

2 FEB. 1913

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
MUSEO (FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES)



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P.

CONTRIBUCION AL ESTUDIO

DE LA

VOLUMETRÍA FÍSICO-QUÍMICA

TESIS

PRESENTADA A LA FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES

PARA OPTAR

EL GRADO DE DOCTOR EN QUÍMICA

POR

DOMINGA C. LANZA



*TESIS
RCH*

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Biblioteca
50 y 115 1° subsuelo
biblioteca@exactas.unlp.edu.ar
Tel 0221 422-6977/79 int. 129



DEX-56313



56313

Inv. E. Inv. B.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
MUSEO (FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES)

CONTRIBUCION AL ESTUDIO
DE LA
VOLUMETRÍA FÍSICO-QUÍMICA

TÉSIS

PRESENTADA Á LA FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES
PARA OPTAR
EL GRADO DE DOCTOR EN QUÍMICA

POR

DOMINGA C. LANZA

LA PLATA
TALLER DE JOAQUÍN SESÉ Y CÍA.
1912

MUSEO Y FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES

CONSEJO ACADÉMICO

Presidente: doctor Samuel A. Lafone Quevedo, M. A. (Cantab.).

Consejero titular: ingeniero Nicolás Besio Moreno.

- doctor Pedro T. Vignau.
- doctor Enrique Herrero Ducloux.
- doctor Roberto Lehmann-Nitsche.
- doctor Santiago Roth.
- doctor Guillermo F. Schaefer.

Consejero suplente señor Carlos Bruch.

- doctor Enrique J. Poussart.

Secretario: doctor Salvador Debenedetti.

ACADÉMICOS HONORARIOS Y CORRESPONDIENTES NACIONALES

ESCUELAS DE CIENCIAS NATURALES

ACADÉMICOS HONORARIOS

Doctor Angel Gallardo (Buenos Aires), 1907.

Doctor Carlos Spegazzini (La Plata), 1912.

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES

Doctor Juan B. Ambrosetti (Buenos Aires), 1907.

Doctor Francisco Latzina (Buenos Aires), 1907.

Señor Miguel Lillo (Tucumán), 1907.

Ingeniero Francisco Seguí (Buenos Aires), 1907.

ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

ACADÉMICO HONORARIO

Doctor Juan J. J. Kyle (Buenos Aires), 1907.

MUSEO Y FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES

ACADÉMICOS HONORARIOS Y CORRESPONDIENTES EXTRANJEROS

Escuelas de Ciencias Naturales

ACADÉMICOS HONORARIOS

- S. A. S. Albert I de Mónaco, 1910.
Doctor Eugen Bülow Warming (Dinamarca), 1907.
Doctor Ernest Haeckel (Alemania), 1907.
Profesor William H. Holmes (Estados Unidos), 1907.
Doctor Otto Nordenskjöld (Suecia), 1907.
Doctor Santiago Ramón y Cajal (España), 1907.
Doctor Johannes Ranke (Alemania), 1910.
Profesor Eduard Suess (Austria-Hungría), 1907.
Profesor Frédéric Ward Putnam (Estados Unidos), 1909.
Doctor William Jacob Holland (Estados Unidos), 1912.

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES

- Doctor Henry Fairfield Osborn (Estados Unidos), 1907.
Doctor Hermann von Ihering (Brasil), 1907.
Doctor Yoshikiyo Koganei (Japón), 1907.
Doctor Richard Lydekker (Inglaterra), 1907.
Doctor Rudolf Martin (Suiza), 1910.
Doctor Stanilas Meunier (Francia), 1910.
Doctor Giuseppe Sergi (Italia), 1907.
Doctor Gustav Steinmann (Alemania), 1907.
Doctor Paul Vidal de la Blache (Francia), 1907.
Profesor J. Wardlaw Redway (Estados Unidos), 1907.

Escuela de Ciencias Químicas

ACADÉMICO HONORARIO

- Profesor Wilhem Ostwald (Alemania), 1907.

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES

- Profesor Armand Gautier (Francia), 1907.
Profesor José Rodríguez Carracido (España), 1908.
Profesor Harvey W. Wiley (Estados Unidos), 1907.

MUSEO Y FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES

PERSONAL DIRECTIVO Y CIENTÍFICO

DOCTOR SAMUEL A. LAFONE QUEVEDO, M. A. (Cantab.)

Director

DOCTOR ENRIQUE HERRERO DUCLOUX

Vicedirector

DOCTOR SALVADOR DEBENEDETTI

Secretario, bibliotecario y director de publicaciones

SEÑOR MAXIMINO DE BARRIO

Prosecretario

Escuelas de Ciencias Naturales

DOCTOR SANTIAGO ROTH

Jefe de sección y profesor de Paleontología

DOCTOR GUALTERIO SCHILLER

Jefe de sección y profesor de Mineralogía

SEÑOR AUGUSTO SCALA

Jefe de sección y profesor de Botánica

DOCTOR EMILIO P. MEINECKE

Profesor suplente de Botánica

SEÑOR CÁRLOS BRUCH

Jefe de sección y profesor de Zoología

DOCTOR MIGUEL FERNÁNDEZ

Profesor titular de Anatomía comparada

SEÑOR HORACIO ARDITI

Profesor suplente de Zoología

DOCTOR SAMUEL A. LAFONE QUEVEDO

Profesor de Lingüística

DOCTOR ROBERTO LEHMANN-NITSCHE

Jefe de sección y profesor de Antropología

DOCTOR LUIS MARÍA TORRES

Jefe de sección y profesor de Etnografía

SEÑOR VALENTÍN BERRONDO

Profesor de Geografía política y económica

INGENIERO N. BESIO MORENO

Profesor de Cartografía

DOCTOR SALVADOR DEBENEDETTI
Profesor adjunto de Arqueología

DOCTOR PABLO MERIAN
Profesor de Geografía Física

INGENIERO MOISÉS KANTOR
Profesor de Geología

Escuela de Ciencias Químicas

DOCTOR ENRIQUE HERRERO DUCLOUX
Director y profesor de Química Analítica

DOCTOR FEDERICO LANDOLPH
Profesor de Química Orgánica

DOCTOR ENRIQUE J. POUSSART
Profesor de Química General

SEÑOR LEOPOLDO HERRERO DUCLOUX
Profesor de Farmacología

SEÑOR EDELMIRO CALVO
Profesor adjunto de Química Orgánica Farmacéutica

INGENIERO ALEJANDRO BOTTO
Profesor adjunto de Química Analítica Cualitativa General

DOCTOR ALEJANDRO M. OYUELA
Profesor de Terapéutica

DOCTOR MANUEL V. CARBONELL
Profesor suplente de Higiene

DOCTOR JUAN C. DELFINO
Profesor de Higiene

DOCTOR GUILLERMO F. SCHAEFER
Profesor de Química Analítica Especial

DOCTOR PEDRO T. VIGNAU
Profesor de Química Analítica

DOCTOR ALEJANDRO COGLIATI
Profesor adjunto de Farmacia Práctica

DOCTOR P. ABEL SÁNCHEZ DÍAZ
Profesor suplente de Química General

DOCTOR ATILIO A. BADO
Profesor suplente de Química Analítica Especial

DOCTOR SEGUNDO J. TIEGHI
Profesor suplente de Química Orgánica

SEÑOR JUAN E. MACHADO
Profesor suplente de Farmacia Práctica

DOCTOR MARTINIANO LEGUIZAMÓN PONDAL
Profesor suplente de Química Inorgánica

Escuela Anexa de Dibujo

SEÑOR E. COUTARET
Profesor de Dibujo geométrico y de perspectiva

SEÑOR E. BOUCHONVILLE
Profesor de Dibujo cartográfico y de relieve

SEÑOR JOSÉ FONROUGE
Profesor de Dibujo natural

SEÑOR ANTONIO ALICE
Profesor de Dibujo de arte y pintura

SEÑOR R. BERGHMANS
Profesor de Caligrafía

DOCTOR ROBERTO LEHMANN-NITSCHÉ
Profesor de Anatomía artística

Materias de correlación

PROFESORES TITULARES

INGENIERO TEOBALDO RICALDONI
Complementos de Física

INGENIERO JOSÉ A. MEDINA
Cálculo

DOCTOR FEDERICO SÍVORI
Microbiología

DOCTOR JACOBO LAUB
Física experimental

INGENIERO VIRGILIO RAFFINETTI
Complementos de Matemáticas

SEÑOR EMILIO COUTARET
Dibujo lineal

PADRINO DE TESIS

DOCTOR PEDRO T. VIGNAU

A MIS PADRES

A MIS HERMANOS

A MI COMPAÑERO DE ESTUDIOS

DOCTOR NAZARIO ALVAREZ

SEÑORES ACADEMICOS :

SEÑORES PROFESORES :

El entusiasmo que la brillante conferencia de M. Dutoit sobre Volumetría físico-química despertó en mi espíritu, me decidió á presentar como última prueba de mis estudios universitarios un trabajo teórico-práctico sobre este tema en el que pudiera metódicamente demostrar la importancia de esta nueva rama de la Química Analítica destinada á producir tan variados y útiles frutos.

Creí en un principio que no omitiendo esfuerzos ante las dificultades que aparecieran á mi encuentro, ellas serían salvadas y podría presentar un trabajo en armonía con la importancia del tema elegido y que fuera digno de la elevada consideración de vosotros, pero la falta de experiencia de todo aquel que al abandonar las aulas universitarias entra por primera vez de lleno á actuar en los admirables dominios de la ciencia, me ha convencido de la modestia de mi posición ante la magnitud de la tarea que me he impuesto por lo que sólo espero que seréis indulgentes, disculpando las deficiencias que en este estudio hayáis podido encontrar.

Presento á vosotros una serie de experiencias realizadas con toda minuciosidad en el laboratorio, en

las que se evidencia la importancia que la Volumetría físico-química está destinada á tener en un porvenir no muy lejano, por su aplicación á las investigaciones científicas y á los trabajos industriales que previamente requieren análisis rápidos y exactos. Nuevo es el tema, variado y complejo su programa, ámplios los horizontes que él abarca por lo que este estudio representa un pequeño jalón, el más modesto quizás, colocado en el largo camino que es necesario recorrer para abordar el tema en toda su extensión.

Antes de continuar permitidme expresar mi más íntimo agradecimiento al Doctor Pedro T. Vignau quien además del apoyo moral é intelectual que en todo momento me prestara, me dispensa hoy el alto honor de acompañarme en este acto.

No puedo en esta oportunidad dejar de dedicar un recuerdo cariñoso á la memoria del sabio Profesor Doctor Emilio Bose cuyas lecciones me han guiado siempre en el curso de este trabajo.

Cúmpleme agradecer aquí la dedicación y las lecciones recibidas de todos los que fueron mis maestros.

Igualmente quedo agradecida á todos aquellos compañeros que contribuyeron con tan buena voluntad á proporcionarme datos que he utilizado en la realización de mi tarea.

SUMARIO

- I... Introducción.
- II... Ideas generales sobre Volumetría ordinaria.
- III. Volumetría físico-química.
 - a.* Disociación electrolítica.
 - b.* Medida de la conductibilidad.
- IV. Dosajes ensayados.
 - a.* Neutralización.
 - b.* Precipitación.
 - c.* Desplazamiento.
- V... Conclusiones.

CONTRIBUCION AL ESTUDIO
DE LA
VOLUMETRÍA FÍSICO-QUÍMICA

INTRODUCCIÓN

El 12 de Marzo de 1910, el Profesor Paul Dutoit dió una conferencia en la Société Chimique de France (1), llamando justamente la atención del mundo científico dada la originalidad de su estudio que abría un nuevo rumbo á la investigación científica, implantando un método de análisis químico que cambiaba fundamentalmente los procedimientos volumétricos universalmente consagrados por largos años de experimentación. El ponía de manifiesto con toda claridad una nueva manera de investigar, hacia la aplicación del método de las conductibilidades, que ya había descrito Berthelot en el año 1891, al análisis del vino.

Denominó á este nuevo método volumetría fisico-química porque el final de la reacción no era dado por un viraje coloreado ó por el cambio de aspecto de la solución sinó por la determinación de una constante física: la conductibilidad eléctrica.

(1) *Bulletin de la Société Chimique de France*, 5 de Junio 1910.

Este método consiste en tomar la conductibilidad de un volúmen conocido de una solución dada y medir las modificaciones que ella experimenta después de adiciones sucesivas de reactivos titulados. Los valores así obtenidos son representados por gráficos contruidos sobre ejes de coordenadas rectangulares en los que las ordenadas expresan las cantidades proporcionales á las variaciones de la conductibilidad y las abscisas, la cantidad de reactivo empleado, medida en centímetros cúbicos.

La curva así obtenida presenta uno ó varios puntos de inflexión que indican la saturación de los cuerpos existentes en la solución.

Aun cuando su método puede tener numerosas y muy variadas aplicaciones, M. Dutoit eligió para su conferencia el análisis del vino, pues los inconvenientes diversos que presentan los métodos actuales ya sea para la determinación de la acidez, debido á que se trata de un líquido generalmente coloreado, ya sea para el dosaje de las diversas sales minerales, que se dificulta por la abundancia de materias orgánicas de funciones químicas tan diversas como existen; la elección del vino como tema le permitía directamente demostrar las grandes ventajas de la volumetría físico-química, que no sólo puede medir rápida y exactamente la acidez, sino determinar cuantitativamente los sulfatos, cloruros, fosfatos, sales de calcio, etc., que se pueden medir directamente con una rapidez que en manera alguna está reñida con la exactitud.

Cuestión importante fué á no dudarle, la elección de un reactivo capaz de dar combinaciones sucesivas con los diversos elementos del vino y que le permitiera así combinar varios dosajes en una sólo operación, de manera que una sólo curva representara tam-

bién varios datos analíticos, todo lo cual fué resuelto favorablemente con el empleo de la solución de barita normal cuarto.

Este reactivo precipita, en primer término, los sulfatos alcalinos del vino, dando los hidratos correspondientes, los que terminada la precipitación del sulfato de bario saturan los ácidos libres hasta obtener el vino neutro, estado especial en que la concentración de los iones hidrógeno ha llegado á ser igual á aquella de los iones oxhidrilos.

Por otra parte, el vino contiene sustancias en falsa solución que recién se hacen visibles después de la neutralización con la barita.

Estas materias son estables en solución ácida y flotan poniéndose de manifiesto cuando están sumergidas en medio neutro, según las leyes establecidas por Hardy y por Perrin, pero al encontrarse ellas en suspensión se produce una disminución en la conductibilidad que es tanto mayor cuanto que el copo formado es más absorbente lo que quiere decir, que una parte de los elementos conductores son sustraídos de la solución.

Según M. Dutoit si se continúa la adición de la barita se provoca la formación de mayor cantidad de sustancias coloidales en suspensión, al mismo tiempo que la barita se combina á los ácidos débiles de gran peso molecular como el ácido tánico, para formar sales insolubles y gelatinosas poniendo en libertad las bases débiles combinadas (amoníaco).

Observa además, que en el mismo momento en que no se pone más materia colóide en suspensión visible, la absorción de materia conductora queda terminada y desde ese momento la conductibilidad aumenta proporcionalmente á la concentración de la barita.

Investigadores distintos han obtenido siempre datos comparables en todas las determinaciones de esta naturaleza hechas en los vinos, á excepción de la correspondiente á la precipitación de las materias colóides, en la que siempre ha habido alguna divergencia.

El desacuerdo de los resultados en esta parte del análisis depende según Dutoit de la manera distinta de operar, inconveniente fácilmente subsanable por una convención que reglamente la técnica en las operaciones y uniforme los métodos de observación.

Cuando terminan de precipitar los sulfatos, se filtran y el vino queda límpido hasta que se agregan algunos décimos de centímetro cúbico de barita. Suele después manifestarse un enturbiamiento al agregar las primeras gotas del reactivo, que por agitación desaparece y recién se hace persistente cuando se llega á la neutralización.

Filtrando este precipitado nuevo que se ha formado se ve que presenta el aspecto de una masa gelatinosa bastante coloreada en amarillo; no tiene composición y solubilidad bien definidas pues que lavado con agua destilada su composición cambia constantemente. Ha demostrado que tanto en las aguas de lavaje como en el precipitado que queda hay materias orgánicas y bario.

El precipitado contiene además del tanino y materias colorantes otras sustancias orgánicas y esto lo ha comprobado porque la cantidad total de estos dos cuerpos existentes en el vino es inferior á la totalidad de materias orgánicas del precipitado.

Como se ve, es bastante complejo el precipitado que forma la barita, pues él contiene taninos, glucósidos, materias colorantes y en general cuerpos cuyo peso molecular es muy grande y es á este conjunto que por abreviación denomina M. Dutoit *materias tanantes*.

Dice él mismo, que siendo el vino una solución ácida, las materias en suspensión colóide se cargan positivamente y es ésta la razón por la que una cierta cantidad de iones hidrógeno como ya lo ha dicho antes, son absorbidos por ellas.

En el momento que el vino es neutro, las mismas sustancias coloidales no tienen carga eléctrica pues ellas no absorben más iones hidrógeno que iones oxhidrilos.

Inmediatamente que el vino es adicionado de álcali en exceso, las sustancias en solución colóide se cargan negativamente y aquí por consiguiente son los iones oxhidrilos los absorbidos.

Naturalmente que teniendo conocimientos de todas estas ideas se encuentra la explicación de las anomalías que se observan en los diferentes métodos que permiten seguir la neutralización del vino.

La concentración pues de los iones hidrógenos será influenciada por la presencia ó ausencia en el vino de las materias tanantes, pues sería más fuerte dicha concentración antes del punto neutro y más débil después si el vino no contuviera materias tanantes.

Cuando las materias tanantes, cargadas positivamente por los ácidos, han tomado una carga negativa después de adición del álcali, ellas deben ser *precipitadas* por los iones positivos según la regla de la valencia, exactamente los mismo que si se tratara de colóides inorgánicos.

Todos los colóides son precipitables por las soluciones salinas; los ácidos y las bases actúan en el mismo sentido aún cuando sean fuertes, mientras no provoquen reacciones químicas; pero la naturaleza de la sal tiene una cierta influencia sobre la precipitación y ésta es debida á la valencia del metal, es decir que para el caso del vino, asegura M. Dutoit, será

necesario una cantidad menor de iones Ba^{++} , que son bivalentes, para precipitar los colóides, que iones Na^+ que son monovalentes.

La práctica ha confirmado esto, pues basta agregar pequeñas cantidades de barita, una vez neutro el vino, para precipitar las materias tanantes, mientras que con la soda la precipitación es lenta y se produce sólo después que hay exceso de reactivo.

Como se ve, con una sola operación bastante rápida por cierto, se pueden determinar cuantitativamente varias sustancias contenidas en el vino, con una aproximación superior muchas veces á aquella que da la gravimetría y la volumetría ordinaria.

La curva (fig. A) tomada de entre las varias publicadas por M. Dutoit, permite dar una idea precisa y clara de los diversos datos que con una misma operación se pueden conseguir.

En ella la fracción AB representa la precipitación del sulfato de potasio por la barita dando hidrato de potasio que neutraliza los ácidos libres; en el punto B la precipitación del sulfato de bario es terminada y el álcali entonces satura los ácidos, así que la parte BC de la curva representa una neutralización. En el punto C el vino es neutro y él ha demostrado con determinaciones precisas que no hay ni exceso de ácido ni de álcali. La curva CD representa la precipitación de las materias colóides de que tanto se ha ocupado y es ésta la parte de la curva en la que difieren las observaciones hechas por los distintos autores que se han dedicado. En el punto D ya ha terminado la separación de sustancias colóides y por lo tanto la absorción y desde ese punto el aumento de conductibilidad dado por DE es debido á la presencia de la barita.

Análisis del vino con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ $\frac{N}{4}$

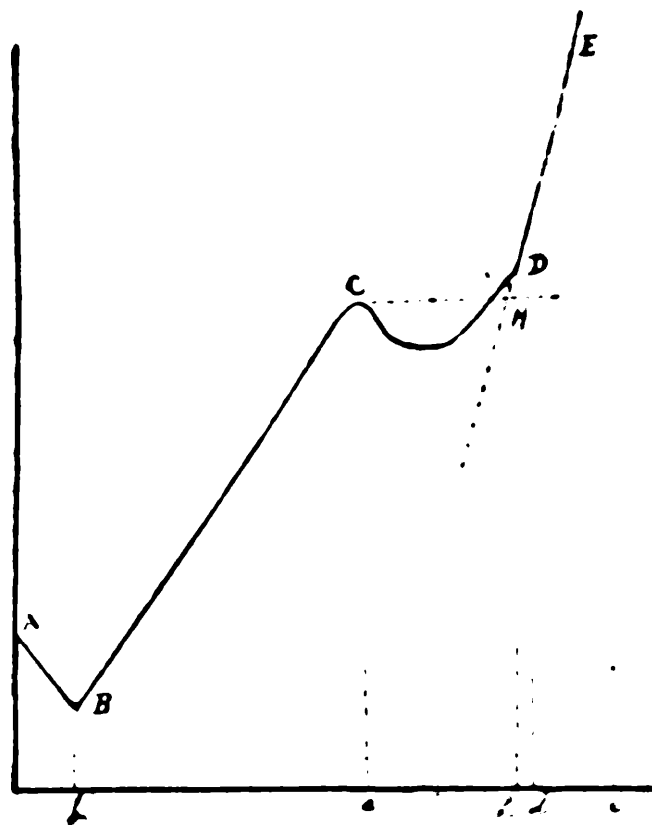


Fig. A.

Según el mismo autor, el análisis físico-químico del vino dá datos cualitativos de una serie de otros constituyentes que los ya mencionados.

Muchas críticas se han hecho á la aplicación del método al análisis del vino por algunas diferencias observadas en los resultados al compararlos con aquellos obtenidos por otros procedimientos y que serán debidos sin duda á la complejidad del líquido sometido á estudio.

Es por esta razón que mi trabajo sugerido por este anterior, lo he efectuado sobre soluciones muy simples para poder así ver si había exactitud en los resultados obtenidos.

Sin embargo antes de entrar á ello, creo necesario exponer el estado actual de la volumetría ordinaria para ver como se encuentra ahora que aparece más de lleno la volumetría físico-química y que seguramente en muchas determinaciones la reemplazará.

Inmediatamente haré una breve exposición sobre las bases de la volumetría físico-química y disociación electrolítica cuya medida me dá el grado de conductibilidad de los electrolitos, dato muy necesario para efectuar el cálculo en el método que nos ocupa.

Después detallaré la serie de ensayos según el siguiente plan:

1° De neutralización.

- a) Base muy disociada por ácido muy disociado.
- b) Base poco disociada por ácido muy disociado.
- c) Acido poco disociado por base muy disociada.
- d) Mezcla de ácidos monobásicos muy disociado uno, y poco disociado el otro.
- e) Acido bibásico muy disociado.
- f) Acido bibásico regularmente disociado.
- g) Acido tribásico poco disociado.
- h) Acido tribásico muy disociado.

2° De precipitación.

- a) Sal de calcio.
- b) Sal de estroncio.
- c) Sal de bario.
- d) Sal de hierro.
- e) Sal de zinc.

3° De desplazamiento.

- a) Sal de amonio.
 - b) Acetatos.
 - c) Clorh. de morfina.
 - d) Clorh. de cocaína.
 - e) Clorh. de quinina.
 - f) Sulfato de brucina.
 - g) Sulfato de estriknina.
-

IDEAS GENERALES

SOBRE

VOLUMETRÍA ORDINARIA

En los métodos volumétricos, las determinaciones cuantitativas de las sustancias disueltas se efectúan calculando el porcentaje de éstas por la cantidad de reactivo de título conocido que ha sido necesario agregar para obtener la saturación de dichas sustancias.

Cuando el momento preciso de la saturación no se produce con un fenómeno brusco, que anuncie un cambio en el equilibrio del sistema perfectamente apreciable y aparente en las condiciones ordinarias, le es indispensable al operador recurrir á reacciones secundarias, producidas por los indicadores que son sustancias colorantes de origen orgánico que tienen función ácida ó básica débiles y que gozan de la particularidad de que sus sales presentan coloraciones diferentes de aquellas que tenían al estado anterior á su neutralización.

De las teorías que explican el mecanismo de estas reacciones coloreadas, citaré la teoría electrolítica

estudiada por W. Ostwald (1) y la teoría térmica basada en la teoría termoquímica de Berthelot (2).

La teoría electrolítica considera á los indicadores como electrolitos por ser ácidos y bases é interpreta las reacciones que ellos producen por variaciones de la disociación que pueden ser causadas por dilución ó por adición de una sustancia extraña.

Para comprender mejor el mecanismo de estas reacciones, me ocupo de los cambios de coloración en soluciones coloreadas, cambios muy conocidos y que son producidos por las causas arriba enunciadas.

Se sabe que en una solución coloreada, cada ion posee con respecto á la luz un poder absorbente definido que varía cuando ese ion se une á otro. Por ejemplo, el cloruro cúprico tiene un color verde que es dado por las moléculas no disociadas; pero si se diluye en gran cantidad de agua inmediatamente aparece el color azul propio del ion cobre y que por lo tanto lo poseen todas las sales cúpricas disueltas en mucha agua.

Si se añade á una solución de cloruro cúprico, ácido clorhídrico, se produce una retrogradación en la disociación y vuelve rápidamente á tomar su color verde.

La determinación cuantitativa de cambios de tinte progresivos constituye un método cómodo para estudiar los equilibrios químicos y fué introducido en la ciencia en el año 1855 por Gladstone.

En fenómenos de este género se basa la teoría de los indicadores empleados en el análisis cuantitativo.

Según la teoría electrolítica, los indicadores, que siempre son ácidos y bases débiles ofrecen cambios

(1) WISSENSCH, *Grundlagen der Anal. chem.*, pág. 117.

(2) BERTHELOT, *Les lois numériques*, T. I, 1897.

de coloración debido á que poseen radicales que al estado de ion tienen un color diferente de aquel que tenían en la molécula eléctricamente neutra.

Así la fenolftaleína es un indicador ácido, que no disociado ó en presencia de iones hidrógenos, es incolora; pero en cuanto la solución se vuelve débilmente alcalina, se forma la sal más fuertemente disociada y aparece el color rojo intenso de su anion.

Como la fenolftaleína, todos los indicadores que son ácidos débiles conducen á buenos resultados en los dosajes, pues una pequenísimas cantidad de iones hidrógeno son suficientes para producir una disminución de la disociación y volverla incolora; mientras que si se tratara de un ácido fuerte ó medio, se necesita un exceso de dichos iones. Sin embargo debe tenerse cuidado que no sea tampoco un ácido enteramente débil por lo que en presencia de un exceso de base, la sal que forma el indicador y la base sería fuertemente hidrolizada y el cambio de color no se observaría.

Este error se producirá en mayor grado cuando la base que reacciona fuese más débil. Así por ejemplo, con el mismo indicador citado que es un ácido muy débil, no se puede titular el amoníaco porque la sal que forma es fuertemente hidrolizada y el color rojo desaparecería mucho antes de que el ácido añadido hubiera neutralizado todo el amoníaco. En la titulación de bases fuertes la fenolftaleína dá resultados muy precisos por ser muy débilmente disociada y el color rojo de su ion negativo aparece en cuanto hay un pequeño exceso de la base fuerte.

Es á causa de la hidrólisis, que se ha formulado una regla que dice: que conviene evitar, hacer una titulación de una base débil con un indicador que sea

ácido débil y viceversa, un ácido débil no se dosará usando un indicador que sea una base débil (1).

Oportuno es recordar aquí una teoría muy reciente respecto á los virajes de los indicadores que ha sido dada á conocer por Stieglitz (2) y Hantzsch (3) con la que demuestran que la retrogradación en la disociación electrolítica del indicador produce una isomerización y que es ésta la que produce el cambio de tinte.

La teoría térmica está basada en la diferencia de los calores de neutralización. Según ella los ácidos que tienen mayor calor de neutralización (ácidos fuertes) desplazan con toda facilidad á los que desprenden pocas calorías (ácidos débiles) y para que la sustitución de un ácido en una combinación salina, por otro sea total, es necesario que haya una gran diferencia en el calor de neutralización de los dos ácidos (4).

Es por esta razón que los indicadores (ácidos ó sales de ácidos débiles) pueden utilizarse con buenos resultados en volumetría.

En vista de que se puede conocer con exactitud el valor térmico mínimo que debe presentar un ácido para desplazar totalmente un indicador dado, se han clasificado los principales indicadores en tres grupos:

I. Indicadores desplazados totalmente por ácidos que desprenden por lo menos 13.5 calorías.

II. Indicadores desplazados por ácidos que desprenden por lo menos 12 1/2 calorías.

(1) NERNST, *Traité de Chimie Générale*, T. II, pág. 106, 1912. Trad. Corvisy.

(2) *Journ. Americ. Chem. Soc.*, XXV, 1112, 1903.

(3) *Ber. deutsch. Chem. Ges.* XL, 3017, 1907.

(4) DENIGÈS, *Précis de Chimie Analytique*, pág. 373, Paris, 1907.

III. Indicadores desplazados hasta por cuerpos de función ácida débil pero que desprenden por lo menos 7.5 calorías.

Sirviéndose de estos reactivos coloreados, la volumetría resuelve con bastante buen resultado la gran cantidad de problemas que pueden presentarse en un laboratorio; todo consiste en saber elegir el que conviene en cada caso.

Los problemas más sencillos son los de titular soluciones que contienen un ácido ó un hidrato alcalino sólo; son ya más complicados cuando se presentan mezclas de ácidos. Si la mezcla es de dos ó más ácidos fuertes, la volumetría generalmente no puede sino determinar la acidez total; pero en el caso de que sean de fuerza diferente los dosa aisladamente combinando indicadores capaces de reaccionar con cada uno de los ácidos.

En el caso de ácidos polibásicos, los considera como mezclas de ácidos de distinta fuerza y resuelve así el problema como si fuera el caso anterior.

Más complicado es el caso de titulaciones en líquidos coloreados, problema que se resuelve con alguna dificultad, cuando se busca el final de la reacción con un indicador externo y se hace el ensayo por *toques*; pero que conduce á mejores resultados cuando se usa indicador interno. El único que puede emplearse para estos casos es la fluoresceína que en medio débilmente alcalino produce una fluorescencia bastante visible á pesar de la coloración del líquido.

Hay casos en que los indicadores usados no pueden indicarnos el final de la reacción y esto sucede con ciertas sales que una vez neutras tienen acción sobre los reactivos coloreados, como ser sales de manganeso, cobalto, cromo, etc.; pero se resuelve el proble-

ma usando para efectuar el dosaje del ácido libre una solución de nitrato de cobre amoniacal.

Vemos pues, que la volumetría ordinaria con bastante facilidad resuelve á la par que con gran rapidez, todos los análisis posibles siendo los resultados por lo general satisfactorios.

Más adelante veremos que para los mismos casos, la volumetría físico-química, dá resultados más exactos en las titulaciones siendo con frecuencia el procedimiento más cómodo. El estudio de las curvas obtenidas con los resultados sacados de las experiencias hechas en el laboratorio, me ha permitido ver que las de neutralización no dan solamente datos sobre la concentración molecular de una solución en ácidos ó en bases, sino también sobre la disociación electrolítica y en caso de tratarse de mezclas de ácidos, sobre la proporción y fuerza de los distintos componentes.

En el único caso que puede conducir á error la aplicación del método de las conductibilidades es cuando hay hidrolización muy marcada (1) pues se producen perturbaciones que modifican el comportamiento general de las curvas que expresan los resultados (2).

La disociación hidrolítica ó hidrólisis, se produce cuando el agua, como disolvente, toma parte en la reacción, es decir, que se produce la descomposición de una sal en ácido y base por absorción de los constituyentes del agua y es la presencia de este ácido ó de esta base así formada que conduce á errores, pues influyen en la conductibilidad del líquido.

(1) HANS-MEYER, *Guida pratica alla ricerca quantitativa dei Complessi Atomici*. Trad. Mascarelli, pág. 66, Torino, 1906.

(2) GUARESCHI, *Nuova Enciclopedia di Chimica*. Vol. I, pág. 479.

La fuerte hidrólisis se produce cuando la base y el ácido son los dos débiles y es menor cuando sólo el ácido ó la base es débil, pero en todos los casos conduce á errores.

Pienso, sin embargo, que el método del cual me ocupo sin suplantiar la gravimetría ni la volumetría, ha de reemplazarlas en muchas de sus aplicaciones entrando en la práctica corriente de los laboratorios científicos é industriales.

VOLUMETRÍA FÍSICO-QUÍMICA

Para conocer el final de una reacción, además de los indicadores coloreados que son los que con más frecuencia se usan, puede el investigador dirigirse á varias propiedades comunes á todas las materias.

Cuando se añade á una solución un reactivo adecuado, las propiedades de la solución varían en razón directa con la cantidad de reactivo empleado (1).

En la volumetría ordinaria el límite de saturación se reconoce generalmente ya sea por la producción de un precipitado, ya sea por una manifestación apreciable en la solución ó también por el cambio de color del indicador; pero las modificaciones de las demás propiedades, densidad, viscosidad, punto de fusión, índice de refracción, conductibilidad eléctrica, etc., pueden perfectamente servir para demostrar el límite de una reacción, siempre que cada una de estas propiedades presente un valor característico cuando la reacción volumétrica ha sido terminada.

Los procedimientos volumétricos que utilizan estas

(1) DUTOIT, *Revue Générale des Sciences pures et appliquées*, 30 de Agosto 1910.

propiedades sin recurrir á reacciones químicas secundarias como son las que se utilizan con el empleo de los indicadores, constituyen la volumetría físico-química.

Para que la volumetría físico-química pueda sustituir los métodos analíticos en uso, no basta que la constante física considerada tome un valor característico al fin de la reacción, es necesario también que la determinación sea rápida y suficientemente exacta para permitir el análisis de soluciones aún cuando sean muy diluidas.

La propiedad que presenta mayores ventajas por la facilidad de sus medidas, la comodidad de la observación y la exactitud de sus resultados, es la conductibilidad eléctrica, razón que explica la preferente atención que ella ha merecido en la volumetría físico-química.

Siendo la conductibilidad eléctrica una función de la disociación electrolítica, no es posible interpretar los datos de la una sin tener los fundamentos de la otra, por lo cual creo de oportunidad estudiar someramente los fundamentos científicos en que se basa la disociación electrolítica antes de ocuparme de los principios fundamentales que permiten apreciar cuantitativamente, la conductibilidad eléctrica en las diversas soluciones ácidas, básicas ó neutras ya sean ellas concentradas ó diluidas.

DISOCIACION ELECTROLÍTICA

Se ha observado que para las sales, los ácidos y las bases en solución acuosa, la presión osmótica y el punto de congelación, alcanzan al doble del valor que por su peso molecular calculado al estado gaseoso ó

en solución en otros disolventes debieran tener, lo que se explica admitiendo que las soluciones acuosas presentan, sobre todo cuando son diluidas, un estado especial de los cuerpos disueltos caracterizado por la extrema separación de sus moléculas lo que confirma las modificaciones en las propiedades que estos cuerpos presentan en sus soluciones.

El hecho que ciertas sustancias cuando se encuentran en solución acuosa, se dividen en partes más simples ó independientes, se designa bajo el nombre de *disociación electrolítica* (1) y las materias que presentan este fenómeno se llaman *electrolitos*.

Una cuestión importante que se presenta inmediatamente es la de saber cuales son los productos de la disociación.

Se sabe que el ácido clorhídrico posee un peso molecular, al estado gaseoso, de 36.468 correspondiente á la fórmula HCl. Por otro lado también se sabe que una molécula-gramo de una materia cualquiera disuelta en un litro de agua, desciende el punto de congelación de 1°85 C.

Si se mide la cantidad de este cuerpo necesaria para producir el descenso indicado, se encuentra que bastan alrededor de 19 gramos, es decir, la mitad más ó menos del peso representado por la fórmula HCl y la única interpretación satisfactoria de este hecho es que el ácido clorhídrico esté disociado en $\overset{+}{\text{H}}$ y $\overset{-}{\text{Cl}}$; pero estos dos elementos dice Nernst no los podemos caracterizar fácilmente, el hidrógeno y el cloro no nos son conocidos á la temperatura ordinaria sino bajo la forma de H_2 y Cl_2 y cuando se hace hervir una

(1) OSTWALD, *Eléments de Chimie Inorganique*, Trad. Lazard. T. I, pág. 235, Paris, 1904.

solución acuosa de ácido clorhídrico se desprende H Cl y no Cl é H libres.

La admisión de esta hipótesis, habría sido difícil, si razones posteriores no la hubieran mostrado indispensable, dando á la vez nociones más completas sobre la naturaleza de los productos de disociación de los electrolitos.

Para explicar el valor que alcanza la presión osmótica y el punto de congelación en algunas sales, se ha supuesto una división en ácido y base, pero esta disociación hidrolítica no sería aplicable sino á un número limitado de casos y de ninguna manera al fenómeno general que presentan los ácidos y las bases en solución acuosa.

Las sustancias que presentan una presión osmótica superior y un punto de congelación inferior al que les corresponde, son precisamente aquellas que en solución acuosa conducen la corriente eléctrica, es decir, los electrolitos, sustancias que disueltas en otros disolventes pierden su conductibilidad como también sus propiedades osmóticas y crioscópicas *anormales* (1), si así puede llamarse el aumento que experimentan estas dos últimas propiedades.

Comparando los efectos que produce una corriente eléctrica aplicada á un metal sólido ó líquido, con aquellos observados en una solución electrolítica, se llega á comprobar que ellos son diferentes.

La experiencia enseña que cuando la corriente eléctrica pasa del metal del electrodo á una solución, se acompaña según los casos de una disolución del metal ó de una separación en el electrodo de las materias que se encuentran en el líquido.

(1) NERNST, *Traité de Chimie Générale*. Trad. Corvisy. T. I, pág. 407 y sig. Paris, 1911.

El pasaje de la corriente eléctrica por los conductores metálicos, no les hace sufrir otra modificación, que una elevación de temperatura.

Si en una cuva de cuarzo se coloca agua tan pura como sea posible y en ella se sumergen dos electrodos de platino unidos á una pila, no se observa una corriente eléctrica apreciable. Si en vez de agua, se coloca en un recipiente apropiado, ácido clorhídrico gaseoso ó amoníaco en el mismo estado, aplicando después la corriente tampoco se observa el pasaje de dicha corriente. Disolviendo uno de ellos por ejemplo, el clorhídrico en el agua y sometiéndolo nuevamente á la acción de la corriente eléctrica, ésta pasará fácilmente.

Es posible que el ácido clorhídrico en solución acuosa se encuentre en un estado molecular distinto de aquel que tiene al estado gaseoso, por volverse conductor en la primera de estas condiciones y no en la segunda. Como resultado del pasaje de la corriente se tiene cloro libre en el sitio por donde la corriente entra en la solución, en el anodo, é hidrógeno á la salida de la electricidad, en el catodo; es decir, que uno de los elementos del electrolito marcha en el sentido de la corriente y el otro en la dirección opuesta.

Para explicar esto se admite que las partes en que se descompone un electrolito, se polarizan distintamente ó mejor dicho se cargan positiva y negativamente. Estas partes constitutivas de los electrolitos que pueden reaccionar independientemente los unos de los otros y que son capaces de cargarse de electricidad, son los iones.

En la solución todo el ácido no se encuentra al estado de iones, una parte solamente se halla disociada, es decir que todavía subsisten moléculas eléctricamente neutras.

La parte disociada es la que conduce la corriente eléctrica, de ella también depende la velocidad de la reacción y el equilibrio químico. Una solución electrolítica será tanto más conductora, tendrá una resistencia menor, cuando la fracción disociada de la sustancia en solución sea mayor. Esto explica las grandes desigualdades que las soluciones ácidas equivalentes presentan en su conductibilidad eléctrica y actividad química, lo que ha hecho que se denominen ácidos y álcalis fuertes ó débiles según la cantidad de iones hidrógeno ú oxhidrilos que se encuentren en sus soluciones.

Por lo que dejo escrito se deduce que la conductibilidad eléctrica es función de la concentración de los iones en el electrolito y de la velocidad propia de emigración de estos iones. Se sabe que la concentración de los iones para una misma concentración de diversos electrolitos, depende del coeficiente de disociación de los electrolitos y que por otra parte las velocidades propias de emigración de los diversos iones son frecuentemente muy diferentes las unas de las otras.

Los electrodos sumergidos en una solución disociada y ligados á un manantial de electricidad, se cargan uno de ellos positiva y el otro negativamente, ejerciendo atracciones y repulsiones sobre los iones de la solución, cargados también ellos mismos de electricidad libre.

Como resultado de estas acciones eléctricas se observa el desplazamiento de los iones al travez del líquido; hay una verdadera emigración de ellos y es esto lo que se designa con el nombre de corriente eléctrica en un electrolito.

Además de la naturaleza de los iones es muy importante conocer el estado de disociación de un electrolito, porque como hemos dicho de ella dependen otras propiedades.

El grado de disociación de un electrolito, se puede determinar por dos medios distintos é independientes el uno del otro: por la presión osmótica y por la conductibilidad eléctrica.

Como en este trabajo he empleado este último método que se efectúa bastante bien por el procedimiento indicado por Kohlrausch, será del único que me voy á ocupar y el que describiré con todo detalle.

MEDIDA DE LA CONDUCTIBILIDAD

La conductibilidad depende directamente del grado de disociación del electrolito y para conocerla se mide la resistencia que la solución presenta al pasaje de una corriente eléctrica. Como se sabe que la resistencia está en razón inversa de la conductibilidad, porque cuanto más conductora es una solución, menos resistencia presenta, conociendo ésta se puede calcular la otra, es decir la conductibilidad, que es la que se utiliza para expresar los resultados de los dosajes.

El aparato empleado para la medida de las resistencias no es otro que el puente de Kohlrausch que consta de las siguientes partes:

De un aparatito de inducción que se pone en movimiento por medio de un manantial eléctrico, ya sea una pila ó un acumulador. Conviene que sea pequeño para que tenga pocas vueltas de hilo de cobre ó espiras, porque así exige poca electricidad y se evita la

polarización. Debe también vigilarse que el interruptor produzca oscilaciones rápidas, porque así se sienten en el teléfono sonidos mucho más netos y por consiguiente conducen á mayor exactitud en las lecturas que han de hacerse.

Consta además de una caja de resistencias y un puente para la medida, que consiste este último en un hilo de platino, de aleaciones de paladio ó de otros metales, de algo más de un metro de largo, tendido sobre una escala de madera dividida en milímetros en una longitud de cien centímetros. Sobre este se desliza con toda facilidad una corredera que establece un contacto continuo con el hilo estirado, por medio de un índice metálico.

Por último tiene un teléfono ó micrófono que está ligado al puente por finos conductores de cobre y sirve de indicador de la corriente.

Existen varios modelos de recipientes, para colocar los electrolitos, que se prestan para medir las resistencias; pero aquí voy á describir sólo el que he usado, del cual presento la figura B. Consta de un vaso de vidrio de forma cilíndrica, de una capacidad de casi treinta centímetros cúbicos. En la parte superior y central tiene una boca esmerilada que se tapa perfectamente por medio de un termómetro sensible dividido en décimos de grado centígrado.

Lateralmente tiene dos pequeños tubos de vidrio por el interior de los cuales pasa un hilo de platino que soldados sostienen los electrodos platinados dentro del vaso. Los tubitos de vidrio se llenan de mercurio por la extremidad libre que es abierta siendo cerrada aquella por la cual se sueldan al vaso de resistencias.

Exteriormente los hilos de platino están en comunicación con hilos de cobre que van á terminar á dos

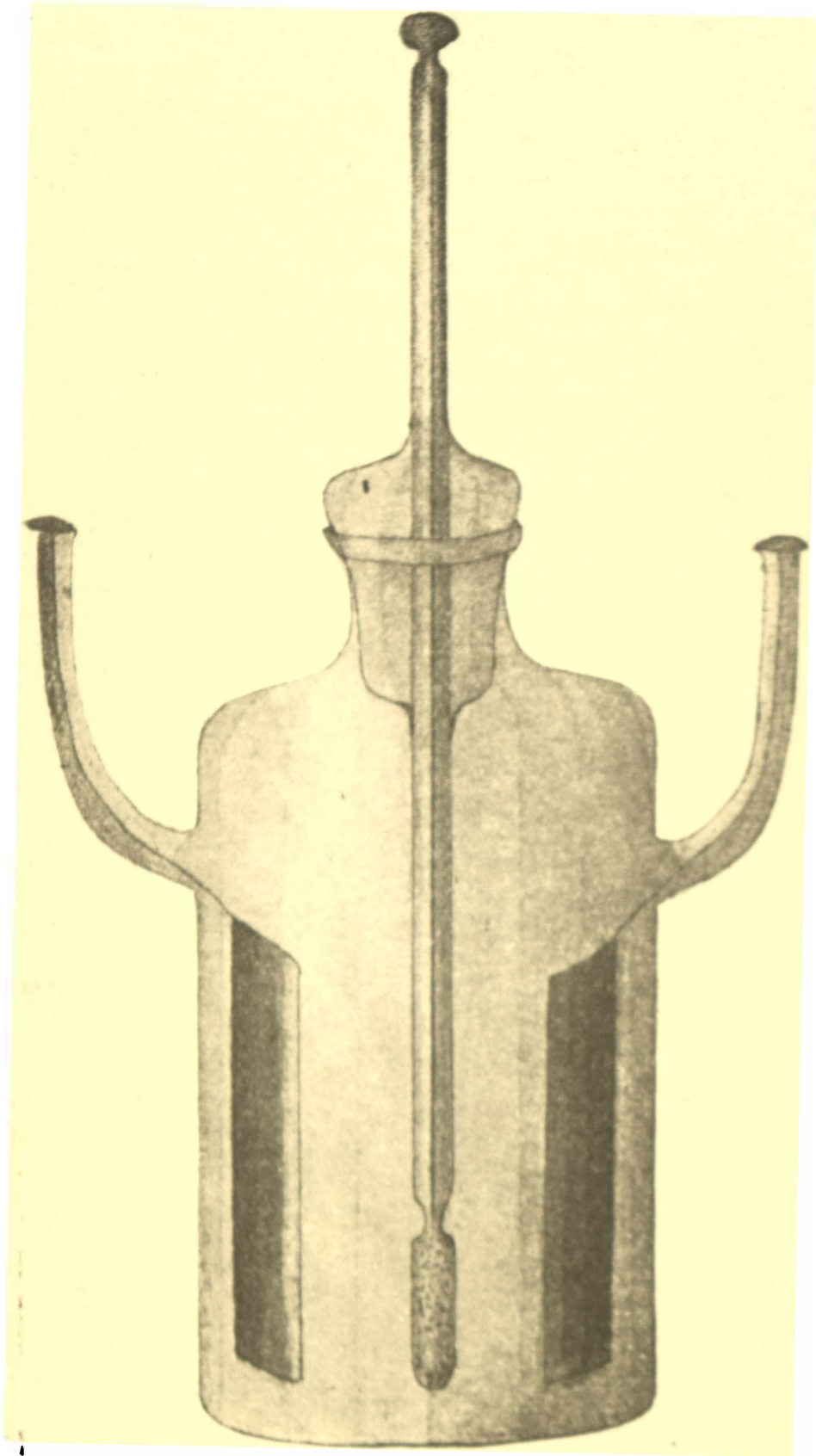


Fig. B.

dedales (godets), llenos de mercurio á uno de los cuales llega también un conductor del manantial eléctrico y el otro está ligado á uno de los extremos del hilo del puente.

Como he dicho los electrodos deben ser platinados y esta operación debe efectuarse cada vez que el platinado haya sido sacado por un roce cualquiera. Para platinar los electrodos se coloca en el recipiente una solución diluida de ácido cloroplatínico y se hace pasar una corriente invirtiéndola de vez en cuando; se continúa así por algún tiempo hasta que cada uno de los electrodos haya funcionado como catodo por lo menos un cuarto de hora.

Según Kohlrausch se obtiene mejor resultado si se hace el platinado con una solución que contenga una parte de ácido cloroplatínico y 0.008 de acetato de plomo en 30 de agua.

El vaso de resistencias debe estar siempre dentro de un baño de agua para obtener una temperatura más constante.

Para medir la resistencia de la sustancia sometida al análisis se procede de la manera siguiente: se busca, deslizando la corredera sobre el puente, el punto en que no se siente ruido en el teléfono ó mejor dicho el ruido mínimo y en ese momento se tiene

$$r : R = a : b$$

donde

r = resistencia buscada.

R = resistencia conocida.

a = segmento del hilo comprendido entre el 0 del puente y el índice.

b = segmento del hilo comprendido entre el índice y la graduación 100 del puente.

De esta igualdad se deduce el valor r que es el que se utiliza

$$r = \frac{R.a}{b} \quad (\text{I})$$

Es este uno de los elementos necesarios para determinar la conductibilidad de los electrolitos y el otro es la constante del vaso de la que inmediatamente me ocupo.

Para determinar la constante se emplean soluciones de conductibilidad conocida; Kohlrausch aconseja:

Cloruro de sodio al . . .	26.4 gr. %
Sulfato de magnesio al . . .	17.3 " "
Acido acético al	16.6 " "

y por esta razón las he usado, midiendo sus resistencias en el recipiente arriba descrito.

Las resistencias obtenidas han sido:

Con Na Cl	=	1.045
Con Mg SO ₄	=	5.500
Con CH ₃ — COOH	=	117.000

á la temperatura de 18°4 C.

Las conductibilidades de estas soluciones han sido calculadas por las fórmulas:

Para Na Cl al 26.4 gr. %

$$K = 0.00002015 + 0.00000045 (18^{\circ}4 - 18^{\circ})$$

Para Mg SO₄ al 17.3 gr. %

$$K = 0.0000046 + 0.00000012 (18^{\circ}4 - 18^{\circ})$$

Para CH₃ — COOH al 16.6 gr. %

$$K = 0.000000152 + 0.0000000027 (18^{\circ}4 - 18^{\circ}) \quad (1)$$

(1) KOHLRAUSCH. *Guide de Physique Pratique*. Trad. Thoulet et Lagarde, pág. 266. Paris, 1886.

y los resultados obtenidos son:

Na Cl).....	K = 0.00002033
Mg SO ₄).....	K = 0.000004648
CH ₃ — COOH)	K = 0.00000015308.

Conociendo ya las conductibilidades de los líquidos y las resistencias, se calcula la constante del vaso por la fórmula:

$$C = K.r \quad (\text{II})$$

donde

C = Constante buscada.

K = Conductibilidad calculada.

r = Resistencia medida.

El valor encontrado para C con los electrolitos señalados es

$$C = 0.00002157$$

De la ecuación (II) se deduce

$$K = \frac{C}{r}$$

fórmula que permite calcular la conductibilidad, conociendo la constante (C) y midiendo la resistencia (r).

En la parte experimental de este trabajo he evitado siempre el cálculo expresado por la fórmula (I) porque he usado una modificación ventajosa del puente de Kohlrausch en el que están reunidos el aparato de inducción, el reóstato y el hilo del puente con el cual se hacen directamente las lecturas de las resistencias.

DOSAJES ENSAYADOS

Los numerosos dosajes que he practicado en el laboratorio, la mayoría de ellos completamente nuevos, toda vez que en la bibliografía que sobre la Volumetría físico-química he podido consultar, no los he encontrado, han sido hechos buscando siempre resultados comparativos entre sí y con los resultados de la volumetría ordinaria para lo cual los dosajes de una misma índole han sido practicados siempre en idénticas condiciones con lo que los errores que pudieran haber escapado á la observación permanecen como constantes dentro de los términos de la comparación sin molestar en manera alguna el estudio crítico que nos hemos propuesto realizar.

Por razones de comodidad y claridad en la exposición, estos dosajes los he agrupado en el orden siguiente que será el de su desarrollo:

Neutralización,

Precipitación,

Desplazamiento.

Naturalmente la técnica exigida por las medidas de la conductibilidad eléctrica, varía como para los demás métodos de acuerdo con la precisión que se

desea obtener y la sencillez del método se complicará á medida que se busquen resultados cada vez más precisos.

En todos los casos se determina la conductibilidad de la solución original á analizar y se observa luego las variaciones de ella, después de cada adición sucesiva de pequeñas porciones exactamente medidas de un reactivo titulado.

Para agregar el reactivo titulado, he hecho uso de una bureta graduada al vigésimo de centímetro cúbico pues los volúmenes líquidos medidos en estas condiciones tienen la suficiente sensibilidad para las operaciones de que se trata.

La bureta empleada, fué previamente verificada y con el fin de asegurar que la cantidad de líquido adherente á las paredes de la misma, fuese más ó menos constante tuve cuidado de lavarla de tiempo en tiempo con ácido acético concentrado.

Los resultados encontrados se expresan con gráficos construidos sobre coordenadas rectangulares en la forma indicada ya al ocuparme del trabajo de M. Dutoit.

La unión de los puntos representados gráficamente correspondientes á los datos obtenidos en el análisis forman unas veces líneas rectas ó curvas, otras quebradas ó mixtas, presentando uno ó varios puntos de inflexión.

Las abscisas de estos puntos de inflexión representan el volumen del reactivo titulado que se añade á un volumen conocido de solución para producir una reacción integral.

La solución á analizar (15 á 20 centímetros cúbicos) se coloca en el vaso de resistencias que he descrito, se agrega el reactivo y después de cada adi-

ción se mezcla bien por agitación, se cierra con ella el circuito y se mide su resistencia.

La temperatura, la medida de los volúmenes y la lectura sobre el puente, son factores importantísimos pues de ellos depende la exactitud de los resultados.

Se ha estudiado que á las variaciones de estos factores, corresponden variaciones en el resultado final; pero en una operación bien conducida el porcentaje de los errores es siempre igual ó inferior á aquel que en buenas condiciones se obtiene también en los análisis volumétricos ordinarios.

La experiencia enseña que para conseguir los mejores resultados, el reactivo debe ser más concentrado que el líquido á analizar.

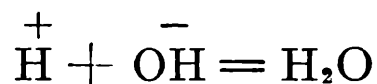
Todos los dosajes que van á continuación han sido hechos con soluciones para las cuales he adoptado reactivos de una concentración diez veces mayor, operando siempre á la temperatura constante de 18°4 C.

Antes de ocuparme de estos dosajes debo hacer notar que he usado sales muy puras en las experiencias, que las soluciones han sido de porcentaje conocido, empleando agua lo más pura posible, redestilada, conservada siempre en el mismo recipiente para evitar disolviera distintas cantidades de diferentes sales como sucedería si estuviese en contacto con diversos recipientes de vidrio más ó menos solubles.

Para todas aquellas experiencias que necesitaban otro medio que el acuoso por ejemplo el alcohol, los ácidos, los álcalis, etc., he tenido la precaución de usar siempre el mismo cuerpo á fin de que los rastros de impurezas que pudieran haber escapado al minucioso análisis que previamente había practicado aparezcan como una constante en todas las operaciones.

NEUTRALIZACIÓN

El fenómeno de la neutralización consiste en la combinación de iones $\overset{+}{H}$ y $\overset{-}{OH}$ con formación de agua. Esto se produce siempre que se determine la acidez de un líquido con un álcali ó la alcalinidad con un ácido midiendo la cantidad de iones hidrógeno ú oxhidrilo que contiene porque como el agua es extremadamente poco descompuesta en sus iones, no pueden existir uno en presencia del otro sino en muy pequeña cantidad. Poniendo en una misma solución dos electrolitos de los cuales por descomposición uno pueda dar iones hidrógeno y el otro iones oxhidrilo, en todos los casos se produce la misma reacción:



que es casi total pues se continúa hasta que uno de los componentes que reaccionan haya desaparecido.

Es á la realización de esta reacción, que se llama fenómeno de neutralización.

DOSAJE DE HIDRATO DE SODIO

De una solución al 1 gr. % de hidrato de sodio tomé 20 centímetros cúbicos sobre los que realicé el ensayo de neutralización, primero con ácido clorhídrico normal de coeficiente 1.0975 y después con ácido sulfúrico también normal de coeficiente 0.92.

Con los datos experimentales siguientes:

1 ^{er} ensayo con H Cl					<u>Conductibilidad</u>
Sol. de Na (OH)	17.5
"	"	+ 1 cm ³	de HCl N		16.0
"	"	+ 2 "	" "		13.6
"	"	+ 3 "	" "		11.4
"	"	+ 4 "	" "		9.9
"	"	+ 5 "	" "		9.3
"	"	+ 6 "	" "		12.2
"	"	+ 7 "	" "		15.0

2 ^o ensayo con H ₂ SO ₄					<u>Conductibilidad</u>
Sol. de Na (OH)	20.4
"	"	+ 1 cm ³	de H ₂ SO ₄ N		18.0
"	"	+ 2 "	" "		14.9
"	"	+ 3 "	" "		12.4
"	"	+ 4 "	" "		9.8
"	"	+ 5 "	" "		7.0
"	"	+ 6 "	" "		8.1
"	"	+ 7 "	" "		10.8
"	"	+ 8 "	" "		13.6

he construido los gráficos representados en la figura 1 y 2; como se ve se trata aquí de líneas rectas cuya significación voy á interpretar.

Añadiendo á una base disuelta un ácido fuerte, la conductibilidad disminuye, seguramente porque el ion hidroxilo será reemplazado por el anión más fijo del ácido añadido ó en otros términos la sal que se forma ofrecerá una disociación menor que la base fuerte primitiva.

Cuando la base llega á ser neutralizada la adición de una cantidad cualquiera de ácido en exceso hace aumentar nuevamente la conductibilidad.

En el punto neutro la conductibilidad es mínima y para el caso citado corresponde al punto *B* de los gráficos que es el llamado de inflexión.

La porción *AB* de la línea *ABC* tiene una dirección que indica que la conductibilidad disminuye hasta el momento de ser neutra. Llegado este punto sigue la dirección *BC* que indica un crecimiento de conductibilidad.

Para determinar la cantidad de hidrato de sodio que contiene la solución sometida al ensayo es necesario buscar el punto de inflexión por adiciones sucesivas de ácido titulado; encontrado éste se toma su abscisa que multiplicada por el equivalente volumétrico correspondiente al cuerpo que se quiere dosar, dá el valor numérico que se busca.

De los datos experimentales resulta que éste es igual á 1.0094 gr. % de Na(OH) cuando se hace el dosaje con ácido clorhídrico y 1.0134 gr. % cuando se efectúa con ácido sulfúrico.

A primera vista sobre los gráficos parece haber mayor diferencia en los resultados; pero ésta no es sino aparente porque cuando se vuelven á su título normal los ácidos por sus coeficientes, coinciden perfectamente y se tiene 5.04 centímetros cúbicos de ácido clorhídrico normal y 5.06 centímetros de ácido sulfúrico también normal.

Este dosaje lo he comprobado con métodos de volumetría ordinaria, usando como indicador metil-naranja habiendo obtenido como resultado 1.0119 gr. % de hidrato de sodio.

Dosaje de Na (OH).

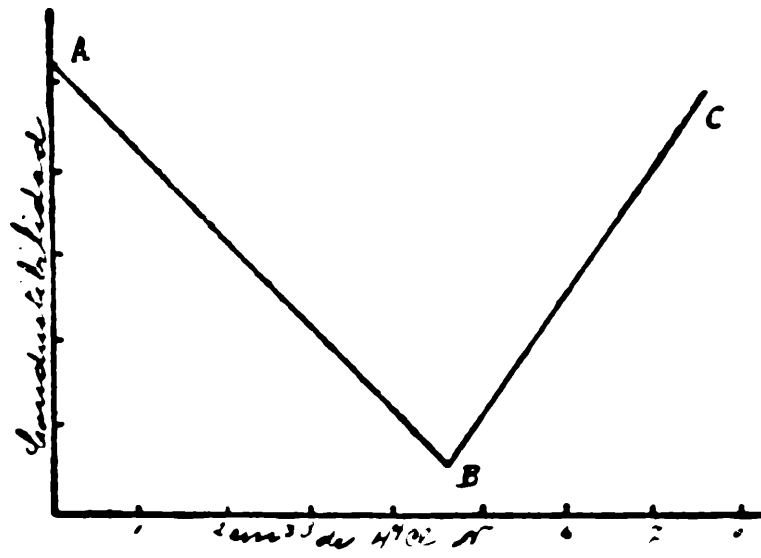


Fig. 1.

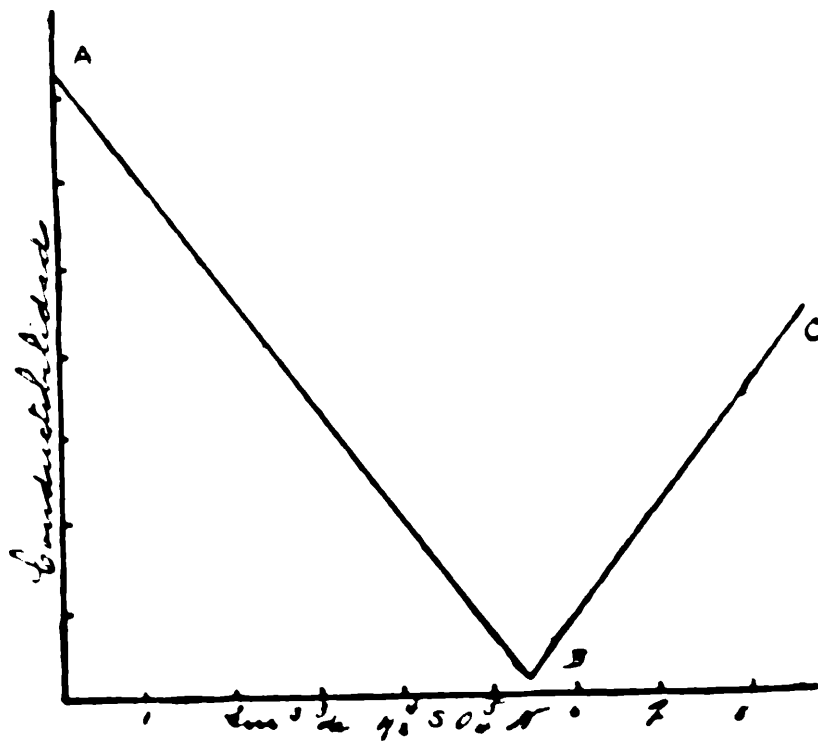


Fig. 2.

DOSAJE DE HIDRATO DE MAGNESIO

Preparé una solución saturada de óxido de magnesio que al disolverse produce una alcalinidad bastante pequeña, viniendo de este modo á estar en presencia de una base débil que dosé con un ácido fuerte normal centésimo.

De esta solución tomé 10 centímetros cúbicos que llevé á 20 y neutralicé por adición de ácido clorhídrico del título indicado.

Cuando se neutraliza una base débil por un ácido fuerte, progresivamente se aumenta la conductibilidad, porque las sales que forman las bases débiles son muy disociadas, mientras que los álcalis débiles ellos mismos lo son poco.

Llegada la neutralización, la conductibilidad aumenta bruscamente, sin duda por la introducción de iones hidrógeno.

Todo este proceso queda demostrado gráficamente por medio de la figura 3 construida con los datos siguientes:

					Conductibilidad
Sol. de Mg (OH) ₂	0.075
"	"	+	1 cm ³ de HCl	$\frac{N}{100}$	0.081
"	"	+	2 "	"	0.083
"	"	+	3 "	"	0.092
"	"	+	4 "	"	0.103
"	"	+	5 "	"	0.162
"	"	+	6 "	"	0.215
"	"	+	7 "	"	0.280

En ella se ve la línea *ABC* cuya porción *AB* muestra el crecimiento paulatino de la conductibilidad

hasta llegar al punto de inflexión *B* que corresponde al fin de la neutralización. Desde ahí la conductibilidad bruscamente aumenta tomando los valores indicados en la parte *BC* de la línea.

Como para el caso anterior, la cantidad de hidrato de magnesio por ciento contenida en la solución, se calcula tomando la abscisa del punto *B* (3.9 centímetros cúbicos) que multiplicada por el equivalente da el dato numérico igual á 0.01138 gr.

En casos como el presente se puede apreciar la superioridad del nuevo método volumétrico, pues los indicadores coloreados no son suficientemente sensibles para soluciones de concentración tan pequeña por centímetro cúbico, como lo he comprobado con la fenolftaleína y el metil-naranja, que si bien en estas condiciones presentan un viraje apenas perceptible, no dan resultado práctico alguno si se pretende efectuar una operación cuantitativa. Con el papel de tornasol procediendo por toques obtuve repetidas veces un dato más preciso quizás y que á falta de otros, podría llegar á servir para tener una idea aproximada, pero nunca para medir la cantidad exacta del álcali existente, lo que pude sólo conseguir con la Volumetría físico-química.

DOSAJE DE ÁCIDO ACÉTICO

Preparé una solución al 0.18 gr. % de ácido acético, de la cual tomé 20 centímetros cúbicos para dosarlos por conductibilidad añadiendo hidrato de sodio normal décimo.

Aquí se trata de un caso inverso al anterior es decir de titular un ácido débil por una base fuerte.

Dosaje de Mg (OH):.

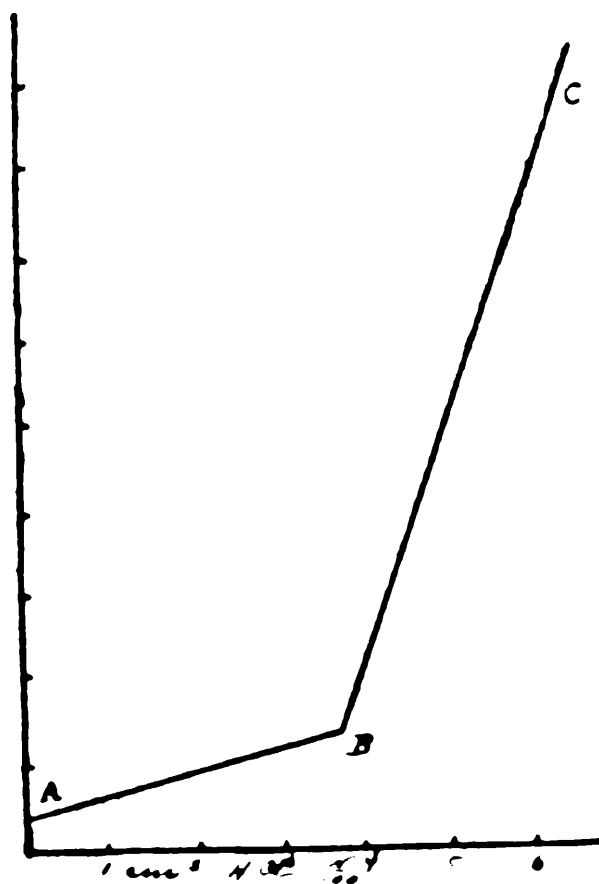


Fig. 3.

Dosaje de $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{OH}$.

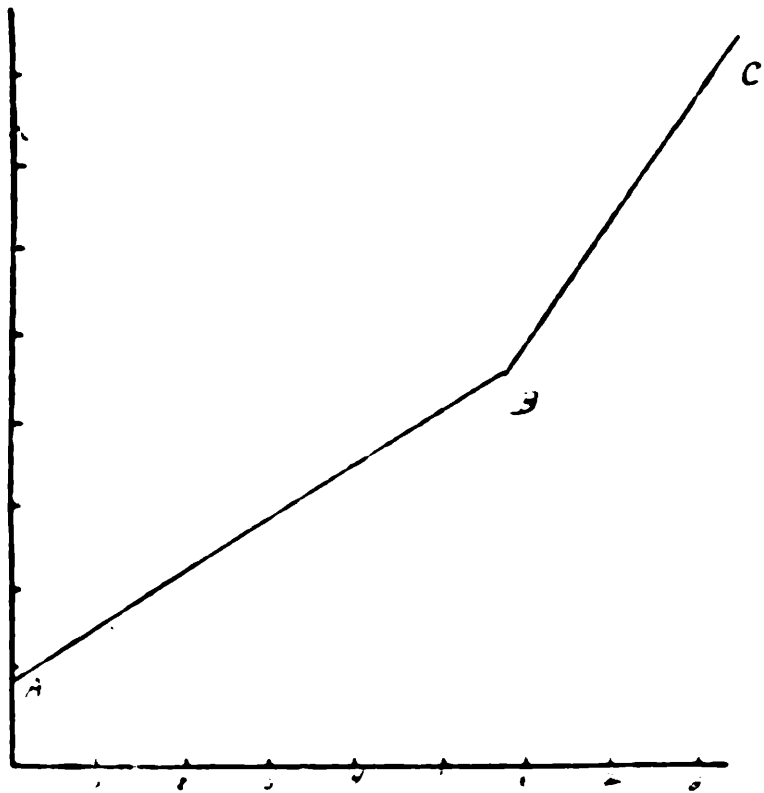


Fig. 4.

Al neutralizar un ácido débil por una base fuerte la conductibilidad aumenta progresivamente, puesto que las sales de los ácidos débiles son fuertemente disociadas mientras que ellos mismos, está demostrado, que lo son muy poco.

Los datos obtenidos y con los que he construido la figura 4 son:

					<u>Conductibilidad</u>
Sol. CH ₃ — COOH.	0.12
"	"	+ 1 cm ³	de Na (OH)	^N / ₁₀	0.28
"	"	+ 2 "	"	"	0.38
"	"	+ 3 "	"	"	0.50
"	"	+ 4 "	"	"	0.64
"	"	+ 5 "	"	"	0.73
"	"	+ 6 "	"	"	0.88
"	"	+ 7 "	"	"	1.26
"	"	+ 8 "	"	"	1.53

La conductibilidad como lo muestra la figura, aumenta más rápidamente desde el punto *B* en adelante.

Esta variación de aumento en la conductibilidad, indica el cambio de medio; cuando éste es ácido, el crecimiento está dado por *AB* y desde el momento que empieza á ser alcalino, se representa por la parte *BC* de la línea. Aquí como para el hidrato de magnesio el punto límite es *B*, es decir su abscisa (5.8 centímetros cúbicos) multiplicada por el equivalente, nos dará el resultado numérico igual á 0.17409 gr. por ciento.

Este mismo dosaje dá sólo 0.14842 gr. % efectuado por volumetría ordinaria; como se ve el error es superior al 2 por ciento.

DOSAJE DE UNA MEZCLA (ÁCIDO CLORHÍDRICO
Y ÁCIDO ACÉTICO)

Para proceder á esta titulación hice una mezcla de partes iguales de un ácido fuerte y un ácido débil, tomando 20 centímetros cúbicos, para neutralizarlos con hidrato de sodio normal.

En el caso de una mezcla de dos ácidos, la curva presenta dos puntos de inflexión más ó menos netos, debidos á la fuerza respectiva de los ácidos que la constituyen. Ver figura 5 que ha sido construida con los datos siguientes:

					Conduc- tibilidad
Sol. H Cl	+	CH ₃ — COOH	.	.	43.1
"	"	+	1 cm ³ de Na (OH) N		38.2
"	"	+	2 "	"	33.4
"	"	+	3 "	"	25.8
"	"	+	4 "	"	18.2
"	"	+	5 "	"	11.6
"	"	+	6 "	"	10.5
"	"	+	7 "	"	11.0
"	"	+	8 "	"	11.6
"	"	+	9 "	"	12.0
"	"	+	10 "	"	12.5
"	"	+	11 "	"	15.2
"	"	+	12 "	"	17.4
"	"	+	13 "	"	20.0

La fuerza del ácido que es proporcional á su conductibilidad, se puede leer á cada instante de la neutralización, por la diferencia de abscisas de la curva *AB* y de la recta *DB*.

Dosaje de HCl + CH₃ CO. OH.

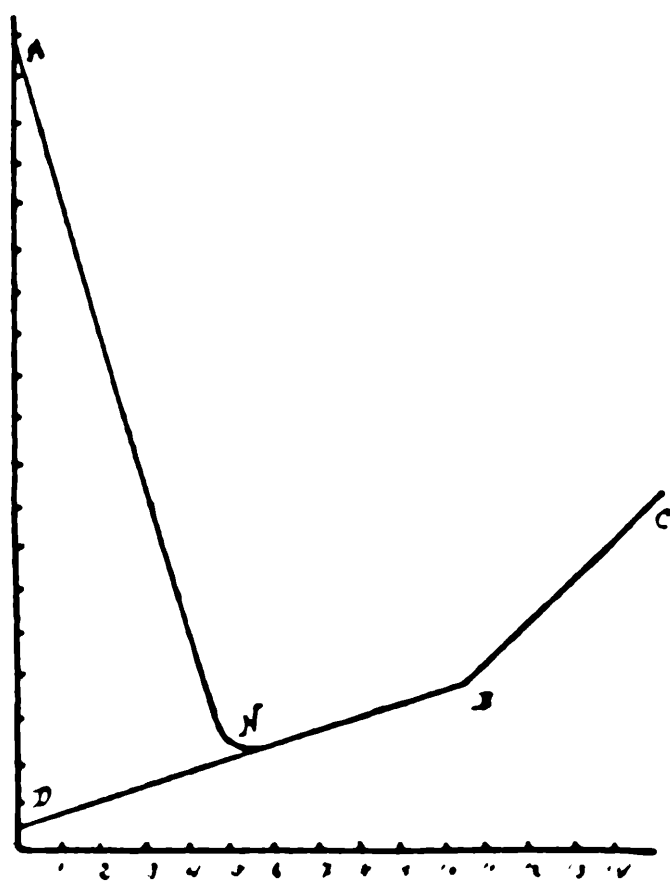


Fig. 5.

Un decrecimiento rápido en la conductibilidad, indica la marcha de la neutralización de un ácido fuerte hasta llegar á un punto *N* donde ella termina; desde ahí se observa un lento aumento de la conductibilidad, es decir, empieza la neutralización del ácido acético, hasta *B* segundo punto de inflexión, que dá el final de la operación y por consiguiente es el origen del cambio de reacción del medio.

La interpretación gráfica no siendo rigurosa es buena, cuando los ácidos que se mezclan presentan una diferencia de conductibilidad bastante grande.

Ahora tomando las abscisas correspondientes á los puntos *N* (5 centímetros cúbicos) y *B* (5 centímetros cúbicos) y multiplicándolas por los equivalentes moleculares de los ácidos clorhídrico y acético respectivamente, obtengo 0.9117 gr. por ciento del primero y 1.5008 gr. por ciento del segundo.

Por este método, además de distinguir que se trata de una mezcla, se puede cómodamente apreciar las proporciones de cada uno de los componentes, ventaja no despreciable por cierto, que tiene un valor tanto más grande cuanto que en la Volumetría ordinaria estas separaciones, en la práctica, dejan mucho que desear.

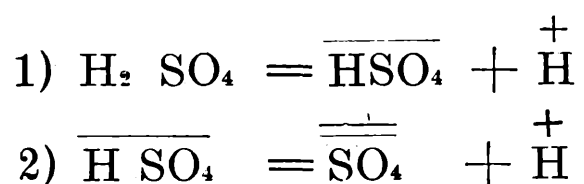
DOSAJE DE ÁCIDO SULFÚRICO

Para hacer esta titulación tomé 20 centímetros cúbicos de una solución de ácido sulfúrico al 1.2996 gr. por ciento, adicionándola después de hidrato de sodio normal.

Este ácido que por su grado de disociación puede colocarse entre los llamados ácidos fuertes, reúne también la condición de ser bibásico, el primero que

con estas propiedades someto al dosaje por este nuevo método.

He elegido un ácido bibásico porque su estudio presenta algunas particularidades que voy á hacer notar en seguida. La disociación completa del ácido sulfúrico no se produce de una vez en el grupo $\overline{\text{SO}_4}$, con doble carga negativa y en $2 \overset{+}{\text{H}}$ con una carga positiva simple cada uno, sino según las dos ecuaciones siguientes:



Por esta razón, éste como todos los ácidos bibásicos, para algunos autores, siempre se comportan como mezclas de ácidos monobásicos de fuerza muy diferente y en proporciones iguales.

Considerados de este modo tendrían gráficos similares á aquellos que acabo de describir en el caso de las mezclas, es decir, que la curva representativa del fenómeno de la neutralización tendría como para éstos, dos puntos de inflexión dados por los dos hidrógenos ácidos.

Con este modo de ver, uno de los hidrógenos se comportaría como un ácido fuerte y el otro como un ácido débil; el primero representaría el primer grado de disociación del ácido bibásico y el segundo la disociación ulterior del mismo.

Poseída de estas ideas empecé á hacer el dosaje, pero pronto pude darme cuenta de que el ácido que ensayaba no seguía la regla indicada y en efecto construyendo el gráfico con los datos experimentales, obtuve la figura 6.

Dosaje de H_2SO_4 .

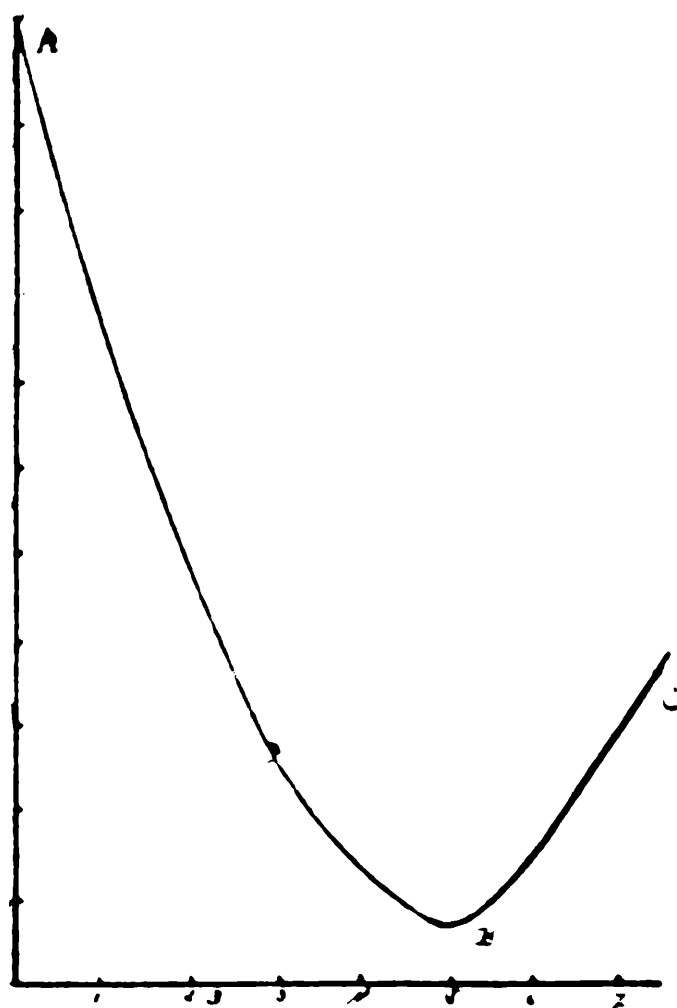


Fig. 6.

Los datos obtenidos son los siguientes:

	<u>Conductibilidad</u>
Sol. H ₂ SO ₄	29.4
“ “ + 1 cm ³ de Na(OH) <i>N</i>	24.8
“ “ + 2 “ “	17.4
“ “ + 3 “ “	13.9
“ “ + 4 “ “	10.8
“ “ + 5 “ “	8.0
“ “ + 6 “ “	10.0
“ “ + 7 “ “	12.8
“ “ + 8 “ “	15.5

Aquí puede verse, así como en la figura por la parte *AB* de la curva, que la conductibilidad decrece á medida que el ácido se neutraliza hasta llegar al punto *B*, desde donde aumenta bruscamente la conductibilidad, por el cambio de medio que viene á ser representada por la porción *BC*.

El punto de neutralización *B* es el único de inflexión que se encuentra al dosar el ácido sulfúrico.

En presencia de esta discordancia pensé en un posible error de experiencia; repitiendo varias veces la operación en buenas condiciones obtuve sin embargo siempre el mismo resultado.

Sirviéndome de la abscisa del punto *B* (5.2 centímetros cúbicos), hice el cálculo con el resultado numérico siguiente 1.2751 gr. por ciento de ácido sulfúrico. Tomando un igual volumen de la solución ácida, la dosé con el mismo hidrato de sodio en presencia de indicadores coloreados y como promedio de varios ensayos, obtuve un resultado perfectamente concordante con el que acabo de dar 1.2719 gr. por ciento.

Buscando una nueva comprobación me propuse ensayar una sal de este ácido en que uno de sus hidrógenos fuera reemplazado por un elemento básico, para lo cual elegí el sulfato ácido de potasio.

Hice una solución de esta sal de la cual tomé 20 centímetros cúbicos los que fueron neutralizados con hidrato de sodio normal. La curva construida con los datos obtenidos (figura 7) es exactamente del mismo tipo de aquella que corresponde al ácido sulfúrico.

Los datos obtenidos para su construcción son:

					<u>Conductibilidad</u>
Sol.	KHSO ₄	.	.	.	9.15
"	"	+	1 cm ³	de Na(OH) N	8.40
"	"	+	2	" "	7.75
"	"	+	3	" "	6.90
"	"	+	4	" "	6.25
"	"	+	5	" "	5.65
"	"	+	6	" "	5.25
"	"	+	7	" "	4.80
"	"	+	8	" "	4.40
"	"	+	9	" "	4.20
"	"	+	10	" "	3.70
"	"	+	11	" "	3.60
"	"	+	12	" "	3.90
"	"	+	13	" "	4.10
"	"	+	14	" "	4.30

Esta curva como la anterior, tiene un solo punto de inflexión *B*, dado por el fin de la neutralización del único hidrógeno ácido existente. Comparando las figuras 6 y 7 se observa que tienen la misma dirección general, un único punto de inflexión, los decrementos y aumentos de conductibilidad dirigidos en

Dosaje de $KHSO_4$.

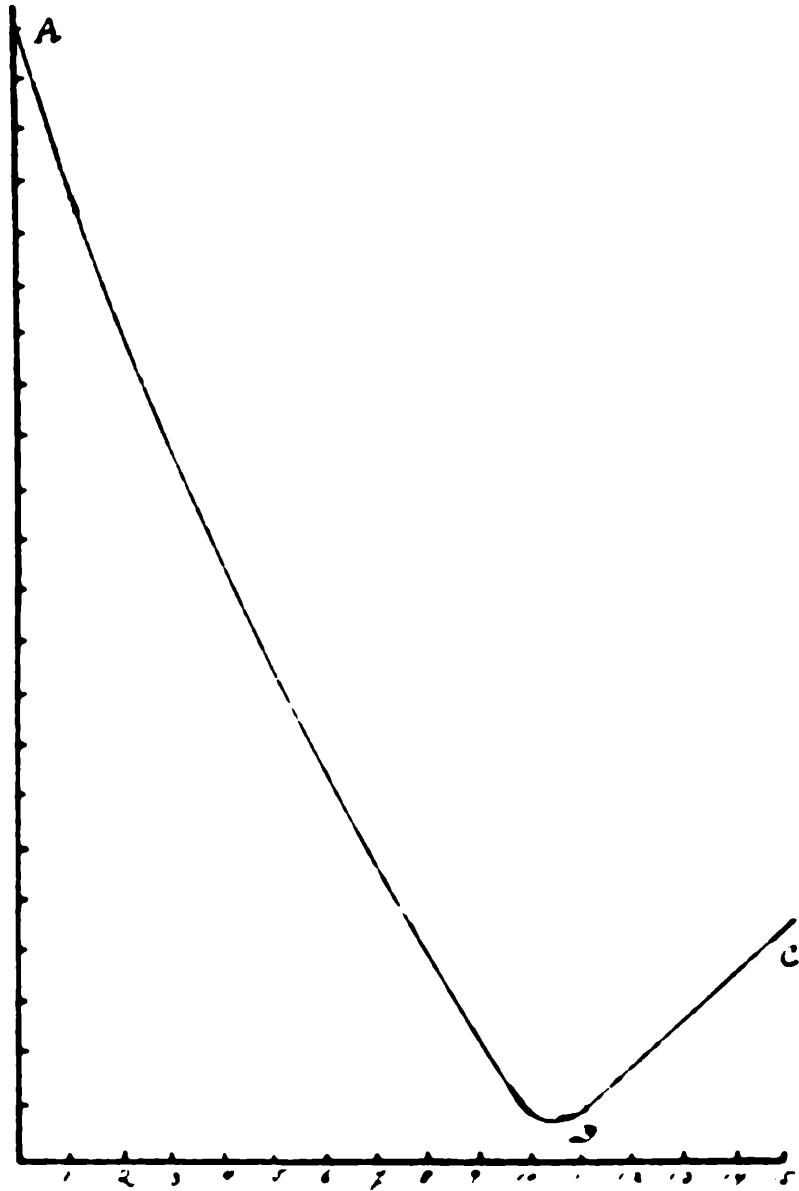


Fig. 7.

el mismo sentido, lo que prueba que el ácido sulfúrico, ensayado por el método de las resistencias no se comporta como una mezcla de un ácido fuerte y un ácido débil, sino más bien como una mezcla de partes iguales de dos ácidos monobásicos fuertes.

También se observa que se comportan como ácidos fuertes los dos hidrógenos que es capaz de dar al disociarse el ácido sulfúrico.

El estudio de otros ácidos bibásicos enseña detalles que si bien no están de acuerdo con los del ácido sulfúrico, son igualmente interesantes por las nuevas interpretaciones que con ellos puede darse á la distribución y colocación de los electrones en la molécula de dichos ácidos.

DOSAJE DE ÁCIDO SELENIOSO

Preparé una solución al 0,3230 gr. por ciento de ácido selenioso empleando para neutralizarla hidrato de sodio normal décimo. La experiencia la he realizado sobre 20 centímetros cúbicos.

Aquí también me encuentro en presencia de un ácido bibásico en cuya titulación con hidrato de sodio el ácido actúa como si fuera una mezcla de partes iguales de un ácido fuerte y un ácido débil.

Las conductibilidades obtenidas son:

					Conductibilidad
Sol.	H ₂ SeO ₃	.	.	.	12.8
"	"	+	1 cm ³ de Na(OH)	$\frac{N}{10}$	9.9
"	"	+	2 "	"	8.2
"	"	+	3 "	"	7.9
"	"	+	4 "	"	8.0

Sol.	H ₂ SeO ₃	+	5 cm ³	de Na(OH) $\frac{N}{10}$	8.3
"	"	+	6 "	" "	9.1
"	"	+	7 "	" "	10.5
"	"	+	8 "	" "	11.5
"	"	+	9 "	" "	12.8
"	"	+	10 "	" "	13.9
"	"	+	11 "	" "	16.8
"	"	+	12 "	" "	19.3

Construido el gráfico correspondiente uniendo los puntos representativos de cada observación en las diferentes faces de la titulación, resulta la figura 8, en la que igualmente se observan dos puntos de inflexión *D* y *B*, el primero obtenido al final de la neutralización del hidrógeno más disociado y el segundo que expresa la saturación del último hidrógeno ó sea la neutralización total del ácido selenioso.

La dirección que toma la parte *AB* es aquella que corresponde á un ácido monobásico fuerte, seguida por la otra porción *DB*, característica de la neutralización de un ácido débil.

Como se vé este ácido bibásico se comporta de igual manera que la mezcla clorhídrico-acética de que anteriormente me he ocupado.

En el caso presente se puede con toda facilidad saber la cantidad de hidrato de sodio necesaria para saturar cada uno de los hidrógenos ácidos, cosa que no es posible hacer con el ácido sulfúrico.

He ensayado igualmente una sal ácida de estos ácidos bibásicos, empleando al efecto un volumen igual de una solución diluida de sulfito monosódico que para no variar de condiciones neutralicé con el mismo hidrato de sodio normal décimo.

Dosaje de H: Se O₃.

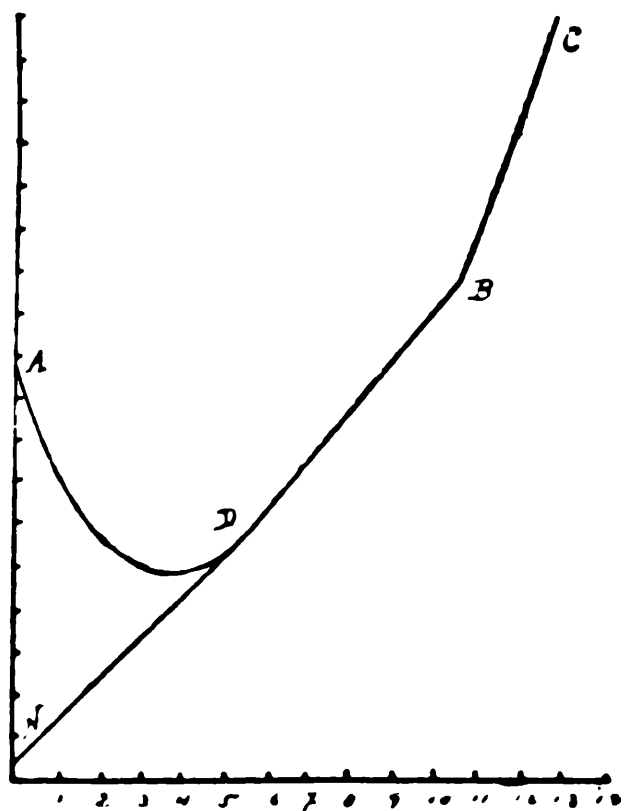


Fig. 8.

Los resultados de esta experiencia son los siguientes:

					<u>Conductibilidad</u>
Sol. de NaHSO ₄	26.0
"	"	+	1 cm ³ de Na(OH) $\frac{N}{10}$	"	25.6
"	"	+	2 "	"	26.2
"	"	+	3 "	"	26.9
"	"	+	4 "	"	27.4
"	"	+	5 "	"	28.0
"	"	+	6 "	"	28.9
"	"	+	7 "	"	29.7
"	"	+	8 "	"	30.4
"	"	+	9 "	"	31.1
"	"	+	10 "	"	32.2
"	"	+	11 "	"	34.4
"	"	+	12 "	"	36.2
"	"	+	13 "	"	38.1

Con ellos puede construirse el gráfico representado por la figura 9, en que la línea *AB*, indica la marcha de la neutralización del único hidrógeno ácido y su dirección nos demuestra que se trata de un ácido débil; el punto *B* corresponde al final de la neutralización y en la recta *BC*, el aumento brusco de la conductibilidad que se observa, es debido al gran número de iones provenientes del hidrato de sodio en exceso.

Con estos resultados queda comprobado lo que manifesté anteriormente, que los ácidos bibásicos no se comportan del mismo modo cuando se les aplica el método de las resistencias, puesto que mientras que el ácido sulfúrico se conduce como un simple ácido monobásico ó una mezcla de dos ácidos fuertes, en cambio los ácidos selenioso y sulfuroso actúan como mezclas de ácidos fuertes con ácidos débiles.

DOSAJE DE ÁCIDO BÓRICO

Corresponde ahora ocuparme de la aplicación de este método al dosaje de ácidos que tienen tres hidrógenos reemplazables y que presentan algunas dificultades cuando se quiere medir exactamente su acidez por medios volumétricos ordinarios.

Como ácido tribásico de uso frecuente elegí el bórico, preparando una solución al 0,10 gr. por ciento de la cual tomé 20 centímetros cúbicos que fuí neutralizando gradualmente con una solución de hidrato de sodio normal décimo.

La expresión gráfica del dosaje está representada en la figura 10, construida con los siguientes datos:

				<u>Conductibilidad</u>
Sol. H ₃ BO ₃	.	.	.	0.02
"	"	+ 1 cm ³ de Na(OH)	$\frac{N}{10}$	0.16
"	"	+ 2 "	"	0.30
"	"	+ 3 "	"	0.44
"	"	+ 4 "	"	0.60
"	"	+ 5 "	"	0.79
"	"	+ 6 "	"	0.91
"	"	+ 7 "	"	1.13
"	"	+ 8 "	"	1.60
"	"	+ 9 "	"	2.10

En ella se observa un único punto de inflexión *B*, después del cual aumenta bruscamente la conductibilidad. La recta *AB* nos dá la neutralización total del ácido y al mismo tiempo nos dice que los tres hidrógenos tienen función de ácidos débiles por su dirección.

Dosaje de NaHSO_3 .

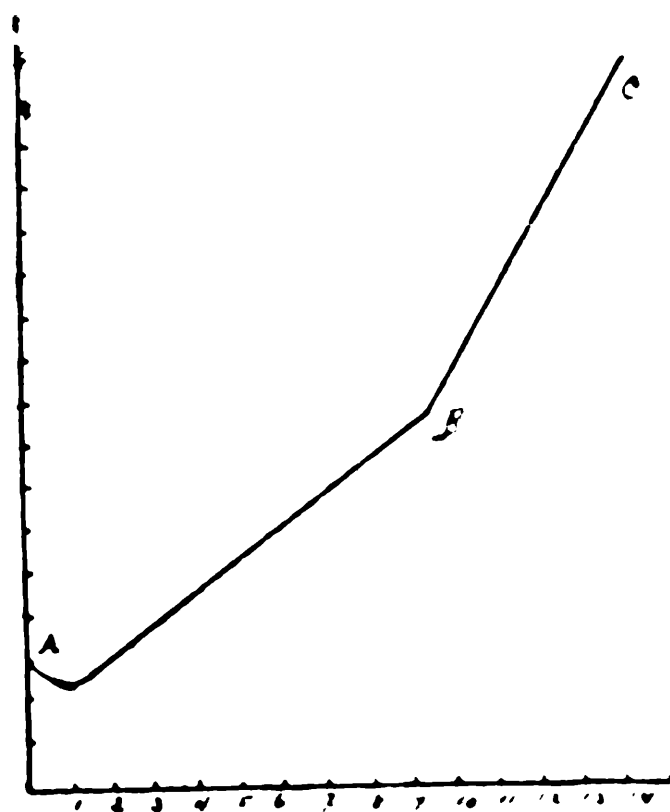


Fig. 9.

Dosaje de $B(OH)_3$.

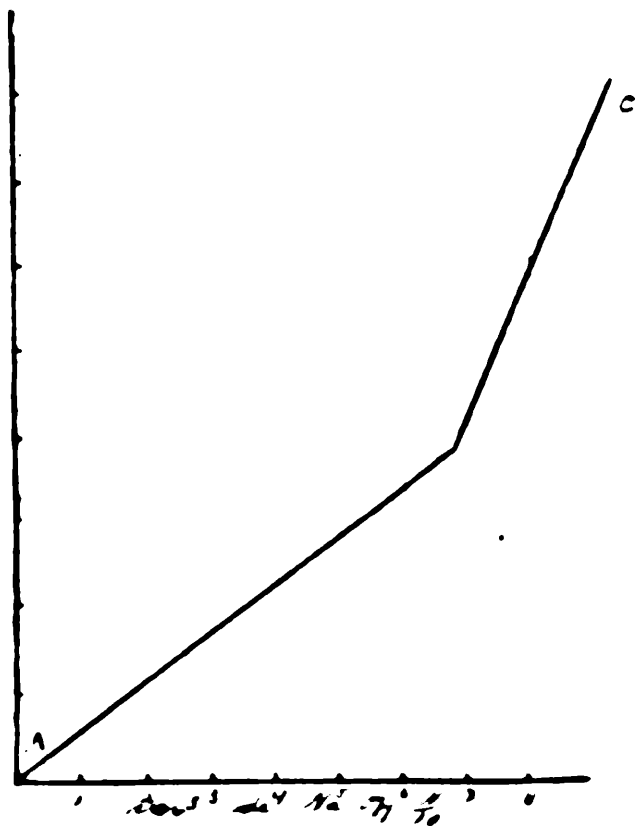


Fig. 10.

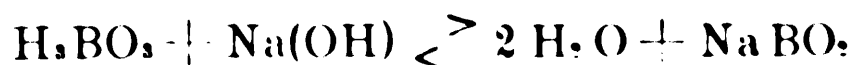
Hecho el cálculo con la abscisa (6.8 centímetros cúbicos) y el equivalente, encontré 0,07029 gr. por ciento de ácido bórico.

No siendo el ácido bórico libre sensible á todos los indicadores coloreados seguí la técnica aconsejada por Treadwell (1), para titular un volumen de la misma solución bórica empleando el hidrato de sodio que usé en el otro método.

El promedio de varios ensayos me dió el resultado numérico que consigno 0.063058 gr. por ciento de ácido bórico. Comparando estos resultados se vé que hay una diferencia pequeña por ciento entre ellos, sin embargo hice una nueva determinación por ambos métodos pero empleando esta vez una solución de ácido bórico más diluida y también de título conocido, con el fin de darme cuenta hasta que punto llega la exactitud de uno y otro método.

He operado sobre 15 centímetros cúbicos y como para el caso anterior obtengo un resultado mayor con el método de las resistencias, es decir se aproxima más que el volumétrico ordinario pero está lejos todavía de dar la cantidad exacta de ácido bórico contenida en la solución pues resulta una diferencia de más de 6 por ciento.

La causa de una diferencia tan grande, es fuera de duda, la fuerte hidrolización que experimenta el metaborato sódico que se forma por adición de hidrato de sodio pues la reacción se realiza según la ecuación siguiente:



(1) TREADWELL, *Trattato di Chimica Analitica*, Trad. Miolati, T. II, pag. 471, Milano.

Como se vé este dosaje dá lugar á una reacción reversible y como la hidrólisis es mayor cuanto más diluida es la solución con que se opera, resulta que la reacción de derecha á izquierda se realiza en estas condiciones en mayor grado, de tal modo que antes de la neutralización total del ácido, actúa el álcali obtenido en la reacción reversible con su conductibilidad propia y por consiguiente aumenta bruscamente la conductibilidad del medio.

DOSAJE DE ÁCIDO FOSFÓRICO

Otro ácido tribásico corrientemente usado en los laboratorios, que también he ensayado con el nuevo método es el ácido fosfórico.

He empleado 20 centímetros cúbicos de una solución al 0.06535 gr. por ciento de ácido fosfórico neutralizándolos con hidrato de sodio normal décimo.

Van á continuación los resultados obtenidos:

	<u>Conductibilidad</u>
Sol. H ₃ PO ₄	10.2
“ “ + 1 cm ³ de Na(OH) ^N / ₁₀	5.0
“ “ + 2 “ “	4.2
“ “ + 3 “ “	5.5
“ “ + 4 “ “	10.3
“ “ + 5 “ “	13.2
“ “ + 6 “ “	16.1
“ “ + 7 “ “	19.2
“ “ + 8 “ “	23.2

El gráfico correspondiente (figura 11) presenta dos puntos de inflexión *D* y *B*; después del último la

Dosaje de H_3PO_4 .

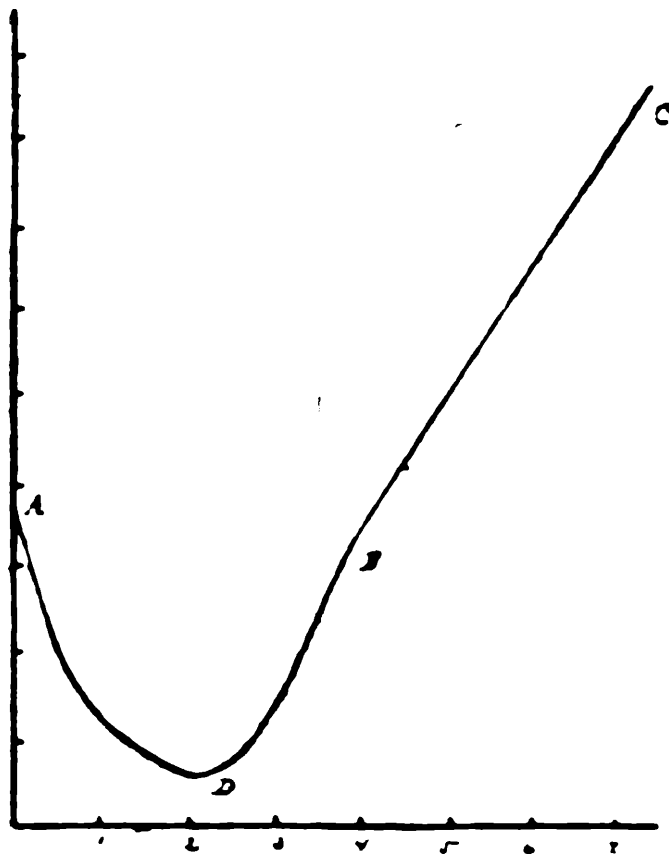


Fig. 11.

conductibilidad aumenta con la rapidez propia de un exceso de reactivo.

Por la forma y dirección, la curva *ADB* demuestra que estamos en presencia de un ácido que participa de la propiedad de ser fuerte y débil, pero no tenemos ninguna indicación gráfica sobre cada uno de los hidrógenos, pues por este método solo podemos medir la acidez total del ácido fosfórico; sin embargo se ve que el primer hidrógeno se comporta como ácido fuerte y el último como ácido muy débil en tanto que el segundo presenta caracteres intermediarios aunque con marcada tendencia á un ácido débil.

Por el método de las resistencias se llega á medir los tres hidrógenos del ácido fosfórico, sino con una rigurosa exactitud por lo menos con una aproximación mayor que la que se consigue empleando los indicadores de la volumetría ordinaria.

Tomando la abscisa del punto *B* (3.8 centímetros cúbicos) y multiplicándola por el equivalente obtuve como resultado numérico 0.06208 gr. por ciento de ácido fosfórico.

He dosado la acidez correspondiente á los dos primeros hidrógenos de este ácido, usando como indicador la fenolftaleina y gasté 2.8 centímetros cúbicos de hidrato de sodio normal décimo. Ahora bien atribuyendo al tercer hidrógeno una acidez igual al término medio de los dos primeros, es decir 1.4 centímetros cúbicos, daría 0.06862 gr. por ciento.

Este último resultado es algo mayor que el indicado en el párrafo anterior, pero hay que tener presente que es teórico por cuanto el tercer hidrógeno se calcula y no se mide como puede hacerse por el método de la conductibilidad.

La causa de error que opone dificultades á la medida exacta del tercer hidrógeno del ácido fosfórico es la hidrolización que empieza á producirse desde el fosfato disódico á medida que se va formando, produciéndose seguramente este mismo fenómeno en mayor grado con el fosfato trisódico, fenómeno dependiente de la dilución; pero á pesar de ello como método experimental para medir la acidez total del ácido fosfórico, el método de las resistencias eléctricas es indiscutiblemente superior á los métodos volumétricos ordinarios en que se utilizan los indicadores coloreados.

Se han hecho objeciones á los ensayos de neutralización, pero se refieren á líquidos complejos. Se trata de la neutralización del vino por el hidrato de sodio ó de potasio del cual se han ocupado MM. Dutoit y Duboux (1).

Comparando una medida hecha por el método de las conductibilidades con otra efectuada sobre el mismo volumen de vino usando el tornasol como indicador (ensayo verificado por toques), se vió que en el primer caso el resultado era más elevado que en el segundo. Se atribuyó esto á que el vino contiene ácidos muy débiles, cuyas sales de sodio ó de potasio deben ser parcialmente hidrolizadas, luego la titulación con el tornasol conduciría en este caso á resultados mucho más débiles mientras el método de las conductibilidades daría resultados mucho más exactos; pero hay dos opiniones hechas más tarde por los mismos autores que se oponen á esa interpretación.

(1) *Annales de Chimie Analytique*, 15 de Noviembre de 1908.

Aseguran: 1º) Que las curvas de neutralización de un mismo vino con soluciones diferentemente concentradas de un mismo reactivo no son absolutamente comparables y además dos operaciones sucesivas hechas con el mismo álcali no concuerdan siempre.

Sobre muestras de igual volumen, obtienen:

<u>Título del alcali</u>	Acidez del vino en gr. de ácido tartárico (Conductibilidades)
7.36 N.	9.8 gr.
N }	10.2 "
	10.0 "
	9.7 "
N'4	9.6 "
N'10	9.7 "

En las titulaciones de soluciones ácidas no se hubieran encontrado jamás estas diferencias; pero ellas no son debidas á errores de experiencia, sino á la naturaleza del líquido sometido á estudio.

2º) Observan que con el tiempo disminuye la conductibilidad en la vecindad del punto de neutralización y lo atribuyen á la formación de un precipitado algodonoso.

Todos estos inconvenientes han sido encontrados en los ensayos hechos con el vino; pero operando con soluciones simples, la neutralización se efectúa en casi todos los casos con muy buenos resultados.

PRECIPITACION

El nuevo método volumétrico es también aplicable al análisis por precipitación y sucede con frecuencia que ahorra operaciones largas ganando tiempo sin perjuicio de la exactitud.

Las curvas de precipitación tienen como las de neutralización que he estudiado, puntos de inflexión cuyo significado interpretaré al ocuparme de cada una de ellas; en este caso como en los anteriores, los volúmenes de reactivo empleados son exactamente medidos y sirven para el cálculo numérico.

Se observa que hay mayor exactitud en el resultado cuando las curvas tienden á ser rectas y cuando el ángulo que ellas forman es más agudo. Para trazarlas es necesario tener un gran número de puntos singulares, la determinación de los cuales prolonga un poco el trabajo; se deberá tener presente en caso de operar con precipitados de solubilidad apreciable que no conviene determinar estos puntos al fin de la titulación.

El punto de inflexión en estos casos se obtiene más exactamente por prolongación de las porciones rectas, determinadas antes y después de la inflexión.

Considerando que se pueden obtener resultados analíticos útiles, también cuando se aplica la volumetría físico-química á líquidos que dan precipitados de solubilidad no despreciable, se ve que tiene alguna ventaja sobre la gravimetría.

El uso de reactivos concentrados actuando sobre soluciones diluidas, contribuye á aumentar la sensibilidad del método y por lo tanto la exactitud de la

operación. Es como se vé una condición favorable á la precisión el que la sustancia á analizar se encuentre en solución diluida y no habrá ningún peligro en la aplicación del método, siempre que el precipitado resultante sea lo menos soluble posible.

La experiencia enseña que con todos los reactivos usuales no siempre se obtienen resultados satisfactorios; es necesario elegirlos pues convenientemente. La elección del reactivo, por consiguiente, tiene su importancia y no hay que perderla de vista en el análisis físico-químico por precipitación; tendré oportunidad en seguida de indicar algunas de estas selecciones.

Siguiendo la enumeración de las causas concurrentes á la mayor exactitud del método, en su aplicación práctica, diré todavía que la nitidez del punto de inflexión depende también de estos factores: propiedades absorbentes de los precipitados y velocidad de la precipitación.

Se sabe que todos los precipitados son más ó menos absorbentes; pero las leyes á que obedece este fenómeno son poco conocidas. Según el Profesor Ostwald (1) todo lo que se puede decir es que es muy probable que la masa absorbida del cuerpo en disolución es proporcional á la superficie del precipitado; además, esta masa absorbida es una función de la naturaleza del precipitado así como de aquella del cuerpo en disolución; ella es también una función de la concentración de este último y hoy otros creen en fin que la absorción es tanto mayor cuanto que la solubilidad del precipitado es más débil.

(1) OSTWALD. *Les principes scientifiques de la Chimie Analytique*. Trad. Hollard, pág. 16. Paris, 1903.

Es fácil darse cuenta si hay ó no absorción porque cuando este fenómeno tiene lugar, se observa que después de cada adición de reactivo, la conductibilidad eléctrica varía con mucha irregularidad con el tiempo; naturalmente en estas condiciones los gráficos que se obtienen no pueden ser muy bien definidos, pues sus puntos singulares son difíciles de fijar, no hay concordancia entre ellos y el final de la reacción, lo que hace en gran número de casos los dosajes exactos imposibles.

Además de lo que dejo dicho respecto á los dosajes por precipitación puedo agregar que la presencia de materias extrañas en el líquido á analizar, no interrumpe las titulaciones siempre que estas materias no tengan acción sobre el reactivo.

Son posibles los dosajes aun en presencia de muchas sales extrañas; pero ellos pierden en exactitud á medida que el número ó la cantidad de aquellas aumenta; es decir que una titulación por esta vía de análisis resultaría más precisa cuanto menos compleja es la solución que se estudia.

De una manera general se puede decir que la aplicación de la volumetría físico-química á la precipitación aun cuando hemos visto que tiene algunas pequeñas ventajas sobre la gravimetría, no dá tan buenos resultados como esta última.

En apoyo de esta idea cito, tomando algunos datos, un importante trabajo de los señores Bruno y Taurquant d'Auzay sobre "El dosaje de los sulfatos en solución por volumetría físico-química" (1).

Estos autores demuestran que el método de las conductibilidades, aplicado al análisis volumétrico por

(1) *Annales de Falsification*. Mayo de 1912

precipitación, no siempre responde á los fines que se busca y ellos encuentran un porcentaje bastante grande de casos en que hay discordancia entre los resultados gravimétricos y volumétricos obtenidos por este último método, llegando como es natural á construir gráficos que tampoco corresponden á la cantidad de materia á dosar contenida en la solución.

Los autores citados, refiriéndose á los trabajos de M. Dutoit, sobre el vino, que llega á construir una curva representativa (figura A), con varios puntos de inflexión y un mínimo que teóricamente correspondería á la precipitación total de los sulfatos en solución en el vino, están en desacuerdo respecto á la coincidencia del mínimo con la precipitación total.

Han encontrado la explicación de esto, estudiando por medio de idénticos procedimientos y sistemáticamente, soluciones que contenían cantidades conocidas de las diversas sustancias que contiene el vino, ya puras, ya mezcladas. Las sustancias que consideraron fueron: ácido sulfúrico, sulfato de potasio, bitartrato de potasio, ácido tártrico y ácido málico.

Obtuvieron con el bitartrato de potasio en solución, una curva cuya dirección era ascendente; con los ácidos tártrico y málico, el ensayo les dió una curva que tiene una rama descendente y una ascendente, luego presenta un punto mínimo, punto que varía con la cantidad de ácido que hay en la solución y que no corresponde á una precipitación de sulfato de bario.

Además, en los diversos casos que pueden obtener precipitación de sulfato de bario, obtienen curvas; pero unas no presentan punto mínimo, y otras sí.

Una curva que no presenta punto mínimo, la obtienen al dosar sulfato neutro de potasio en solución;

el término de la precipitación queda fijado por un punto de inflexión, obtenido por la intersección de dos rectas ascendentes.

Curvas que presentan un punto mínimo, obtienen con todos los otros dosajes ensayados, pero en algunos casos este mínimo corresponde á la precipitación total, por ejemplo en el caso del ácido sulfúrico sólo y en el del ácido sulfúrico en presencia de bitartratos; pero en otros no corresponde jamás el mínimo al final de la precipitación, como sucede en el caso del dosaje del sulfato ácido de potasio en solución simple donde coincide con la precipitación de la mitad del ácido sulfúrico en solución y en el dosaje del ácido sulfúrico en presencia del ácido tártrico ó málico donde el punto mínimo es siempre posterior á la precipitación total porque la saturación del ácido orgánico tiene siempre lugar después de aquella del ácido sulfúrico.

Se han encontrado Bruno y Taurquant d'Auzay, con casos en que el punto mínimo, puede coincidir con la precipitación total y son estos, los dosajes del sulfato de potasio neutro ó ácido en presencia de bitartrato de potasio ó de ácidos orgánicos; pero no son éstas sino casualidades sobre las cuales recomiendan no se formule ninguna conclusión.

Aseguran ellos que todas estas conclusiones subsisten cuando en lugar de operar en medio acuoso, se hace en medio alcohólico. Luego, se vé por todo lo dicho, que la presencia de los bitartratos ó de los ácidos orgánicos en el vino, tienen que producir alguna influencia en el dosaje físico-químico de los sulfatos, mientras que no producen ninguna molestia en el dosaje gravimétrico ordinario.

Estas diferencias que han sido comprobadas por los citados autores en el 80 por ciento de los casos ensayados, demuestran que el método de las conductibilidades, aplicado al dosaje de los sulfatos por precipitación en el vino, no dá resultados exactos, al menos con el uso de la barita como reactivo.

Varias de estas diferencias las había comprobado ya en el laboratorio, ensayando soluciones, algunas de las cuales eran análogas á las indicadas más arriba y otras distintas, para las que no resulta aplicable el método de las conductibilidades. En cambio, es aplicable satisfactoriamente al dosaje de muchas otras de las cuales presento en seguida aquellas que mejor me han resultado.

He dosado partiendo de una solución de acetato de calcio, este elemento al estado de oxalato, empleando como reactivos el oxalato de potasio y oxalato de amonio, ambos normales, con el fin de ver si obtenía resultados comparables.

Después de la experiencia he podido construir la figura 12, en ella se ven dos curvas la I construida con los datos siguientes:

		Conductibilidad	
Sol. $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$		2.55
“	“ + 0.1 $\text{cm}^3 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ N}$		3.5
“	“ + 0.2 “ “		4.8
“	“ + 0.3 “ “		6.6
“	“ + 0.4 “ “		8.3
“	“ + 0.5 “ “		10.5
“	“ + 0.6 “ “		11.6
“	“ + 0.7 “ “		12.4
“	“ + 0.8 “ “		13.1

es dada por el oxalato de potasio y la II obtenida con los siguientes resultados :

					<u>Conductibilidad</u>
Sol. Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	2.2
"	"	+ 0.1	cm ³ (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	N	3.0
"	"	+ 0.2	"	"	4.2
"	"	+ 0.3	"	"	5.5
"	"	+ 0.4	"	"	7.1
"	"	+ 0.5	"	"	9.2
"	"	+ 0.6	"	"	11.2
"	"	+ 0.7	"	"	13.5

es dada por el oxalato de amonio, cada una de las cuales presenta un sólo punto de inflexión, que indica el fin de la precipitación y los dos puntos tienen una misma abscisa, lo que indica un único resultado numérico al hacer el cálculo. Hay pues una coincidencia perfecta.

Me propuse despues dosar por precipitación el estroncio, tomando una solución diluida de acetato. Ensayé precipitarla bajo la forma de cromato y sulfato de estroncio en líquido alcoholizado, como oxalato en medio acético y en fin como carbonato en líquido alcohólico amoniacal.

De todas estas precipitaciones, se pueden aprovechar en los dosajes del estroncio por el método de las conductibilidades, aquellas producidas por el cromato de litio y el oxalato de potasio, pues los resultados además de ser satisfactorios son comparables.

Presento las curvas I y II (figura 13), correspondientes á la precipitación del estroncio con el oxa-

Dosaje de Ca $(C_2H_3O_2)_2$.

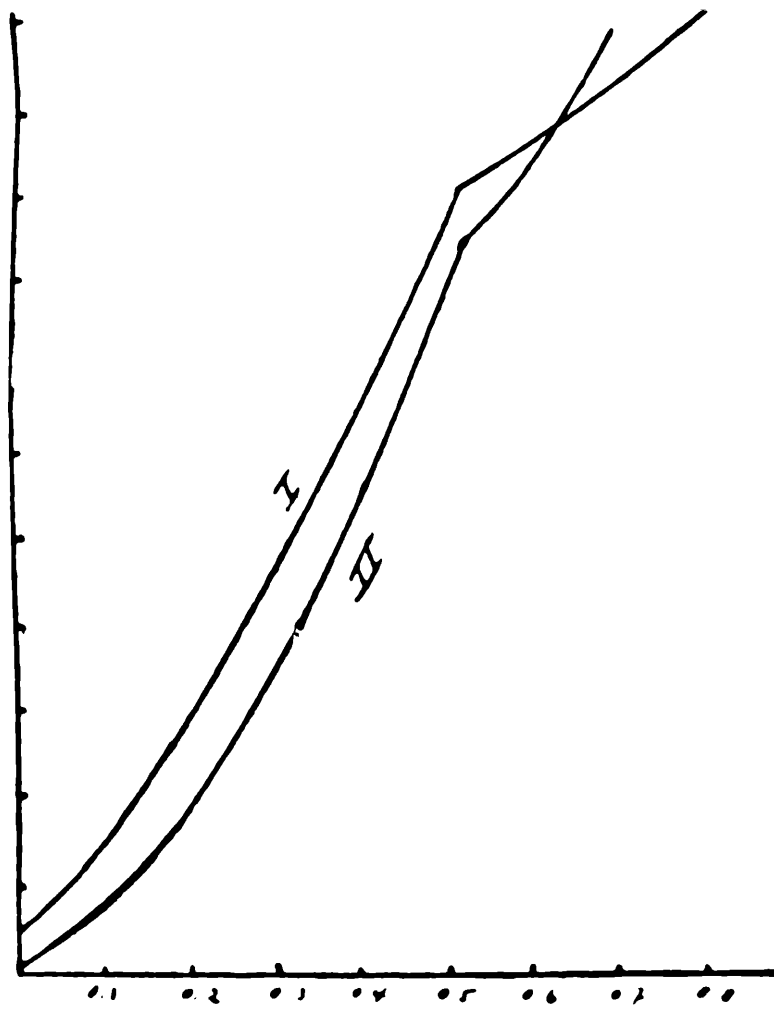


Fig. 12.

lato de potasio y cromato de litio respectivamente, construidas con los datos siguientes:

		CURVA I		Conductibilidad
Sol.	$\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$.	.	0.70
"	"	+ 0.1	$\text{cm}^3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ N	0.79
"	"	+ 0.2	" "	0.87
"	"	+ 0.3	" "	0.93
"	"	+ 0.4	" "	0.95
"	"	+ 0.5	" "	0.97
"	"	+ 0.6	" "	1.05
"	"	+ 0.7	" "	1.21
"	"	+ 0.8	" "	1.39

		CURVA II		Conductibilidad
Sol.	$\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$.	.	0.68
"	"	+ 0.1	$\text{cm}^3\text{Li}_2\text{CrO}_4$ N	0.72
"	"	+ 0.2	" "	0.77
"	"	+ 0.3	" "	0.81
"	"	+ 0.4	" "	0.84
"	"	+ 0.5	" "	0.85
"	"	+ 0.6	" "	0.96
"	"	+ 0.7	" "	1.16
"	"	+ 0.8	" "	1.41

La práctica de estos ensayos requiere de parte del operador mucho cuidado, porque la conductibilidad varía constantemente con el tiempo, sin duda se trata aquí de precipitados absorbentes. La exactitud dependerá en gran parte del tiempo que se deje transcurrir entre las adiciones de los reactivos y las lecturas de las resistencias eléctricas, quedando como es de suponer las demás condiciones iguales.

Sin embargo como ensayos rápidos y aproximados son buenos.

He tratado también de dosar el bario tomando su sal acética, que alcoholicé añadiendo después reactivos que me dieran compuestos insolubles del bario.

Aquí como para el estroncio y el calcio, no es indistinto usar cualquier reactivo precipitante, se observa que los resultados obtenidos son tanto mejores cuanto que la parte del reactivo que no entra en la combinación insoluble tenga una menor conductibilidad iónica.

Los reactivos que llenan estas condiciones para este metal alcalino-térreo, son entre los que he probado el sulfato y cromato de litio y fluosilicato de cobre. El que ha dado un resultado excelente es el sulfato de litio cuya curva de precipitación doy en la figura 14 que ha sido construida con los datos siguientes:

					<u>Conductibilidad</u>
Sol. Ba (C ₂ H ₃ O ₂) ₂	0.832
"	"	+ 0.1 cm ³	Li ₂ SO ₄	N	0.840
"	"	+ 0.2	"	"	0.835
"	"	+ 0.3	"	"	0.826
"	"	+ 0.4	"	"	0.814
"	"	+ 0.5	"	"	0.793
"	"	+ 0.6	"	"	0.769
"	"	+ 0.7	"	"	0.747
"	"	+ 0.8	"	"	0.720
"	"	+ 0.9	"	"	0.694
"	"	+ 1.0	"	"	0.675
"	"	+ 1.1	"	"	0.689
"	"	+ 1.2	"	"	0.745
"	"	+ 1.3	"	"	0.800

Operando en las condiciones que dejo anotadas, el método de las conductibilidades tiene sobre el gravimétrico la ventaja de la rapidez sin sacrificar la exactitud.

Dosaje de Sr ($C_2H_3O_2$)

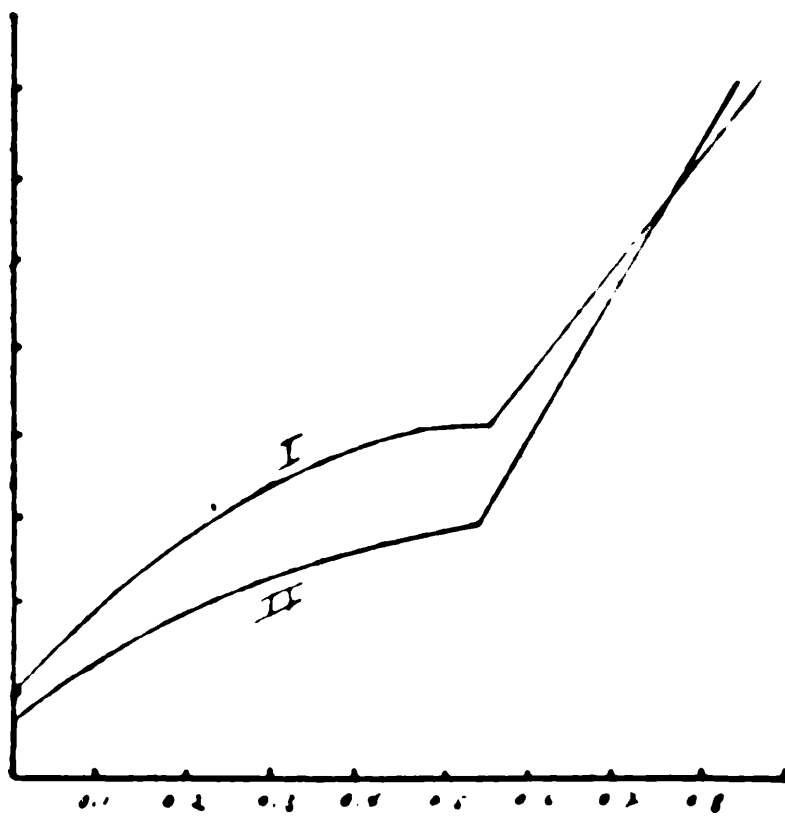


Fig. 13

Dosaje de Ba (C₂H₃O₂)₂.

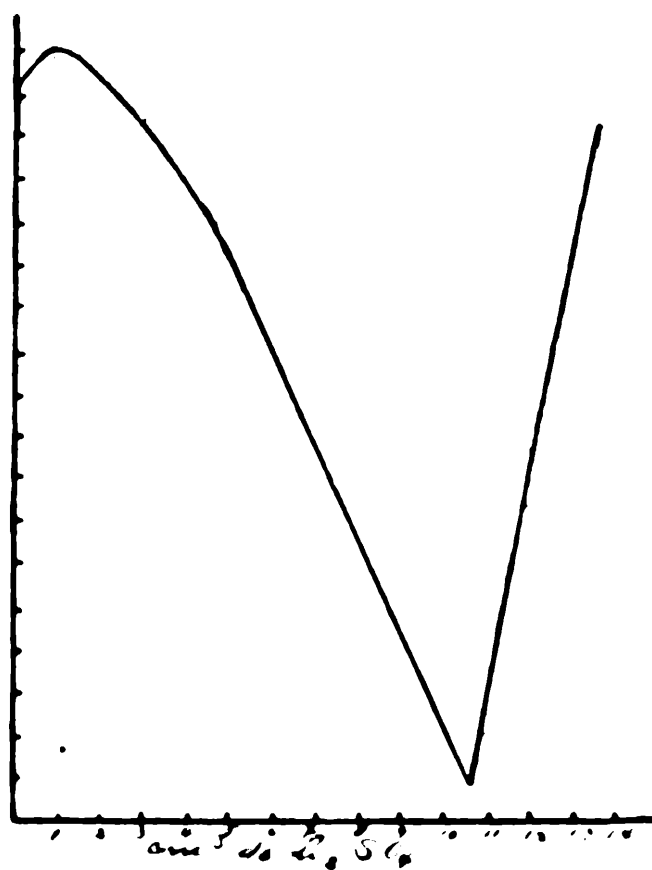


Fig. 14.

Como complemento de los dosajes que dejo escritos, he tratado también de dosar el hierro utilizando al efecto su sal acética y para titularla usé hidrato de sodio é hidrato de amonio normales.

Como gráfico de las titulaciones presento las dos curvas de la figura 15; la I es dada por el hidrato de sodio y la II por el hidrato de amonio y han sido construidas con los datos siguientes:

CURVA I				<u>Conductibilidad</u>
Sol. Fe (C ₂ H ₃ O ₂) ₃	.	.	.	1.1
"	"	+ 0.1 cm ³ Na(OH) N		1.9
"	"	+ 0.2 " "		3.0
"	"	+ 0.3 " "		3.8
"	"	+ 0.4 " "		4.6
"	"	+ 0.5 " "		5.3
"	"	+ 0.6 " "		5.7
"	"	+ 0.7 " "		6.8
"	"	+ 0.8 " "		8.6

CURVA II				<u>Conductibilidad</u>
Sol. Fe (C ₂ H ₃ O ₂) ₃	.	.	.	1.3
"	"	+ 0.1 cm ³ NH ₄ (OH) N		4.1
"	"	+ 0.2 " "		6.8
"	"	+ 0.3 " "		8.8
"	"	+ 0.4 " "		10.9
"	"	+ 0.5 " "		12.0
"	"	+ 0.6 " "		11.6
"	"	+ 0.7 " "		11.0
"	"	+ 0.8 " "		10.6

Observando el gráfico se ve que los dos puntos de inflexión no se encuentran sobre la misma ordenada es decir, que no tienen la misma abscisa; pero ésto se debe á que el hidrato de amonio no es una solución normal exacta, pues que corregida dá para su inflexión una abscisa casi idéntica á aquella obtenida con el otro reactivo. El coeficiente del hidrato de amonio es 1.2248, luego los 0.54 centímetros cúbicos gastados corresponden á 0.66 centímetros cúbicos. De hidrato de sodio se gastaron 0.62 centímetros cúbicos.

La solución que he usado contenía 0.2319 gr. de acetato férrico por ciento y los porcentajes que obtengo en los ensayos, calculados en esta misma sal son: 0.2407 gr. por ciento con hidrato de sodio y 0.2562 gr. por ciento con hidrato de amonio.

Lo primero que salta á la vista es que los resultados obtenidos por el nuevo método son más elevados que la cantidad exacta de acetato férrico contenida en la solución, pero se ve también que entre ellos son comparables.

La causa de este aumento en los resultados, que induce á creer en la existencia de un error, debe atribuirse á que la solución presenta una cierta acidez de manera que al agregar el reactivo, éste en primer término neutraliza el ácido libre y por consiguiente no produce ningún precipitado, aumentando sin embargo la cantidad de reactivo que ha de ser multiplicada por el equivalente volumétrico de la sal en la que se quiere expresar.

La acidez que dificulta este dosaje es debida á que las sales de hierro siempre en solución son algo ácidas por la hidrolización apreciable que se produce.

Como la causa de error está expuesta á sufrir variaciones en más ó en menos es necesario siempre

Dosaje de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$.

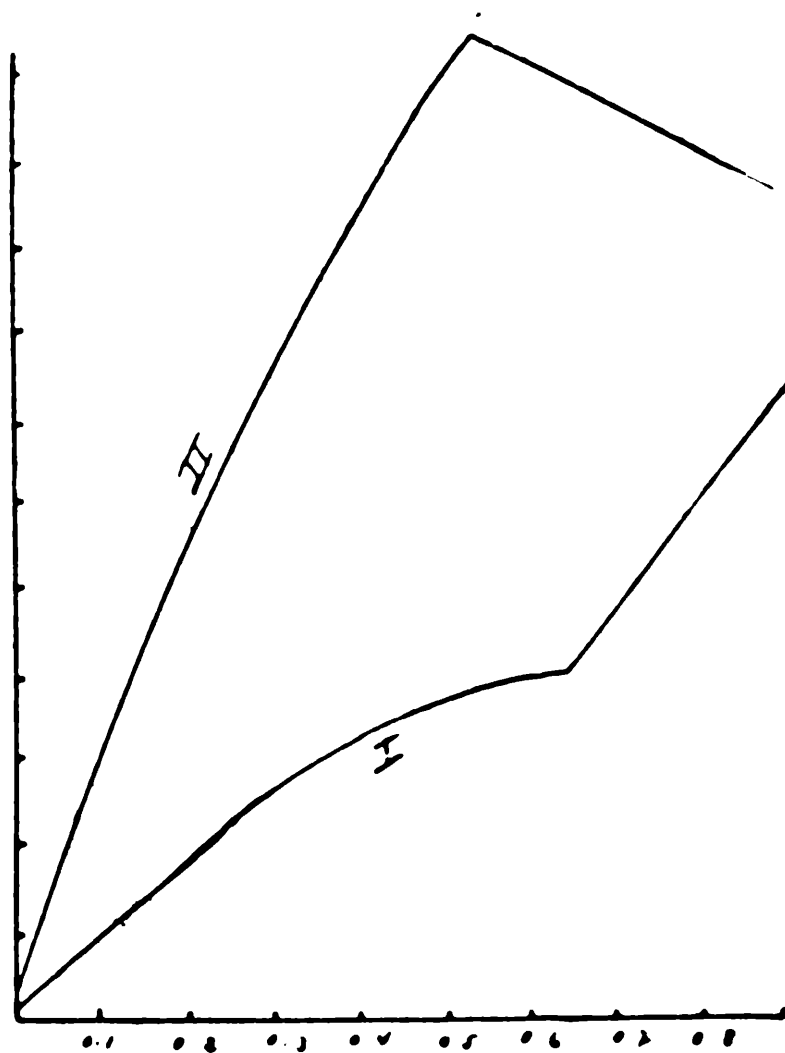


Fig. 15.

suprimirla haciendo una neutralización previa y titulando despues; en estas condiciones todos los resultados que provee la experiencia además de ser concordantes entre ellos corresponden á la cantidad de hierro contenida en el líquido á titular.

Tiene esta nueva manera de dosar el hierro, precipitándolo al estado de hidrato, la ventaja de evitar la reducción de las sales férricas á ferrosas, operación que además del tiempo que exige, necesita un constante cuidado por la tendencia que tiene el ión ferroso á pasar á férrico.

El método sería perfecto si hubiera un punto de inflexión que indicase el punto neutro; pero parece que la curva de neutralización fuese continuada por la de precipitación sin dar ningún indicio del fin de uno y principio del otro de estos dos fenómenos, lo que imposibilita diferenciar el término de la neutralización y el principio de la precipitación.

Para terminar con el reducido número de cuerpos que he ensayado dosar, doy en seguida los resultado obtenidos con el cloruro de zinc habiendo operado sobre una solución diluida de esta sal y usado como reactivo el hidrato de sodio normal décimo.

La figura 16 que ha sido construida con los datos siguientes:

					Conductibilidad
Sol.	ZnCl ₂	.	.	.	4.00
"	"	+ 1	cm ³ de Na(OH)	$\frac{N}{10}$	3.39
"	"	+ 2	"	"	2.64
"	"	+ 3	"	"	2.50
"	"	+ 4	"	"	2.41
"	"	+ 5	"	"	2.28
"	"	+ 6	"	"	2.20

					<u>Conductibilidad</u>
Sol. Zn Cl ₂	+	7	cm ³	de Na (OH) $\frac{N}{10}$	2.14
"	"	+	8	" "	2.06
"	"	+	9	" "	2.01
"	"	+	10	" "	1.94
"	"	+	11	" "	1.88
"	"	+	12	" "	2.16
"	"	+	13	" "	2.39

es la representación gráfica de este dosaje, en ella se vé una curva compuesta de varias fracciones y con algunos puntos de inflexión cuyo significado es el siguiente:

La parte *AB* indica la neutralización de un ácido, que por su dirección debe ser fuerte, pues la solución con que operé era ácida. El punto *B* señala el final de ésta y el principio de la precipitación, fenómeno cuyo proceso total está representado por *BC*. Terminada la precipitación en *C* empieza allí mismo la disolución, provocada por el reactivo en exceso, que continúa hasta llegar á obtener un líquido límpido.

La disolución del precipitado está dada por la parte *CD* de la curva.

El punto *D* indica el final del dosaje, desde allí en adelante se manifiesta la conductibilidad propia del hidrato de sodio.

A primera vista parece ser demasiado complicado el dosaje del zinc por este método, pero prácticamente es muy sencillo y de un resultado excelente.

El resultado numérico se hace como de costumbre, multiplicando el equivalente volumétrico de la sal en la que se quiere expresar por el número de centímetros cúbicos de reactivo gastados para precipitar ó disolver el hidrato de zinc que son iguales (4.8 centímetros cúbicos) según puede verse en el gráfico que

Dosaje de Zn Cl₂.

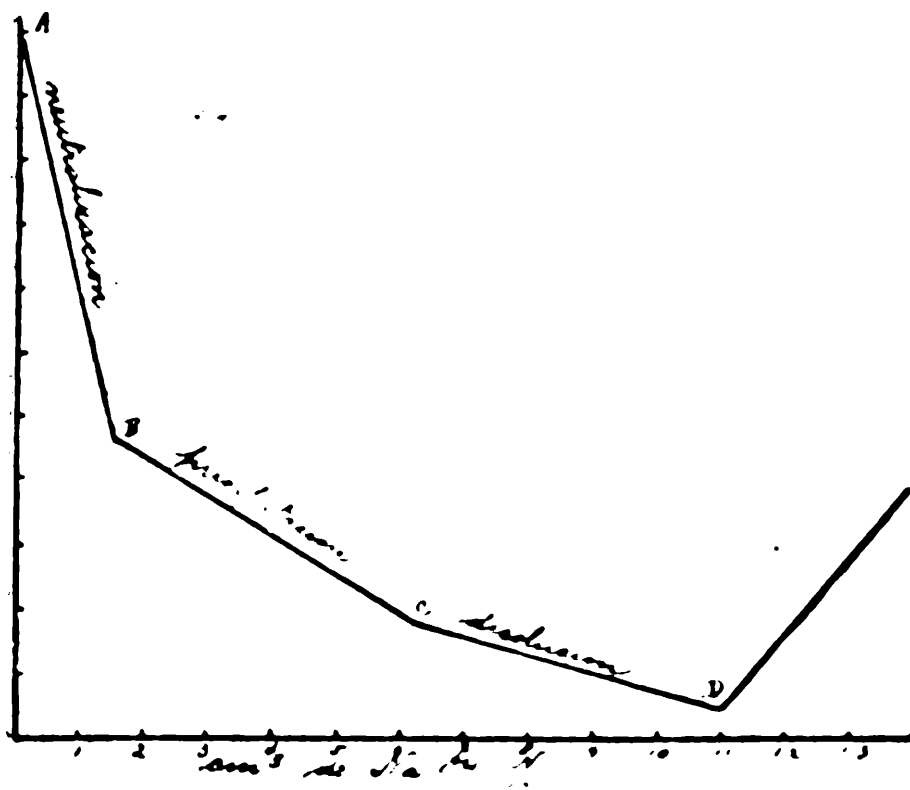
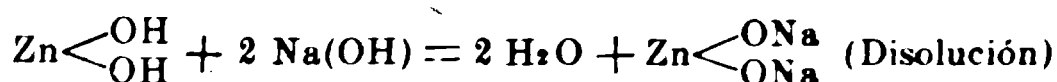
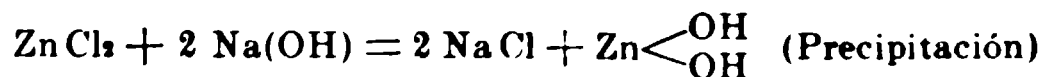


Fig. 16.

como se sabe es la expresión exacta de los datos experimentales.

Todos los dosajes que presento tienen sus reacciones que los interpretan y para el que nos ocupa se formulan las siguientes:



Respecto á la naturaleza de la última sal formada que interpreta la disolución del hidrato de zinc, no todos los autores están de acuerdo; unos creen que es el *zin-cato* de sodio y otros como Hantzsch piensan que el hidrato de zinc se encuentra al estado coloidal bajo forma de hidrosol; pero cualquiera que sea la naturaleza ó forma de la sal resultante de la reacción es indudable que no influye sobre la exactitud del dosaje, porque como lo he dicho es inmejorable por el método de las conductibilidades.

Esta parte del análisis por el método de las conductibilidades empieza á tener su aplicación en la industria; tal es el trabajo de M. Corvazier (1) sobre el análisis de las mezclas sulfo-nítricas.

El toma una muestra sulfo-nítrica que neutraliza exactamente por una solución de hidrato de bario y después determina la variación de la conductibilidad del nitrato de bario resultante, precipitando el bario por adición de una solución de carbonato de sodio y termina diciendo que los resultados obtenidos en los laboratorios industriales son perfectamente aceptables.

(1) *Moniteur Scientifique*. Mayo de 1912.

DESPLAZAMIENTO

Distingo con este nombre todos aquellos dosajes que se hacen reemplazando la materia que se quiere dosar por otra que sirve de reactivo; por ejemplo el amoníaco del cloruro de amonio, los alcalóides de sus sales de ácidos fuertes, el ácido acético del acetato de amonio, por la adición de hidrato de sodio ó de potasio en los dos primeros casos y de ácido clorhídrico en el último.

Este nuevo medio de dosar es propio de la Volumetría físico-química siendo su sencillez tal, que pueden hacerse muchas titulaciones en poco tiempo. También como para la neutralización y precipitación se pueden construir gráficos con los datos experimentales.

Las medidas resultan más precisas y cómodas cuando se opera sobre soluciones diluidas de sales de bases ó ácidos débiles, usando para desplazarlas soluciones concentradas de bases ó ácidos fuertes.

El hecho de desalojar un cuerpo por otro con el fin de ser dosado no es nuevo en química analítica, donde con frecuencia se recurre á este medio; pero en general el desalojo no representa entonces sino una operación conducente al fin propuesto, mientras que en este nuevo método el término del dosaje es señalado por el final del desplazamiento; aquí como se ve, con una sola operación simple se tiene el desalojo y la medida del cuerpo reemplazado. Es esto lo que representa la figura 17 en donde se ven dos curvas, la I indica el dosaje del cloruro de amonio en solución

diluida por medio del hidrato de sodio normal y ha sido construida con los datos siguientes:

					<u>Conductibilidad</u>
Sol. NH ₄ Cl.	3.70
"	"	+	0.2 cm ³ de Na(OH) N		3.45
"	"	+	0.4 " "		3.10
"	"	+	0.6 " "		2.82
"	"	+	0.8 " "		2.52
"	"	+	1.0 " "		2.24
"	"	+	1.2 " "		2.26
"	"	+	1.4 " "		2.60
"	"	+	1.6 " "		3.02

La porción *AB* de esta curva representa el desplazamiento del amonio por el hidrato de sodio, el punto *B* ó de inflexión el término de éste y la parte *BC* un aumento de conductibilidad debido al hidrato de sodio libre.

La curva II resulta dosando el acetato de amonio, en solución por medio del ácido clorhídrico normal. Los datos con que ha sido construida son:

					<u>Conductibilidad</u>
Sol. CH ₃ COO(NH ₄)	2.46
"	"	+	0.2 cm ³ de HCl N		2.39
"	"	+	0.4 " "		2.34
"	"	+	0.6 " "		2.30
"	"	+	0.8 " "		2.27
"	"	+	1.0 " "		2.20
"	"	+	1.2 " "		2.40
"	"	+	1.4 " "		3.62

La parte *A'B'* de la curva, el punto *B'* y la porción *B'C'* tienen la misma significación que para la curva I, naturalmente sustituyendo convenientemente los nombres de los cuerpos que reaccionan.

ENSAYOS CON SALES DE ALCALOIDES

Como su nombre lo indica, son estos cuerpos, álcalis débiles y por supuesto desplazables de sus combinaciones salinas por una base fuerte.

Por esta razón me he dirigido á algunas sales de alcaloides tomando en primer término el clorhidrato de morfina. Los datos obtenidos son los siguientes:

						<u>Conductibilidad</u>
Sol. clorh. morfina	0.79
"	"	"	+	1 cm ³ de Na(OH)	$\frac{N}{10}$	0.80
"	"	"	+	2	" "	0.83
"	"	"	+	3	" "	0.85
"	"	"	+	4	" "	0.87
"	"	"	+	5	" "	0.93
"	"	"	+	6	" "	1.03
"	"	"	+	7	" "	1.15
"	"	"	+	8	" "	1.28
"	"	"	+	9	" "	1.40
"	"	"	+	10	" "	1.60
"	"	"	+	11	" "	1.84
"	"	"	+	12	" "	2.02
"	"	"	+	13	" "	2.25

con los que se puede construir el gráfico representado por la figura 18.

El ensayo fué hecho con una solución al 1 por ciento de clorhidrato de morfina usando como reactivo desplazante hidrato de sodio normal décimo. Al agregar el reactivo á la solución se nota la presencia de un precipitado, constituido para el caso que nos ocupa, por morfina, como también un aumento de conducti-

I. Dosaje de NH_4Cl .
II. Dosaje de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

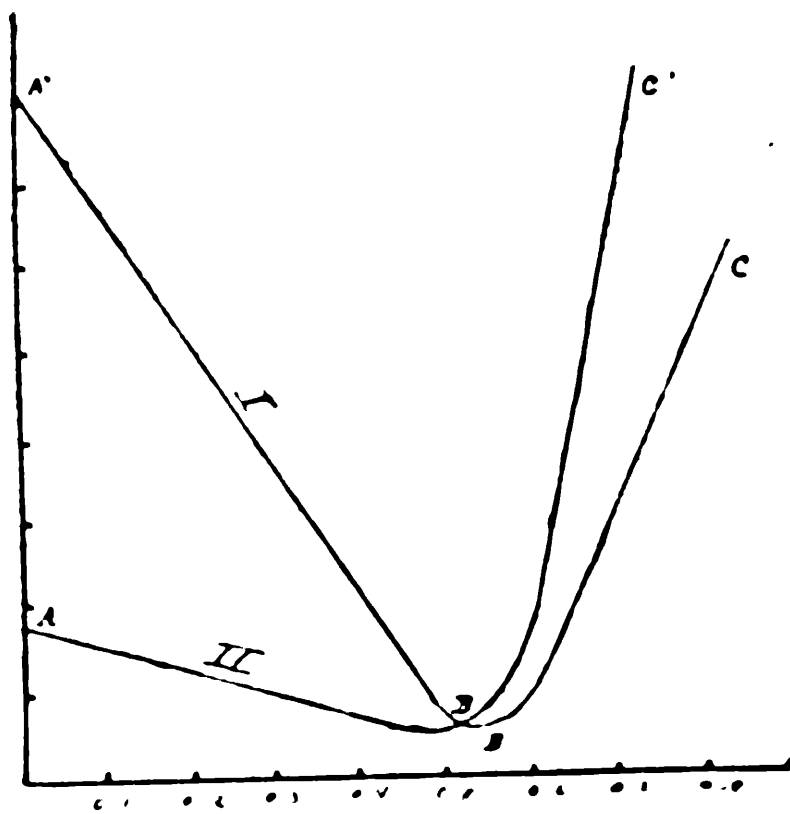


Fig. 17.

Clorhidrato de morfina.

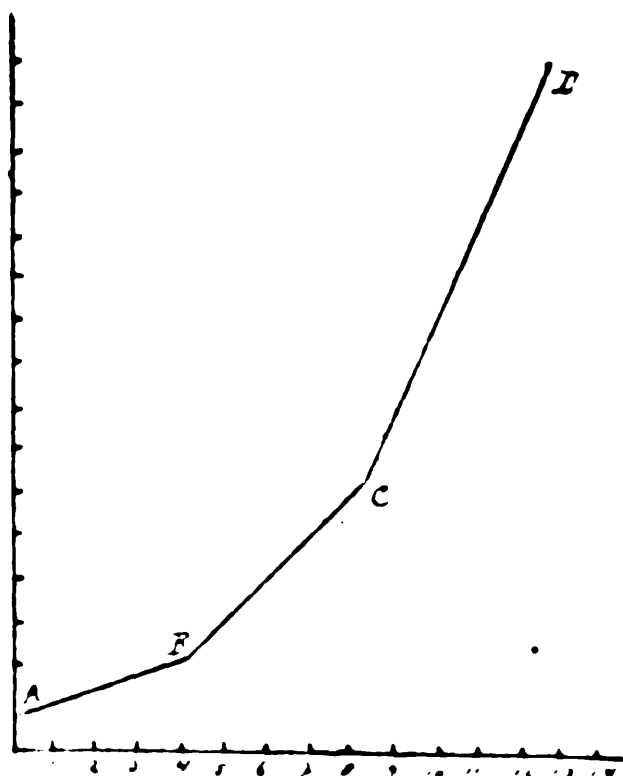


Fig. 18.

bilidad. Cuando el alcaloide termina de precipitar, es decir cuando ha sido totalmente desplazado, se observa el punto de inflexión *B*.

Si se continúa añadiendo reactivo, el precipitado empieza á disolverse y la conductibilidad sigue aumentando, hasta llegar á obtenerse un líquido límpido; aquí se nota un nuevo punto de inflexión *C* y la adición de más hidrato de sodio pone de manifiesto su propia conductibilidad.

El punto de inflexión *B* no es muy neto cuando se opera con soluciones concentradas de esta sal de alcaloide, en cambio resulta muy bien con soluciones diluidas por ejemplo normal quincuagésimo.

Se observa que es necesario para disolver el alcaloide precipitado, una cantidad de reactivo igual á aquella que se emplea para desplazarlo de manera que en el cálculo numérico, será indistinto tomar el número de centímetros cúbicos de hidrato de sodio gastados en una ú otra de las dos operaciones y multiplicarlos por el equivalente volumétrico del clorhidrato de morfina.

Se tiene así, operando sobre 15 centímetros cúbicos de solución, que se gastan 4.1 centímetros cúbicos de hidrato de sodio normal décimo, lo que dá 0.1543 gr. de clorhidrato de morfina, esto es, 1.028 gr. por ciento.

El resultado es bastante bueno y como he dicho es tanto mejor cuanto más diluida es la solución de alcaloide y puede con ventaja aplicarse este nuevo método al dosaje de este cuerpo en lugar del método del reactivo de Meyer ó aquel alcalimétrico que usa como indicador la yodeosina.

Antes de terminar quiero hacer notar una vez más la gran ventaja que hay en usar soluciones diluidas de esta sal para poder obtener con bastante

nitidez el punto de inflexión *B* del gráfico. Con soluciones concentradas, dicho punto, casi no se observa y se puede caer fácilmente en error, porque entonces el operador no tiene ningún indicio del término de la precipitación y el principio de la disolución y tomando como fin del dosaje el único punto de inflexión *C* se llega á calcular para el clorhidrato de morfina una cantidad doble de la que existe en el líquido á titular.

Después he ensayado también los clorhidratos de cocaína y quinina con los cuales he obtenido los gráficos 19 y 20 que son muy similares entre ellos.

Los datos de la experiencia son:

Clorhidrato de cocaína				<u>Conductibilidad</u>
Sol. de clorh. de cocaína0.83
"	"	+	1 cm ³ de Na (OH) $\frac{N}{10}$	0.86
"	"	+	2 " "	0.88
"	"	+	3 " "	0.91
"	"	+	4 " "	0.93
"	"	+	5 " "	1.02
"	"	+	6 " "	1.22
"	"	+	7 " "	1.50
"	"	+	8 " "	1.70
"	"	+	9 " "	1.92
"	"	+	10 " "	2.12
"	"	+	11 " "	2.29
"	"	+	12 " "	2.45

Clorhidrato de cocaína.

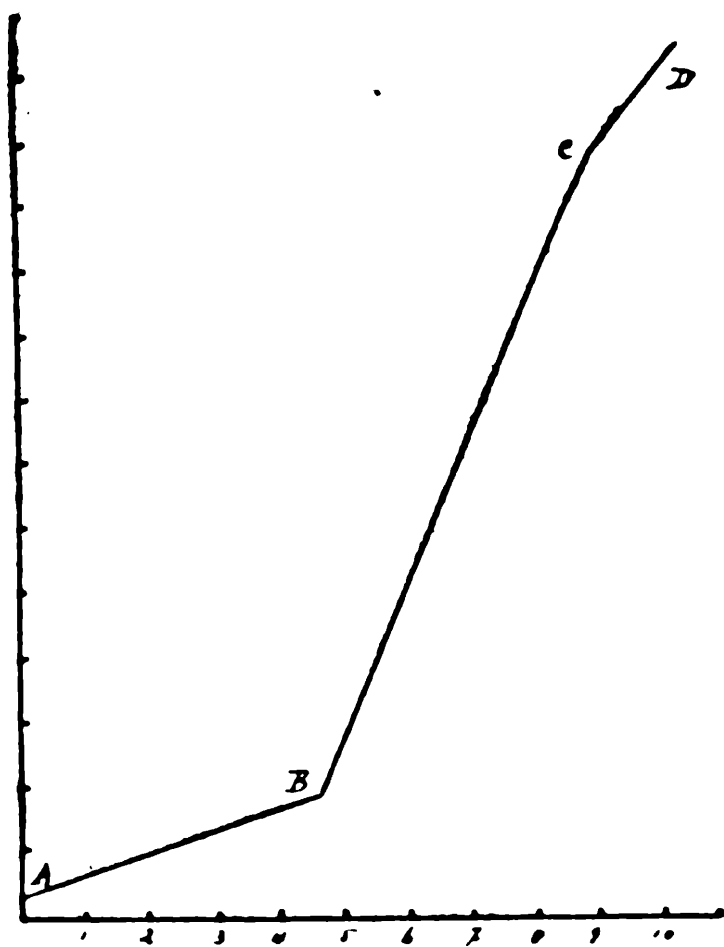


Fig. 19.

Clorhidrato de quinina.

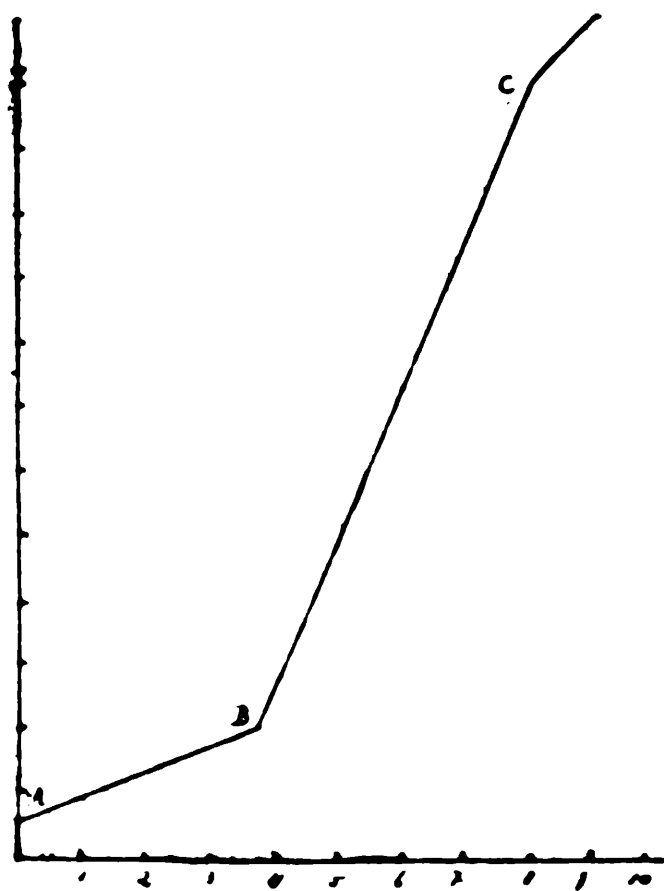


Fig. 20.

Clorhidrato de quinina

		<u>Conductibilidad</u>
Sol. clorh. de quinina.	0.68
“	“ + 1 cm ³ de Na(OH) $\frac{N}{10}$	0.72
“	“ + 2 “ “	0.75
“	“ + 3 “ “	0.81
“	“ + 4 “ “	0.89
“	“ + 5 “ “	1.13
“	“ + 6 “ “	1.40
“	“ + 7 “ “	1.72
“	“ + 8 “ “	2.04
“	“ + 9 “ “	2.24
“	“ + 10 “ “	2.43

Habiendo como para el clorhidrato de morfina, desplazamiento de los alcaloides seguidos de disolución é igualdad de número de centímetros cúbicos para cada uno de estos dos fenómenos, no habría inconveniente al aplicar el método de las conductibilidades al dosaje de ellos en usar uno ú otro de estos dos números para el cálculo.

He operado sobre soluciones cuidadosamente preparadas al 1 por ciento de las sales indicadas, habiendo obtenido un error de 0.01 gr. por ciento con el clorhidrato de quinina y 0.018 gr. por ciento con el clorhidrato de cocaína. Con la sal de quinina, operando sobre 15 centímetros cúbicos de solución, gasté 3.9 centímetros cúbicos de hidrato de sodio normal décimo y con la de cocaína operando sobre el mismo volumen 4.5 centímetros cúbicos del reactivo nombrado.

Como sales alcalóidicas de otro ácido fuerte elegí los sulfatos de estriquina y de brucina cuyos gráficos

construidos después de la experiencia son los representados por las figuras 21 y 22 respectivamente.

Los datos con que han sido construidos son los siguientes:

Sulfato de estriquina

						<u>Conductibilidad</u>
Sol. de sulfato de estriquina.						2.22
“	“	“	+	1	cm ³ Na(OH) $\frac{N}{10}$	1.90
“	“	“	+	2	“ “	1.51
“	“	“	+	3	“ “	1.07
“	“	“	+	4	“ “	1.12
“	“	“	+	5	“ “	1.17
“	“	“	+	6	“ “	1.20
“	“	“	+	7	“ “	1.25
“	“	“	+	8	“ “	1.58
“	“	“	+	9	“ “	1.89
“	“	“	+	10	“ “	1.92
“	“	“	+	11	“ “	1.96
“	“	“	+	12	“ “	2.38

Sulfato de brucina

						<u>Con ductibilidad</u>
Sol. de sulfato de brucina.						0.42
“	“	“	+	1	cm ³ Na(OH) $\frac{N}{10}$	0.45
“	“	“	+	2	“ “	0.54
“	“	“	+	3	“ “	0.65
“	“	“	+	4	“ “	1.03
“	“	“	+	5	“ “	1.40
“	“	“	+	6	“ “	1.70
“	“	“	+	7	“ “	1.90
“	“	“	+	8	“ “	2.04

Sulfato de estriquina.

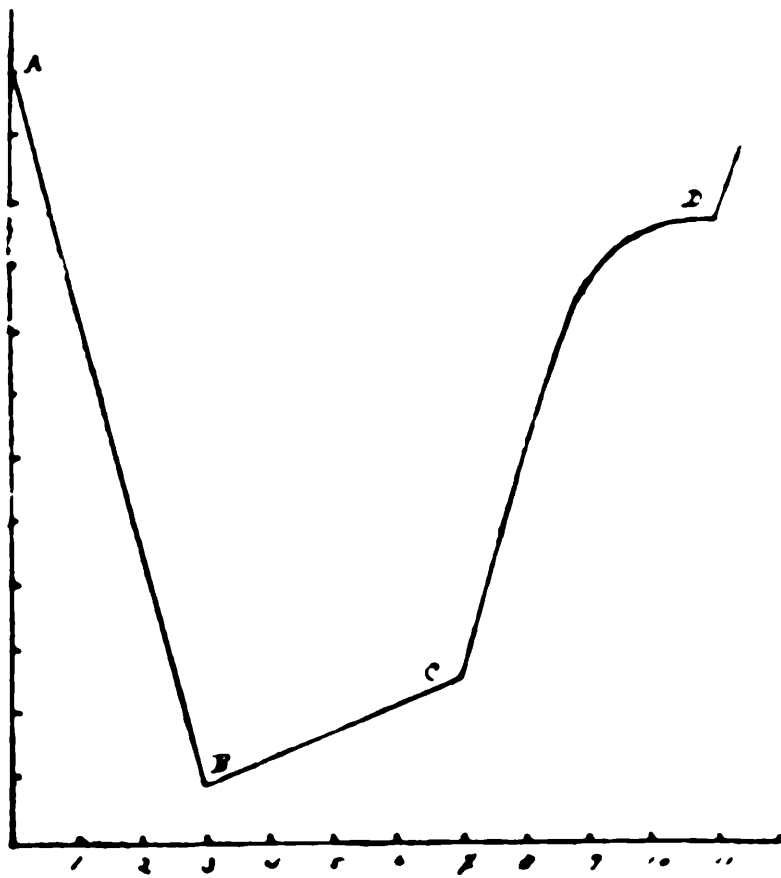


Fig. 21.

Sulfato de brucina.

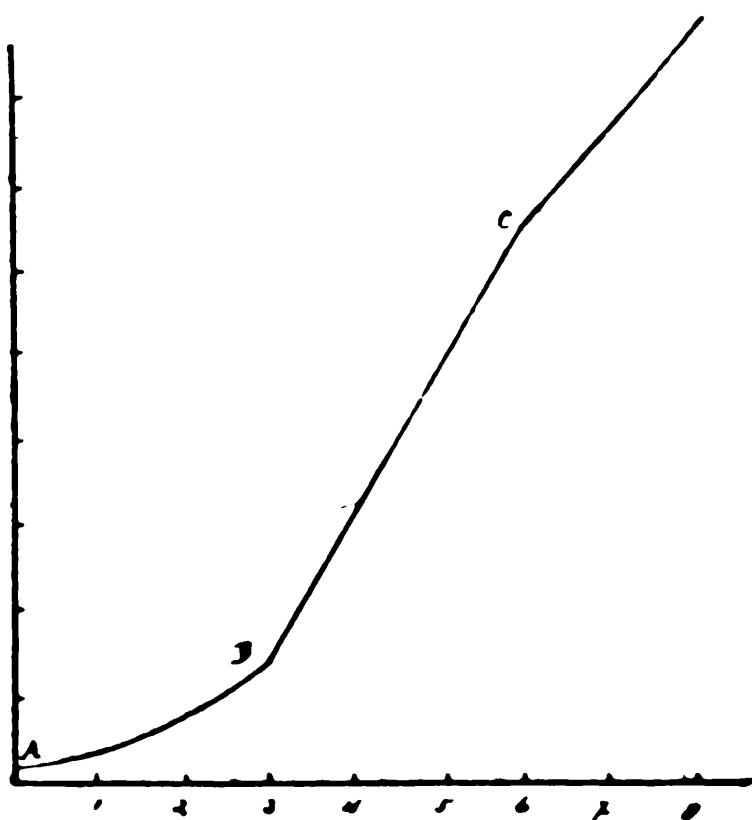


Fig. 22.

El sulfato de estricnina era ácido y su neutralización está representada por la recta descendente *AB*; una vez neutra la solución, se desplaza el alcaloide por adición de más hidrato de sodio y termina disolviéndose.

La curva que dá el sulfato de brucina tiene una interpretación análoga á la anterior con la única diferencia que no hay que neutralizarla.

Encontré como errores 0.02 gr. por ciento para el sulfato de estricnina y 0.008 gr. por ciento para el sulfato de brucina operando sobre soluciones al 1 por ciento.

El ensayo fué efectuado sobre 15 centímetros cúbicos habiéndose gastado 4 centímetros cúbicos de hidrato de sodio normal décimo para desplazar la estricnina y 3 centímetros cúbicos para la brucina.

CONCLUSIONES

1º La volumetría físico-química, aplicada por primera vez por M. Dutoit al análisis del vino, puede ser considerada como un método general de análisis químico y empleada con ventajas en los análisis volumétricos por saturación y por precipitación.

2º En la práctica debe preferirse siempre la aplicación de reactivos concentrados actuando sobre soluciones diluidas. Los mejores resultados se obtienen cuando se analizan soluciones muy diluidas y se emplean los reactivos más concentrados.

3º En acidimetría ó alcalimetría, los resultados son satisfactorios cualquiera que sea el estado de disociación de los ácidos ó de los álcalis.

4º En una mezcla de ácidos de disociaciones distintas puede dosarse con exactitud por este método, la acidez total y las acideces parciales correspondientes á los distintos ácidos.

5° En los análisis por precipitación, la exactitud de los resultados es tanto más satisfactoria cuanto menor sea la solubilidad y el poder absorbente de los precipitados que se forman.

6° Este método conduce á muy buenos resultados en el dosaje de alcalóides por lo que puede ser empleado con ventajas en lugar de los métodos volumétricos ordinarios.

DOMINGA C. LANZA.

La Plata, Octubre 12 de 1912.

Presentada en la fecha, pase á estudio de la Comisión Examinadora la que deberá expedirse dentro del término de un mes, fijando á la ex-alumna Dominga C. Lanza tres proposiciones accesorias con quince días de anticipación al del examen oral.

E. HERRERO DUCLOUX.
Director interino.

Vº. Bº.

La Plata, Noviembre 9 de 1912.

La Comisión Examinadora que firma la presente acta opina que la tesis de la ex-alumna Dominga C. Lanza puede aceptarse.

E. HERRERO DUCLOUX, G. F. SCHAEFER,
ATILIO A. BADO, P. T. VIGNAU,
E. J. POUSSART.

PROPOSICIONES ACCESORIAS

I.—Valor de los métodos volumétricos físico-químicos para soluciones complejas.

II.—Concepto moderno de afinidad.

III.—Influencia de las radiaciones caloríficas y luminosas en la conductibilidad eléctrica de los cuerpos fosforescentes.

ÍNDICE BIBLIOGRÁFICO

- DUTOIT.—*Bulletin de la Société Chimique de France*, 5 de Junio, de 1910.
- OSTWALD.—*Wissensch. Grundlagen der Anal. Chem.*, pag. 117.
- BERTHELOT.—*Les lois numeriques*, T. I, 1897.
- NERNST.—*Traité de Chimie Générale*. Trad. Corvisy. T. II, pag. 106 París, 1912.
- STIEGLITZ.—*Journ. Americ. Chem. Soc.* XXV, 1112-1903.
- HANTZSCH.—*Ber. deutsch Chem. Ges.* XL, 3017-1907.
- DENIGÈS.—*Précis de Chimie Analytique*, pag. 373, Paris, 1907.
- HANS-MEYER.—*Guida pratica alla ricerca quantitativa dei Complessi Atomici*. Trad. Mascarelli, pag. 66, Torino, 1906.
- GUARESCHI.—*Nuova Enciclopedia di Chimica*. Vol. I, pag. 479.
- DUTOIT.—*Revue Générale des Sciences pures et appliquées*, 30 de Agosto de 1910.
- OSTWALD.—*Eléments de Chimie Inorganique*. Trad. Lazard, T. I, pag. 235, Paris, 1904.
- NERNST.—Obra citada, T. I, pag. 407 y sig. Paris, 1911.
- KOHLRAUSCH.—*Guide de Physique pratique*. Trad. Thoulet y Lagarde, pag. 266, Paris, 1886.
- TREADWELL.—*Trattato di Chimica Analitica*. Trad. Miolati, T. II, pag. 471, Milano.

DUTOIT Y DUBOUX.—*Annales de Chimie Analytique*, Novembre 15 de 1908.

OSTWALD.—*Les principes scientifiques de la Chimie Analytique*, Trad. Hollard, pag. 16, Paris, 1903.

BRUNO ET TAURQUANT D'AUZAY.—*Annales de Falsifications*. Mayo de 1912.

CORVAZIER.—*Moniteur Scientifique*. Mayo de 1912.
