubilidad de esta sal es de 1,8 grm en 100 grm de H_2O a 18°C y de 14,78 grm por 100 de H_2O a 80°C (4). Siendo aquélla considerablemente mayor que la del KBF_4 . (Solubilidad del KBF_4 a 20°C 0,448 grm por 100 grm de H_2O a 20°C y 27 grm en 100 grm H_2O a 100°C (5).

A pesar de ello los resultados experimentales obtenidos empleando NaClO_4 en vez de HBF_4 fueron altamente satisfactorios. Se obtuvo una sensibilidad similar para el método de determinación de K^+ si se agrega el NaClO_4 en mayor proporción que el HBF_4 . Mientras de HBF_4 se añadió una gota de solución al 30%, de NaClO_4 se agregaron 3 gotas de solución saturada. (El NaClO_4 muestra una altísima solubilidad en agua: 209 grm de NaClO_4 . H_2O en 100 grm H_2O a 15°C) (6). En cuanto a la sensibilidad del método para la determinación de K^+ , se tratará en el numeral 8.

El $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ precipita al K^+ en forma de $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, sal cuya solubilidad en agua es bajísima (aproximadamente 10^{-5} grm de $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ en 100 grm de H_2O a 15°C).

Se empleó una solución diluida de $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, añadiéndose una gota de ella. La sensibilidad en la determinación de K^+ se incrementa con el empleo de este reactivo. En el siguiente numeral (el 6-3) se darán las ventajas e inconvenientes del empleo de HBF_4 , NaClO_4 y $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ en este método.

6-3. *Discusión del empleo de HBF_4 , NaClO_4 y $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, en la determinación del K^+ , por el método aquí expuesto.*

Empleando HBF_4 o NaClO_4 en la precipitación del K^+ , no interfiere el NH_4^+ . Este ión tiene propiedades químicas muy similares a las del K^+ presentándose casi siempre como interferencia en las determinaciones cualitativas y cuantitativas del K^+ según los métodos comúnmente mencionados en los textos.

La no interferencia del NH_4^+ usando cualquiera de estos dos reactivos se debe a las altas solubilidades, en agua, del NH_4BF_4 y del NH_4ClO_4 . La solubilidad del NH_4BF_4 es de 20,3 grms de NH_4BF_4 en 100 grms de H_2O a 23°C y de 97 grms de NH_4BF_4 en 100 grms de H_2O a 100°C (7). El NH_4ClO_4 presenta las siguientes solubilidades: a 20°C , 23,43 grms de NH_4ClO_4 en 100 grms de H_2O y a 100°C , 88,25 grms de NH_4ClO_4 en 100 grms de H_2O (8).

La determinación del K^+ , usando HBF_4 requiere que la solución a partir de la cual va a hacerse la precipitación, sea fuerte-

mente ácida (ver numeral 6-2). En cambio empleando NaClO_4 , el pH de la solución puede ser cualquiera debido a la estabilidad del ión ClO_4^- en toda la escala de pH. Pero, por otra parte, se requiere un reactivo (NaClO_4) mucho más concentrado que si se emplea HBF_4 .

El ión $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ forma sales muy insolubles con el K^+ y el NH_4^+ de tal manera que en su empleo para la determinación del K^+ interfiere el NH_4^+ que debe ser eliminado previamente de la solución que se va a analizar con respecto al ión K^+ . Presenta el $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ la ventaja sobre los otros dos reactivos anteriormente considerados, en la mayor sensibilidad que le imparte al método aquí expuesto. Como el ión $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ es estable en todos los rangos de pH, la precipitación se puede llevar a cabo a cualquier pH (diferencia con el HBF_4 y semejanza con el NaClO_4).

7. Observaciones generales importantes.

Se recomienda, para mayor seguridad en las determinaciones de Ba^{+2} y K^+ hacer un blanco, con los reactivos propuestos para estos iones y compararlo con la solución obtenida a partir del problema. En el caso de encontrarse presentes Ba^{+2} o K^+ , el problema tomará coloración roja en menos de un minuto. El patrón permanecerá amarillo. Sin embargo, al dejar los tubos durante más de 20 minutos se puede observar en ambos (patrón y problema) la formación de un precipitado rojo. Esto se debe a que la ditizona forma con el Zn^{+2} desplazado, ditizonato de zinc, muy poco soluble en agua ⁽⁹⁾. (Aun el tubo patrón que no contiene Ba^{+2} ni K^+ da esta reacción tan sensible, porque no se puede evitar de un modo absoluto la puesta en libertad de algo de ión Zn^{+2} aunque están ausentes Ba^{+2} y K^+). Pero si se ponen en suspensión los precipitados en ambos tubos, se puede establecer la diferencia: el patrón permanecerá amarillo y el tubo proveniente de la solución problema tomará color rojo, aun después de varias horas de haberse hecho el análisis.

La solución en la cual se pone en suspensión el precipitado por última vez, debe tener un pH comprendido entre 12,1 y 12,3. Si se ha almacenado por algún tiempo el pH se hace menor que 12,1; este valor se debe restablecer añadiendo unas gotas de NaOH y comprobando con varillas indicadoras "Merck" (No. 9545). El intervalo de pH que ellas señalan es el de 11-13, de 0,2 en 0,2 unidades de pH. Estas varillas se han empleado a través de esta investigación para comprobar el pH de la solución en la que se

pone en suspensión el precipitado y no el método potenciométrico. Este método, debido a la alta concentración del electrolito en esa solución, podría dar lugar a algún error en la determinación del pH.

8. Conclusiones.

Este método para la determinación de Ba^{+2} y K^+ es bastante sensible para los dos iones. Para K^+ se pueden detectar hasta 15 p.p.m. y para Ba^{+2} menos de 10 p.p.m. Considerando estas concentraciones en la gota de solución problema, pero como en la aplicación del método se diluye esta gota en 1 o 2 ml de agua, si se mide la concentración en esta última solución se verá que oscila entre 1 y 5 p.p.m.

Según estos cálculos el método lleva apreciable ventaja sobre los demás métodos cualitativos conocidos para dichos iones.

Observando las solubilidades en agua del KBF_4 y del $KClO_4$ (ver numeral 6-2), no se puede explicar plenamente que pequeñas cantidades de K^+ presentes en la solución problema, promuevan la rápida cristalización del $SrSO_4$ y la consiguiente consecución de pequeños cristales de esta substancia que posteriormente hagan virar la ditizona en presencia de ZnY^{-2} , máxime si la precipitación se verifica en caliente. Sin embargo, los hechos experimentales hacen que este método de determinación cualitativa del potasio sea aconsejable. Se presume que debe existir otro mecanismo para que esto ocurra.

A simple vista no parece sensato que tratándose de una determinación cualitativa de K^+ , se ponga en suspensión el precipitado en una solución compuesta por KF ; hay que tener en cuenta que en este método el potasio ha dejado una "huella" sobre el precipitado de $SrSO_4$ (lo hizo cristalizar en partículas más pequeñas que si no hubiese estado presente), de tal manera que el posterior tratamiento que se lleve a cabo con él no interfiere con el potasio inicial de la solución problema.

Cuando se trabajó con el HBF_4 en esta investigación, se preparó el reactivo ya que no se encuentra con facilidad en el comercio. Se obtuvo por reacción entre una solución de HF al 40% y el H_3BO_3 en exceso, en un recipiente de plástico:



Después de enfriada la solución (la reacción es exotérmica) se cristalizó la mayor parte del H_3BO_3 sobrante y se filtró. El H_3BO_3

es poco soluble en frío. Con el método aquí expuesto, se pueden determinar cualitativamente, además del K^+ y Ba^{+2} , el Sr^{+2} y el NH_4^+ (sin incluir Rb^+ y Cs^+).

Es evidente que se necesita la presencia de Ba^{+2} y Sr^{+2} para la obtención de $SrSO_4$ finamente dividido; éste a su vez hace virar la ditizona. Aquí se ha estudiado el método para determinación de Ba^{+2} añadiendo como reactivo $Sr(NO_3)_2$. Se puede dar el caso en que el $BaCl_2$, por ejemplo, sea reactivo del Sr^{+2} en presencia de Na_2SO_4 . En el tercer artículo de esta serie se tratará de la determinación de Sr^{+2} por este nuevo método: la sensibilidad de la reacción, las condiciones, las interferencias, etc. También la aplicación de este método a la determinación del NH_4^+ .

En el caso del NH_4^+ , el reactivo precipitante sería el $NaB(C_6H_5)_4$; no servirían ni el $NaClO_4$ ni el HBF_4 , pero tendría como inconveniente la interferencia del K^+ .

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. A. RODRÍGUEZ, *Rev. Col. Quím*, Vol 5, No. 1, 63-84 (1975).
- (2) G. C. WHITAKER. "Potasio, compuestos". *Enciclopedia de Tecnología Química*. 1ª Ed. (1962), Vol. 8, pág. 380.
- (3) R. C. WEAST. *Handbook of Chemistry and Physics*. 44ª Ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1962-1963, pág. 632.
- (4) J. C. SCHUMACHER. "Percloratos Metálicos". *Enciclopedia de Tecnología Química*, 1ª Ed. (1962), Vol. 4, pág. 784.
- (5) *Enciclopedia de Tecnología Química*, 1ª Ed. (1962), Vol. 8, pág. 346, artículo, "Fluoboratos Metálicos".
- (6) R. C. WEAST. *Handbook of Chemistry and Physics*, 44ª Ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1962-1963, pág. 652.
- (7) *Enciclopedia de Tecnología Química*, 1ª Ed. (1962), Vol. 8, pág. 346, artículo, "Fluoboratos Metálicos".
- (8) J. C. SCHUMACHER. "Percloratos Metálicos". *Enciclopedia de Tecnología Química*, 1ª Ed. (1962), Vol. 4, pág. 782.
- (9) T. S. WEST. *Complexometry with EDTA and related reagents*, 3ª Ed., Broglia Press Ltd., Bournemouth, 1969, Chap. 3, pág. 64.

RESUMENES DE LAS TESIS
DE MAGISTER IN SCIENTIAE

Presentadas durante los años de 1976 y 1977.