









NOCIONES  
DE  
**QUÍMICA ANALÍTICA,**

POR

EL COMANDANTE DE ARTILLERÍA

**DON EVARISTO DE MONTENEGRO,**

Profesor de la Academia del Cuerpo.

---

OBRA PREMIADA CON LA CRUZ DE 2.<sup>a</sup> CLASE DEL MÉRITO  
MILITAR, SEGÚN R. O. DE 5 DE SEPTIEMBRE DE 1899.

---

SEGUNDA EDICIÓN CORREGIDA Y AUMENTADA.

---



SEGOVIA:  
EST. TIP. DE S. RUEDA,  
JUAN BRAVO, NÚM. 20.

1900

2/4579

Dec : 543

1812 IE

Tit m: 33455

NOCIONES  
DE  
**QUÍMICA ANALÍTICA.**



Sig.: 1812 IE  
s Tit.: Nociones de química analítica  
Aut.: Montenegro, Evaristo de  
Cód.: 51042255





R<sup>o</sup> 7 67

NOCIONES  
DE  
QUÍMICA ANALÍTICA,

POR

EL COMANDANTE DE ARTILLERÍA  
DON EVARISTO DE MONTENEGRO,

Profesor de la Academia del Cuerpo.

---

OBRA PREMIADA CON LA CRUZ DE 2.<sup>a</sup> CLASE DEL MÉRITO  
MILITAR, SEGÚN R. O. DE 5 DE SEPTIEMBRE DE 1899.

---

SEGUNDA EDICIÓN CORREGIDA Y AUMENTADA.

---



SEGOVIA:  
EST. TIP. DE S. RUEDA.  
JUAN BRAVO, NÚM. 20.  
=

1899



## PRÓLOGO DE LA PRIMERA EDICION.



*El humilde trabajo que hoy publicamos, tiende á llenar un vacío con que nos encontramos al encargarnos en Septiembre de 1894 de la Clase de Química General é Industrial de esta Academia. Figuraban en el Programa oficial de preguntas, algunas papeletas de QUÍMICA ANALÍTICA y no existía Texto oficial por donde explicarlas.*

*En consecuencia, nos vimos obligados á reunir y ordenar algunas notas y apuntes que nos sirvieron de guía, para desempeñar nuestro cometido, en los años Académicos anteriores. No nos hubiéramos atrevido nunca á darles publicidad, sino creyéramos que en Cursos abreviados como los actuales, es muy conveniente facilitar á los Alumnos, por todos los medios hábiles, el estudio de sus Asignaturas; esto aparte del convencimiento que tenemos, de qué por deficiente que sea un escrito, supera siempre á las mejores explicaciones orales, en lo que al aprovechamiento del Alumno se refiere.*

*Si nuestro buen deseo no nos engaña, si se encuentra algo útil y aprovechable en estas Nociones, veremos recompensados con creces nuestros afanes.*

*Segovia, Octubre de 1898.*

PROCEEDINGS OF THE BOARD OF TRUSTEES

The Board of Trustees of the University of Chicago met on the 10th day of October, 1900, at the University Club, Chicago, Illinois. Present: Trustees, Messrs. [names], and the President, Mr. [name]. The minutes of the last meeting were read and approved.

The following report was read and approved: [The Treasurer reports that the receipts for the month of October amount to \$[amount], and the disbursements to \$[amount]. The balance on hand is \$[amount].] The report of the Secretary was also read and approved.

The Board then considered the report of the Faculty and the report of the Board of Examiners. The Faculty report was approved, and the Board of Examiners report was also approved.



# Capítulo 1.º

## NOCIONES PRELIMINARES.

### Artículo 1.º—Definiciones.

1.º La química general se divide ordinariamente en tres grandes ramas, conocidas con los nombres de química mineral, química orgánica y química analítica. Dejando á un lado —por tratarse en otro lugar— las razones que obligaron en los principios de aquella ciencia, á establecer estas divisiones, y las que en la actualidad aconsejan mantenerlas, vamos á ocuparnos de la última ó sea del Análisis químico. Este es el conjunto de las operaciones que tienen por objeto separar ó aislar los elementos ó principios constituyentes de un Cuerpo determinado, dando á aquellos la forma apropiada para poder medirlos.

Se divide comunmente en Análisis *orgánico*, *mineral* y de *gases*, según la naturaleza de los cuerpos objeto de su estudio.

El Análisis orgánico se subdivide en *inmediato* y *elemental*. El primero tiene por objeto aislar en estado de pureza, los *principios* llamados *inmediatos* existentes en los vegetales y en los animales; el segundo se ocupa de la investigación de los diversos cuerpos simples que constituyen una materia orgánica definida. El estudio de ellos se ha efectuado en la química orgánica.

El Análisis mineral y el de gases comprende el *Quali-*

*tativo* y el *Cuantitativo*. El primero determina la naturaleza de las sustancias que forman la combinación ó mezcla que se ensaya: el segundo aprecia las cantidades ya en peso, ya en volúmen, en que aquellas entran en la materia objeto del exámen.

Sin embargo de lo dicho, hay operaciones que son comunes á los dos. Así es que emplean procedimientos de separación análogos, y el cuantitativo dosifica en muchos casos no una especie química definida, sinó una mezcla de varias.

Las propiedades físicas, tales como el color, el sabor, la densidad, la forma cristalina ó amorfa, el estado compacto ó pulverulento, la dureza, la ductilidad, la fusibilidad, la volatilidad y el olor, puedan dar útiles indicaciones sobre la naturaleza de un cuerpo, pero en general, estos caracteres no bastan para definirle; y es preciso someter la materia que se ensaya á la acción de cuerpos conocidos (ácidos, bases ó sales) llamados *Reactivos*, que son susceptibles de producir combinaciones ó descomposiciones químicas, que se ponen de manifiesto por un fenómeno visible, tal como un cambio de estado ó de color.

Si la sustancia que se analiza y los reactivos empleados están en disolución, se dice que se opera por *via húmeda*. Por el contrario, si el cuerpo examinado se somete bajo la influencia del calor, á la acción del soplete y de reactivos sólidos, se dice que se procede por *via seca*.

Esta última manera de operar, ha sido considerada como un mero auxiliar de la primera, porque daba resultados menos precisos; pero ha adquirido gran desarrollo desde que Bunsen hizo el estudio de las distintas rayas del Espectro, correspondientes á los diferentes cuerpos simples sometidos á elevadas temperaturas. Este Análisis espectral ó cromática química, se basta por sí solo en de-

terminadas ocasiones para hacer el Cualitativo de ciertas sustancias; y no es difícil preveer que si perfeccionándose se logra que dé resultados más exactos, sustituirá al de por vía húmeda, por la mayor rapidez y facilidad de las manipulaciones.

El Análisis cualitativo puede tener dos fines distintos: ó comprobar la existencia ó ausencia de un cuerpo determinado en un compuesto dado, ó enconstrar todos los componentes de la sustancia, objeto del ensayo .

Este análisis, de gran importancia para el mineralogista, el químico ó el farmacéutico, no tiene tanta para el artillero ó el ingeniero industrial, que en el curso de su Carrera tendrá más ocasiones de ensayar sustancias de composición determinada; es decir, de las que se conozcan de antemano los elementos que las forman, como son: minerales de hierro, de cobre, fundiciones, aceros, mezclas de salitre y sal marina, pólvoras, dinamitas, balistitas, etc., y en las cuales habrá que determinar las proporciones en que entran cada uno de los elementos constitutivos. Por estas razones merece atención preferente el Análisis cuantitativo.

Este, puede hacerse por vía seca, según más adelante se detalla al hacer el ensayo de los minerales de hierro; pero más frecuentemente se lleva á cabo por vía húmeda. En este caso se opera por vía física ó método ponderal, ó por vía química ó método volumétrico; existen también los procedimientos colorimétricos. Algunos agregan á estos modos de operar, los electrolíticos, aunque en rigor deben considerarse como comprendidos en el método de las pesadas.

Antes de entrar en detalles sobre el Análisis cuantitativo, es preciso dar á conocer los aparatos y utensilios más comunmente empleados en el mismo

Artículo 1.º—Aparatos y utensilios empleados para el ensayo por vía húmeda.—Determinación de volúmenes de cuerpos líquidos y gaseosos.

A.—2.º—*Balanza*.—Para todos los métodos y en particular para que el de las pesadas dé resultados rigurosos, es necesaria una buena balanza que dé pesos exactos. No nos detendremos en la descripción de este aparato que ha sido detenidamente estudiado en Física, en donde se enseñan las condiciones que necesita de sensibilidad y precisión. Tan solo al tratar más adelante de las manipulaciones, se indicarán las precauciones y reglas que deben presidir á las pesadas.

3.º *Frascos, globos y matraces de volúmen conocido*.—Estos recipientes, que como su nombre indica, sirven para medir volúmenes determinados de una sustancia líquida, afectan la forma que indican las figuras 1.<sup>a</sup> y 2.<sup>a</sup>, (Lám.<sup>a</sup> 1.<sup>a</sup>) Los hay de diversas capacidades, de 200, 250, 500 y hasta 1000 cm<sup>3</sup>, llevando un trazo circular indicador *a* hacia la mitad de su cuello, y un tapón de vidrio esmerilado. Las paredes deben ser de un espesor constante y de cristal bien recocado, á fin de que cuando sea preciso elevar la temperatura del líquido que contengan, no se inutilicen.

4.º *Probetas graduadas*.—Llenan el mismo objeto que los aparatos anteriores, sirviendo también para mezclar dos líquidos diferentes, y están representadas en las figuras 3.<sup>a</sup> y 4.<sup>a</sup>. Las hay de diversos tamaños, pero lo general es que tengan 0'03 m. de diámetro por 0,40 de altura; pueden contener de 100 á 1.000 cm<sup>3</sup> y su graduación es en esta unidad. Su borde superior, que lleva generalmente un pico para cuando convenga vaciarla, debe estar lo suficientemente deslustrado á fin de que se le pueda adaptar

exactamente una placa de vidrio ó un tapón. Las medidas hechas con este instrumento, no son tan exactas como las efectuadas en los anteriormente citados, pues en estos, el enrase del nivel del líquido con el trazo de la graduación, se hace en una parte más estrecha. Unos y otras requieren, antes de ser empleados, ser sometidos á una comprobación en sus divisiones, la que se hace del modo siguiente. En uno de los platillos de la balanza de precisión, se coloca el frasco ó probeta bien seco, y á su lado un peso de 1000 gramos, si el contenido hasta el trazo debe ser de un litro; en el otro platillo se pone granalla de plomo ú hojas de estaño, hasta obtener el equilibrio. Logrado éste, se quita del primer platillo el recipiente y las pesas y se llena el primero de agua destilada, (cuya temperatura debe ser de  $17^{\circ} \frac{1}{2}$ ) hasta que enrase el nivel del líquido con el trazo ó marca del globo. Se seca el cuello de éste por encima de la señal y se vuelve á colocar sobre el platillo en que estaba antes: si continúa perfectamente equilibrado con la granalla, es señal de que está bien graduado; más si se rompe el equilibrio, es prueba de qué contiene más ó menos de un litro. En este caso es preciso ir quitando ó aumentando agua hasta que aquél se restablezca: y ésto logrado, se marcará el nuevo trazo haciendo desaparecer el que existía. Claro es que si la capacidad del receptáculo debe ser de medio litro, se pondrá á su lado en el platillo, una pesa de 500 gramos: si de  $\frac{1}{4}$  de litro, una de 250 gramos, etc.

5.<sup>o</sup> *Pipetas graduadas.*—Estos aparatos, que sirven para trasvasar cantidades determinadas de un líquido de un vaso á otro, aparecen representados en las figuras 5.<sup>a</sup>, 6.<sup>a</sup> y 7.<sup>a</sup>.

Las de la forma de la figura 5.<sup>a</sup> pueden contener de 5 á 20 cm<sup>3</sup> y las de las figuras 6.<sup>a</sup> y 7.<sup>a</sup> desde este límite á

200 cm<sup>3</sup>. Unas y otras tienen la forma indicada, para que puedan introducirse en toda clase de frascos. Para llenarlas, se sumerge la parte afilada en el líquido y se aspira por el otro extremo (sea directamente con la boca, sea por el intermedio de un tubo de cautchout) hasta conseguir que el líquido suba por encima del trazo ó señal; entonces se cierra la parte superior, (que es más estrecha y con el borde pulimentado) con el dedo índice ligeramente humedecido, y manteniendo la pipeta vertical, se deja salir el líquido gota á gota por la parte inferior (levantando ligeramente el dedo) hasta que su nivel haya descendido á la marca del instrumento.

Se limpia por su parte exterior de las gotas que pueda tener adheridas, y se le introduce en el vaso en que haya de verterse, aplicando la parte afilada á la pared de aquél y dejando escurrir el líquido.

Para comprobar la exactitud de la graduación, se llena la pipeta hasta el trazo de agua destilada á 17°  $\frac{1}{2}$  de temperatura: luego se deja escurrir aquella en un frasco vacío, seco y limpio, que se pesa préviamente y por diferencia se obtiene el peso del agua; si este es de 100 gramos para un aparato de 100 cm<sup>3</sup>, la graduación está bien hecha: debiendo para otras graduaciones, corresponderse iguales múltiplos y submúltiplos de aquellas cifras.

6.º *Buretas graduadas.*—Están representadas en las figuras 8.<sup>a</sup> y 9.<sup>a</sup> y sirven para medir volúmenes muy precisos de un líquido dado. La de las figuras 8.<sup>a</sup> y 9.<sup>a</sup> es la llamada de pinzas debida á Mohr, y consiste en un tubo *a b* de vidrio, de 40 á 50 cm. de longitud, cuyo contenido varía entre 30 y 50 cm<sup>3</sup>; apreciando en el primer caso décimas de cm<sup>3</sup>, y en el segundo quintos de la misma unidad. La parte superior de la bureta *ma* vá ensanchada en forma de embudo, sigue luego la parte cilíndrica y gra-

duada  $a b$ , y termina en una punta afilada  $d d'$  de 0'002 m. de diámetro, que tiene por encima de su extremo un pequeño ensanche ó bola  $c$  á fin de adaptarle fácilmente un delgado tubo de cautchout.

Se calienta y unta con sebo el extremo afilado de que queda hecho mérito, y se introduce en el tubo de goma  $c c'$ . En la abertura inferior de este último, se hace entrar otro tubo de vidrio  $c' d'$  de paredes algo gruesas, terminado en una punta fina. Se debe dar un ligero aumento á la extremidad del tubo  $c' d'$  que entra en el cautchout y engrasarla un poco. Finalmente, para que el conjunto formado por la bureta y los tubos, quede hermeticamente cerrado, se deben ajustar los dos extremos del cautchout sobre la bureta y el tubo de vidrio, con unas vueltas de hilo fuerte.

Hacia el centro del tubo  $c c'$  se colocan unas pinzas ideadas por el mismo Mohr, representadas en la fig. 10.<sup>a</sup> y que tienen por objeto impedir ó permitir á voluntad la comunicación entre las otras dos partes del aparato. Haciendo presión en los botones  $a$  y  $b$  se separán las ramas  $m$  y  $n$ , y por lo tanto, oprimirán más ó menos el tubo de cautchout; en consecuencia, se concibe perfectamente que cuando no se aprietan las rodajas  $a$  y  $b$ , la pinza impedirá toda comunicación entre la bureta y el tubo, y que según la mayor ó menor presión que en ellas se haga, así podrá pasar el líquido gota á gota ó de una manera continua.

El mismo autor ha construído posteriormente otra clase de pinzas, que es la que aparece en las figuras 9.<sup>a</sup> y II. Están formadas por dos barras planas de vidrio  $a b c$  y  $a' b' c'$ : entre los vértices  $b b'$  hay un trocito de corcho  $d$  que sirve de eje de giro. Las ramas  $a b$  y  $a' b'$  deben permanecer paralelas y no pueden separarse merced á los anillos de goma elástica  $m m'$  y  $n n'$ , entre los que se co-



loca la parte libre del tubo  $c c'$ . Es fácil comprender el modo de servirse del aparato; en tanto no obre fuerza alguna en los extremos  $c c'$ , las pinzas impiden la comunicación; por el contrario, haciendo presión en aquéllos y graduándola convenientemente, se logrará que el líquido salga rápida ó lentamente. Las buretas van montadas en soportes análogos á los que indican las figs. 8.<sup>a</sup> y 12. La simple inspección de ellas, hace innecesaria toda explicación.

Para llenar la bureta se empieza por introducir el extremo  $c' d'$  del tubo de salida, en el líquido, se abre la pinza y aspirando por el borde superior de aquella, se logra que el licor entre en los tubos de vidrio y goma y en la parte inferior de la bureta.

En cuanto se ha conseguido esto, se cierran las pinzas y se vierte el líquido por la parte superior y más ancha hasta que su nivel quede un poco por encima del trazo ó señal que marque el volúmen que se desea. Manteniendo la bureta vertical, se abre un poco la pinza dejando salir la disolución gota á gota, hasta obtener su enrase con el trazo que se quiera.

Así preparado el aparato, cuando se necesite dejar salir un volúmen dado, se abren las pinzas, (colocando debajo del tubo afilado el recipiente en que se vá á recojer y de manera que se apoye en su cara interior la punta de aquél) se deja salir el líquido hasta que su nivel interior coincida con la graduación que se desee, esperando breves instantes para que el líquido que moja las paredes descienda, y entonces se hace la lectura. La manera de hacer ésta es de gran importancia, pues es preciso, para que sea exacta, que el ojo del manipulador y el borde superior del agua estén en un mismo plano, y la determinación del mencionado borde requiere cierta práctica. Si se coloca una bure-



ta que contenga cierta cantidad de agua entre el observador y un muro bien iluminado, la superficie libre presenta el menisco cóncavo que se vé en la fig. 13. Si lo que se coloca detrás de la bureta es un papel blanco, entonces afecta la forma de la fig. 14. En uno y otro caso se hará la lectura por debajo del borde inferior de la zona negra, porque se la distingue mejor que todo lo demás. Mohr emplea para efectuar aquella, la sencilla disposición que indica la figura 15, que se reduce á un cuadrado de cartón blanco, cuya mitad inferior vá cubierta con un rectángulo de color negro.

Para operar, se coloca la bureta delante del cartón y en forma que la línea de separación entre la faja negra y la blanca de aquél, quede nnos 0,002 m. debajo del borde inferior de la línea negra formada por el líquido contenido en la bureta, y se hace la lectura en la graduación de ésta que coincida con el lado superior del rectángulo negro.

Para tener plena certidumbre en la lectura, debe emplearse el flotador de Erdmann que consiste, fig. 16, en un tubo cilíndrico de vidrio que termina en un pequeño cono. Las dimensiones de la parte cilíndrica (que dependen de las de la bureta en que haya de emplearse) deben ser tales que estando dentro de ella, al abrir las pinzas descienda regularmente el flotador con el líquido: y si al cerrar aquellas bajase, debe remontarse lentamente. El pequeño cono va lastrado con mercurio, de manera que el nivel libre del líquido coincida con el borde superior del aparato. Hacia el medio de él, existe una señal circular, y la lectura se hace siempre en la división de la bureta que coincida con aquella.

Hay otras buretas, fig. 17, en un todo análogas á las descritas, que solo se diferencian en que el tubo cilíndrico más ancho, está unido directamente al más estrecho formando ambos un solo cuerpo, y en que las pinzas están

sustituídas por una llave de vidrio alojada en la parte delgada. Estos aparatos son preferibles á los de pinzas, en los casos en que el líquido que contenga la bureta, se descomponga en contacto con las sustancias orgánicas tales como el cautchouc, como ocurre con el Camaleón.

7.<sup>o</sup> *Buretas de Gay-Lussac y de Geissler* —Estos aparatos de gran aplicación en los Análisis volumétricos, aparecen indicados en las figuras 18 y 19; la de Gay-Lussac fig. 19, consta de un tubo ancho graduado, cuyo diámetro interior varía entre 11 y 15 mm., y que lleva soldado en su parte inferior otro más estrecho de 4 mm de diámetro; éste último tubo se afila en su extremo hasta reducir aquél á 2 mm. El cero de la graduación está colocado en la parte superior del tubo ancho, más bajo que el orificio de salida del tubo delgado. Para llenar el aparato, se vierte la disolución por *a* en el tubo grueso procurando rebasar el cero y luego se vá dejando salir lentamente por el orificio *a'* hasta lograr el enrascamiento con el trazo que señala el cero. También se puede acabar de llenar con la pipeta en el caso de que al echar el licor en la bureta, quedase al nivel de este por debajo del cero.

Para mayor comodidad en su manejo y evitar los inconvenientes de su inestabilidad, se monta el aparato en un pie fijo ó en uno análogo al empleado en la bureta de pinzas, y se adapta á la boca del tubo ancho una pera de goma ó un tapón de la misma sustancia atravesado por un tubito de cristal, lográndose (cuando convenga) hacer salir el líquido por el agujero capilar *a'*, con solo apretar la pera ó inyectar aire en el tubo.

La bureta de Geissler, fig. 18, se diferencia de la anterior en que el tubo estrecho está dentro del de mayor diámetro, lográndose así que no sea tan frágil como aquella. Además su manejo es más sencillo.

Cualquiera que sea la bureta empleada, hay que comprobar la exactitud de su graduación: para ello se llena de agua destilada á  $17^{\circ}\frac{1}{2}$ ; se deja escurrir una cierta cantidad del líquido en un vaso exactamente pesado y se lee el número de  $\text{cm}^3$  vertidos, determinando el peso de estos. Claro és que deben corresponderse el volúmen expresado en  $\text{cm}^3$  y el peso evaluado en gr. Para mayor seguridad debe repetirse la operación algunas veces.

8.° *Frascos de densidad.*—Tienen por objeto determinar el peso específico de los cuerpos sólidos ó líquidos y consisten en recipientes de vidrio de ancho cuello que se cierran herméticamente por medio de taponés esmerilados ligeramente cónicos: su capacidad varía entre 100 y 250  $\text{cm}^3$ .

$\alpha$ . Si la materia es sólida, se opera del modo siguiente: se determina el peso  $P$  de una cierta cantidad de el cuerpo cuya densidad se desea conocer; luego se llena el frasco de agua destilada, hervida, y enfría después á  $4^{\circ}$ , y se halla su tara que representaremos por  $P_1$ ; según esto  $P + P_1$  indicará el peso de la sustancia sólida y el del matraz lleno de agua.

Después se destapa el frasco y se introduce en él el sólido, que desalojará un volúmen de agua igual al suyo: se tapa, se seca exteriormente y se pesa de nuevo: llamemos  $P_2$  al valor de esta última pesada.

De lo dicho resulta que  $P + P_1 - P_2$  representará el peso de un volúmen de agua igual al del cuerpo sobre que se opera, y como á volúmenes iguales los pesos son en razón directa de las densidades, se podrá establecer:

$$\frac{P}{P + P_1 - P_2} = \frac{D}{1}$$

El valor obtenido de esta proporción para  $D$ , representará el peso específico buscado.

Lo que queda indicado es en el caso en qué el cuerpo sea compacto. Si fuese pulverulento, es preciso después de echar la materia en el frasco lleno de agua, calentar el conjunto en el baño de maria para expulsar el aire adherido al polvo. Si fuese poroso, se le triture previamente.

Si la materia es soluble en el agua, se opera con otro líquido en que sea insoluble, tal como el éter, el alcohol, el anhídrido sulfo-carbónico, el mercurio, etc. Luego se determina la densidad de este líquido con relación al agua y se multiplica ésta por el peso específico del cuerpo, referido al líquido elegido.

Las densidades de los sólidos que tienen la propiedad de absorber los líquidos, son difíciles de determinar, pues varían con su mayor ó menor potencia absorbente.

β. Si se quiere saber el peso específico de un líquido dado, se opera del modo siguiente: se vierte en el frasco ácido sulfúrico, se enjuagua bien y se le deja después en reposo durante una hora; esta operación debe efectuarse no solo cuando sea nuevo el matríz, sino también todas las veces que vaya á emplearse.

Trascurrido el tiempo antes indicado, se vacia el matríz, se lava cuidadosamente con agua y luego con alcohol, después se calienta en un hornillo, aspirando en el interior del recipiente por medio de un tubo de vidrio, hasta que el aire que llegue á la boca esté caliente. Entonces se lleva el frasco á un desecador en el que se deja enfriar hasta que alcance la temperatura del ambiente.

Frío yá, se coge por el cuello por medio de unas pinzas y se deseca, introduciendo en él repetidas veces, varios trozos enrollados de papel de seda. Se llena el recipiente de agua destilada y hervida: se deja enfriar el líquido y después se pesa el matríz: sea  $P_1$  su peso;  $P_1 - P$  será el del agua contenida en el frasco. Es preciso anotar la

temperatura á la que se hizo la pesada, pues debe ser la misma á que se opere con la sustancia líquida cuya densidad se quiere obtener.

Después se vacía el receptáculo, se deseca perfectamente, se llena del líquido y se pesa: sea  $P_2$  el nuevo peso:  $P_2 - P$  será la tara de la materia contenida en el matrás. Y aplicando la ley antes indicada y llamando  $D$  al peso específico buscado, se podrá sentar la proporción siguiente:  $P_2 - P :: P_1 - P :: D : 1$ ; y de aquí  $D = \frac{P_2 - P}{P_1 - P}$ .

γ. Los frascos para determinar las densidades deben poderse cerrar herméticamente. Para comprobarlo, una vez llenos, se coloca el tapón humedecido y se agitan en todos sentidos: si no se observan movimientos en el líquido, es señal de que el tapón cierra perfectamente: en caso contrario, deben desecharse. Los matraces destinados á este objeto, deben tener en el cuello un trazo indicador, al que debe llegar el nivel del líquido.

9.<sup>o</sup> Pueden también usarse, para la determinación de densidades, la balanza hidrostática, los areómetros de volumen variable y de peso constante, ó los densímetros: de estos aparatos no nos ocupamos por haber sido estudiados con detención en la asignatura de Física.

10. *Tubos de ensayo.*—Son cilíndricos, de 12 á 18 cm. de longitud, por 1 á 2 cm. de diámetro, y están cerrados por una de sus extremidades. Son de vidrio blanco, delgado y bien cocido, á fin de que no salten al echar en ellos líquidos en ebullición. El extremo abierto debe ser redondeado, un poco ensanchado y no tener pico, para poder cerrarlos exactamente (cuando convenga) con un tapón de goma y agitar el contenido. Generalmente se colocan en unos estantes de madera que tienen unas varillas de vidrio para sostener los tubos limpios; de este

modo escurre el agua fácilmente, y se conservan secos.

II. *Cápsulas y crisoles pequeños de porcelana.*—Estos utensilios no necesitan descripción alguna.

12. *Pipetas de lavado ó frascos de loción.*—Se estudian más adelante al tratar del lavado de precipitados.

13. *Embudos, cristalizadores, tubos, varillas y cristales* de vidrio de diversas magnitudes.

B. 14. Para medir volúmenes de cuerpos gaseosos, se emplean tubos graduados de vidrio, de paredes resistentes, cerrados por un extremo y de capacidades variables.

Consisten ya en probetas de 4 cm. de diámetro, y 3 mm. de espesor: de 150 á 250 cm<sup>3</sup> de capacidad y graduadas en esta unidad: ya en tubos de 12 á 15 mm. de diámetro, 2 mm. de espesor y 30 á 40 cm<sup>3</sup> de cabida, cuyas divisiones son de un quinto de cm<sup>3</sup>.

Es esencial en estos instrumentos que tengan perfecta la graduación, pues de ello depende la exactitud de los resultados. En consecuencia es preciso comprobar si las divisiones de un mismo tubo son iguales entre sí, si las de dos tubos distintos llenan este mismo requisito, y si los volúmenes en ellos medidos, corresponden á los pesos de las sustancias con que se opere.

Para lo primero, se coloca verticalmente el tubo objeto de la comprobación, se vierten sucesivamente en su interior cantidades iguales de mercurio (medidas con todo esmero) hasta que se llene el recipiente, y se observa si las graduaciones son siempre proporcionales á las cantidades de mercurio introducidas.

Cuando se trate de comparar entre sí las graduaciones de dos tubos, se miden en uno de ellos porciones distintas de mercurio y se vierten en el otro, observando si cantidades iguales del líquido, llenan volúmenes de la misma graduación.

Si se desea comprobar la correspondencia entre pesos y volúmenes de los cuerpos, se pesa el tubo vacío y luego lleno de agua destilada á la temperatura de  $17^{\circ},5$  y por diferencia se determina el peso del líquido. Este debe ser tal, que cada  $100 \text{ cm}^3$  deben acusar  $99,8 \text{ gr}$ .

15. Para los volúmenes gaseosos, puede emplearse también el *eudiómetro* de Bunsen que consiste, fig. 20, en un tubo de  $50$  á  $60 \text{ cm}$ . de largo,  $19 \text{ mm}$ . de diámetro interior y de un espesor de  $1\frac{1}{2} \text{ mm}$ . Su parte superior, que se cierra por medio del soplete, lleva en dos puntos diametralmente opuestos, dos hilos delgados de platino soldados al vidrio, cuyos hilos siguen el contorno interior del cúspide del aparato y quedan alejados entre si unos  $3 \text{ mm}$ . Aquel está dividido en sentido de su longitud en  $\text{mm}$ . y se le gradúa por medio del mercurio.

Si se trata de pequeños volúmenes, se emplea otro eudiómetro que se diferencia del anterior en que su longitud es de  $25 \text{ cm}$ . y su espesor de  $2 \text{ mm}$ .; además tiene el borde inferior ligeramente recurvado.

Para medir volúmenes gaseosos, es preciso hacer con todo cuidado la lectura, anotar la temperatura á que se opera, tener en cuenta la presión del fluido, y tomar en consideración si este está seco ó húmedo.





## Capítulo 2.º

### ENSAYOS POR VÍA SECA.

#### Artículo 1.º—Instrumentos y útiles.

16. *Útiles*.—Entre los diferentes instrumentos que deben existir en un laboratorio bien montado, para efectuar análisis por fusión ignea, mencionaremos los siguientes:

$\alpha$  Artesas ó cuezos de madera ó palastro y cubos de estas materias, para contener las muestras de las sustancias examinadas, y el polvo fino procedente de la trituración de las mismas.

$\beta$  Espátulas y cucharas de diversos tamaños, para tomar cantidades determinadas del cuerpo que se ensaya.

$\gamma$  Tamices cuyas mallas tengan diversos diámetros, para separar los polvos finos de los más gruesos.

$\delta$  Varios morteros de hierro, porcelana, vidrio y ágata, así como placas de pulverizar, para mezclar, quebrantar y moler el trozo de materia elegido.

$\Sigma$  Cinceles, taladros, limas, escofinas, gubias y yunques, para obtener la muestra de la sustancia.

$\varphi$  Un torno para sujetar el cuerpo que haya de ser sometido á la división mecánica.

$\psi$  Placas horadadas de palastro (fig. 21, lámina 2.<sup>a</sup>) con los orificios numerados, provistas de un mango y cuatro piés; en ella se disponen en un orden determinado los recipientes para trasportarlos á las balanzas ó á los hornillos.



π Cucharones ó cápsulas de mezclar y sus espátulas, figura 22, para unir los fundentes con la materia que se ensaya.

γ Pinzas ó tenazas de diversas formas, según los usos á que se destinan; la figura 23 representa la pinza de copelar ó de escorificadores y es apropiado para cojer y mover los recipientes llenos de materias fundidas; la indicada en la figura 24, sirve para retirar de las copelas ó crisoles los botones de oro ó plata; y las de las figuras 25 y 26 para quitar los crisoles del fuego.

η Cucharas de fundir, fig. 27; agitadores ó varillas para remover, fig. 28; hurgones y gárfios de hierro, fig. 29, para limpiar las muflas y las parrillas; lingoteras de fundición, fig. 30; pantallas de palastro, fig. 31, para observar el interior de las muflas sin sufrir los efectos del calor.

θ Fuelles simples y mecánicos, diferentes vasos, frascos, crisoles y vasijas con cubierta; un diamante y un microscópio.

### Artículo 2.º—Aparatos de calefacción directa.

17. Hasta hace pocos años el único combustible empleado en los laboratorios para obtener la temperatura necesaria en los ensayos por vía seca, era el carbón vegetal ó el de cok. Actualmente en muchos establecimientos se ha sustituido el combustible sólido por otro gaseoso formado por los productos de la destilación de la hulla, pues es de uso más limpio, más cómodo, y sobre todo de efectos más regulares.

Sin embargo, como el carbón sigue empleándose en algunas localidades y como su uso exige más cuidado, atención y destreza, vamos á describir los aparatos en qué

aquél se quema, dando después noticia de las lámparas en que arden los hidro-carburos.

18. *Hornos y hornillos.*—Según la manera de calentarse los recipientes, distinguiremos los hornillos ordinarios, los de mufla ó de copelar, los hornos de viento de tiro natural, y los de tiro forzado.

*a Hornillos ordinarios.*—Siendo ordinariamente incompleta la combustión del carbón en estos recipientes, y formándose en consecuencia cantidades considerables de óxido de carbono, es necesario que este gas deletéreo tenga fácil salida á la atmósfera; hay pues que operar bajo la campana de una chimenea de mucho tiro ó al aire libre.

Los hornillos ordinarios son de formas variables, según sea la naturaleza de los cuerpos que se deseen calentar. Casi todos son móviles y están constituidos por una sola pieza ó pequeño número de estas, de una materia refractaria. Presentan el gran inconveniente de agrietarse fácilmente por la acción del calor: pero reforzándolos con sunchos ó cintas de palastro se impide la separación de sus trozos. Entre ellos indicaremos los siguientes:

A El hornillo *de barreño ó de lebrillo*, fig. 32, afecta una forma cilíndrica ensanchado en su parte superior; tiene una parrilla móvil de arcilla refractaria que le divide en dos partes desiguales. La superior es de mayor altura y constituye el hogar: lleva una abertura lateral semicircular encima de la parrilla, que sirve para remover las brasas y echar el combustible; de ordinario este hueco está cerrado por medio de una tapadera T de tierra refractaria.

La parte inferior ó cenicero, recibe los resídnos que caen del emparrillado y tiene una abertura rectangular para retirar aquellos. Este orificio se cierra con un tapón de arcilla T', cocida que se introduce más ó menos, á fin de regular la entrada del aire que alimenta la combustión. En

la parte superior del hogar existen dos orejetas de tierra, para el más fácil manejo del aparato.

La parrilla tiene varios agujeros circulares para dar paso al aire, pero generalmente son insuficientes para este objeto, en razón á que de ser muchos, se comprometería la resistencia del conjunto. Es por lo tanto conveniente reemplazarla por una ordinaria de hierro de diámetro tal, que al dilatarse por la elevación de temperatura, no deteriore el hornillo.

En el hogar se pone carbón vegetal encendido y encima el vaso ó cuerpo que se desea calentar; si éste ha de adquirir la temperatura del rojo, entonces hay que rodearlo por completo de combustible incandescente.

B. El hornillo *de mango* ó *de cola*, se diferencia muy poco del anterior. Es de pequeñas dimensiones y las orejetas laterales están sustituidas por un mango de tierra bastante largo para facilitar el uso del aparato.

C. El hornillo *de reverbero*, fig. 33, tiene por objeto obtener temperaturas más elevadas que las que se alcanzan en los que se acaban de describir. Está compuesto de tres partes; el hornillo propiamente dicho F, el laboratorio L y la cúpula D. El primero F es análogo al de barreño y consta de un hogar y un cenicero que tienen las mismas aberturas que allí se dejan detalladas.

El laboratorio L es un manguito cilíndrico de tierra refractaria de igual diámetro que el hornillo, sobre el que se superpone: está provisto de dos orejas. La cúpula ó reverbero D consiste en un cilindro de poca altura del mismo diámetro que las otras piezas del aparato: tiene como estas orejetas y termina en su parte superior en un casquete esférico, que á su vez posee en su parte más alta una abertura cilíndrica para dar salida á los productos de la combustión.

Se puede á voluntad emplear ó suprimir el laboratorio, según convenga quemar una masa mayor ó menor de combustible; en este último caso se coloca la cúpula directamente sobre el hogar. Claro es que el hogar F puede usarse solo, como un hornillo de barreño ordinario.

El reverbero tiene por objeto utilizar el calor que en los hornillos abiertos, se pierde por radiación en la atmósfera.

El recipiente que se quiere calentar—crisol ó retorta refractaria—se coloca entre los carbones escendidos. En el caso que sea una retorta, sale al exterior su cuello por un orificio circular cuya mitad esta en la cúpula y la otra en el laboratorio: en los demás casos este agujero permanece cerrado por medio de dos tapones semicirculares.

El tiro se gradúa abriendo más ó menos la puerta del cenicero, y se aumenta considerablemente adaptando un cañón de palastro á la pequeña chimenea.

D. El hornillo *de tubos*, fig. 34, es un hornillo de reverbero destinado, como su nombre lo dice, á la calefacción de tubos. Está formado de dos partes y afecta la forma de un prisma rectangular. La parte inferior tiene el cenicero con su puerta correspondiente que se cierra con un tapón de tierra refractaria, y el hogar que no tiene abertura alguna. El reverbero se superpone sobre el hogar y presenta en uno de los lados mayores una abertura semicilíndrica por la que se carga y limpia la parrilla; se cierra con otro tapón de arcilla cocida.

En el medio de los lados menores del borde superior del hogar é inferior del reverbero, hay dos orificios semicirculares de un diámetro algo mayor que el de los tubos que se trata de calentar. Estos últimos atraviesan el hornillo en sentido de su longitud y se encuentran rodeados de carbones en ignición, mientras que los extremos salen libremente al exterior.

E. La parrilla *de análisis* sustituye al aparato anterior, en el caso en que se desee que la temperatura del tubo de ensayo pase de la del rojo cereza, como de ordinario ocurre en los análisis orgánicos. La simple inspección de las figuras 35 y 36, basta para formarse idea de ella: en la última aparece representada una pantalla, para el caso en que no convenga calentar más que una parte del tubo.

β *Hornillos de mufla ó de copela*.—Difieren esencialmente de los precedentes en la manera de efectuarse en ellos la calefacción. En los hornillos ordinarios los objetos que deben ser calentados, se colocan encima ó dentro del combustible; y por lo tanto, se encuentran en contacto con los gases resultantes de la combustión del carbón. Estos productos pueden influir en la reacción que tiene lugar en el recipiente y desde luego impiden la llegada del aire á los cuerpos que se calientan. En los hornillos de mufla, fig. 37, se puede por el contrario elevar la temperatura de la sustancia en presencia del aire puro y fuera del contacto de los humos procedentes del hogar.

El aparato, construído de tierra refractaria, es un horno de reverbero de sección elíptica. El cenicero tiene una gran abertura rectangular que dá fácil paso al aire. El laboratorio, colocado sobre el hogar, lleva en su parte anterior una pequeña plataforma horizontal y sobre ella un agujero semicilíndrico en el que encaja exactamente una mufla. Esta, fig. 38, consiste en una media caña hueca de tierra, de 4 á 5 mm. de espesor, cerrada por una de las bases y abierta por la otra. Se coloca en el interior del laboratorio de manera que la cara abierta coincida con los bordes del orificio de aquél: la extremidad cerrada apoya sobre una pieza de tierra colocada sobre la parrilla. Por esta disposición los productos de la combustión no tocan al objeto colocado en la mufla y en cambio el aire atmos-

férico penetra por la cara anterior y abierta de aquella: la entrada se gradúa por medio de un tapón semicilíndrico de arcilla cocida. El aire se renueva en el interior de la mufla, pues es aspirado por una chimenea que hay en la cúpula atravesando unas hendiduras longitudinales que existen en la superficie lateral de aquella. La puerta de carga del combustible está en el reverbero.

γ *Hornos de viento de tiro natural.*—Son aparatos casi siempre fijos en los que se producen temperaturas muy elevadas. Estos hornos quedan ya descritos en la Siderurgia (página 205) y en los Combustibles (página 81): así es que solo daremos á conocer el pequeño horno movable de palastro que aparece representado en la figura 39.

El horno que es cilíndrico, para que resista mejor las dilataciones, termina por su parte superior en una cúpula con su chimenea. Está constituido por una envuelta exterior de palastro, revestida interiormente de materias refractarias. Tiene varias puertas la *a* para dar salida al exterior á los cuellos de las retortas, la *b* del cenicero, la *c* del hogar y la *d* que sirve para reponer el combustible.

Los crisoles ó retortas que hayan de calentarse, se colocan sobre soportes á los que se les fija por medio de arcilla refractaria amasada con agua, á fin de formar una pasta. Estos soportes ó discos cumplen dos condiciones: es la primera que los recipientes colocados sobre ellos no se hienden fácilmente, por cuanto su parte inferior no recibe la acción directa del aire frío que pasa á través de la parrilla, en tanto que su parte superior está fuertemente calentada: es la segunda que al estar bastante más altos que el emparrillado, se logra que se encuentren en la zona de combustión completa, y por consiguiente, en la parte en que se produce el máximo de calor. Se deja entre los crisoles una distancia suficiente para poder colocar el com-

bustible en los intervalos, calentándose así uniformemente los receptáculos en toda su periferia.

El carbón empleado es el vegetal, en trozos relativamente grandes, pues de ser muy pequeños se comprimirían fuertemente y la combustión no sería muy activa. Ordinariamente se enciende el horno por la parte superior, llenando primeramente la cuba con combustible sin encender, y colocando encima carbones enrojecidos: se abren poco á poco las registros y no se carga más carbón hasta que el fuego se ha propagado á la parrilla. Se puede también encender por la parte inferior: pero hágase de uno otro modo, la materia colocada en el crisol, no alcanza el máximo de temperatura hasta que se logra la completa incandescencia de toda la masa combustible.

Terminada la operación se puede dejar enfriar el recipiente en el horno, ó retirarlo en cuanto haya descendido el carbón lo bastante, para que aquél se pueda coger con unas pinzas ó tenazas.

Estos hornos móviles se usan en los ensayos del cobre y del plomo; así como en las destilaciones y sublimaciones que más adelante se detallan. Los fijos se emplean para el ensayo del estaño y del hierro, para la fusión de los aceros, para las operaciones del empaquetado, recocado, etc.

ò *Hornos de viento de tiro forzado.*—En los focos caloríficos hasta ahora descritos, se utiliza como combustible el carbón vegetal y en razón á la pequeña densidad de éste, las temperaturas obtenidas no son muy elevadas. Además siendo sus cenizas ricas en sustancias alcalinas, presentan el inconveniente de que obrando sobre las arcillas de que están formados los crisoles, las retortas y los hornillos, dan lugar á silicatos fusibles deteriorándose rápidamente aquellos recipientes. El cok que es más den-



so y cuyas cenizas son menos alcalinas, evita ambos inconvenientes. Para emplearle se reduce á trozos de tamaño de una nuez y se tamiza para separar las materias pulverulentas: se inicia la combustión con un poco de carbón vegetal encendido. Como el cok necesita gran cantidad de aire para quemarse bien, debe emplearse preferentemente, en aquellos aparatos en que se inyecta el aire á presión superior á la atmosférica.

Los artefactos afectan generalmente la forma de hornos de cuba, y en ellos, ya por el combustible empleado, ya por la acción de una máquina soplante, se eleva la temperatura lo suficiente para reducir los compuestos del hierro y del estaño y aún para fundir el platino en recipientes suficientemente refractarios. Sus dimensiones son reducidas, así es que solo pueden contener un crisol grande ó algunos pequeños. Son ordinariamente móviles y así se consigue que ocupen menos lugar, y que cuando no se empleen puedan colocarse donde no estorben.

Uno de estos aparatos consiste, fig. 40, en un cilindro de palastro *aa* cerrado por su base inferior y abierto por la superior, provisto interiormente de un revestimiento refractario; lleva en su contorno de seis á ocho toberas *x*. El recipiente *aa* está colocado concéntricamente en el interior de otro *yy* de mayor diámetro, también de chapa de hierro; en la parte inferior de éste último desemboca el portaviento *c* que conduce el aire inyectado por la máquina sopladora. Los dos cilindros están unidos por medio de remaches á una corona de palastro *dd*; de este modo el espacio comprendido entre ambos se halla cerrado.

El aparato, que vá montado sobre un soporte y éste á su vez sobre rodillos, está generalmente dotado de una cúpula ó sombrerete *h* giratorio alrededor de una charnela. Enfrente á las toberas *x* lleva unas aberturas *yy* cerradas



con láminas de mica, por las que se puede observar la combustión en el interior: existe además un pequeño orificio para introducir el manómetro *k*.

Para encender el horno se empieza por desecar bien el revestimiento refractario: después se colocan los crisoles sobre discos, de tal manera que el fondo de cada uno quede al nivel de una tobera y separado unos 5 centímetros de las paredes del aparato. Se rodean aquellos de combustible y se dá viento por *c*; este fluido llenará el espacio *e* comprendido entre los dos cilindros, y por las toberas *x* penetrará en el interior del *a a* para quemar el cok.

Σ El carbón de retortas es superior al de cok yá porque siendo más denso produce temperaturas más elevadas, ya porque no deja residuos sólidos, pero arde con dificultad; así es que solo puede emplearse en hornos de tiro forzado con gran exceso de aire.

19. *Lámparas de gás.*—Sabido es que el gas procedente de la destilación de la hulla, es una mezcla en proporciones diversas, de metano y de hidrógeno, conteniendo además pequeñas cantidades de óxido de carbono y de hidrógenos policarburados. Se quema en el aire produciendo vapor de agua y anhídrido carbónico y desprendiendo cantidades considerables de calor. Unos conductos fijos de plomo ó hierro, lo llevan desde las retortas en que se obtiene, á los aparatos en que se quema. En el conducto ó canal general hay varias llaves, cada una de las qué permite la comunicación con otros tubos secundarios, á cada uno de los cuales corresponde una lámpara.

Como estas son generalmente movibles, el final del tubo metálico empalma con otro de caoutchout que se une directamente al foco.

Los aparatos de calefacción por medio del gás son

muy numerosos, y existen muchos modelos diversos. Aquí solamente indicaremos los más comunmente usados en los laboratorios.

20. Cuando se enciende el gas de la hulla en la atmósfera, éste arde con una llama blanca y brillante. En este hecho está basada la construcción de los mecheros ordinarios empleados en el alumbrado público de varias poblaciones. La claridad ó brillantez de la llama es debida á la existencia en su interior de partículas de carbón incandescente, que provienen de la descomposición ignea de los hidrocarburos, partículas que se hallan al rojo vivo por efecto del calor producido en la combustión.

Esta llama no calienta mucho, pues siendo grande su volúmen en relación á la cantidad de gas quemado, tiene una temperatura media poco elevada: además en contacto con cuerpos fríos, deposita carbón. Cuando es grande la lámpara, la combustión se verifica incompletamente y la llama se oscurece.

Apesar de estos inconvenientes, cuando se trata de pequeños focos destinados á producir poco calor ó llama corta, la lámpara ordinaria de gas ofrece ventajas en razón á su sencillez. Por otro lado puede dársele una disposición tal, que se disminuyan notablemente los inconvenientes propios de una llama voluminosa y se asegure una combustión perfecta.

*a. Lámpara ordinaria con llama.*—La más sencilla consiste en un tubo horizontal de cobre, cerrado por uno de sus extremos y en comunicación por el otro con el gasógeno. En la generatriz superior lleva una serie de pequeños orificios equidistantes entre sí. El gas que sale por estos agujeros, se quema produciendo varias llamas pequeñas separadas, cuya altura depende del diámetro de aquellos y de la presión del gas. Se suele replegar el tubo ho-

rizontalmente sobre si mismo, en forma de espiral, como aparece representado en la figura 41. Es necesario limpiar con frecuencia los mecheros que se recubren de materias sólidas; para ello se hace uso de una aguja. Siendo en este aparato las llamas muy cortas no depositan carbón sobre los objetos que se quieren calentar, los que se colocan encima y á pequeña distancia.

Otra disposición es la indicada en la figura 42, en la que cada orificio lleva un mechero, cuya parte superior tiene su hendidura correspondiente; estos aparatos son análogos á los usadas en las poblaciones para quemar el gás del alumbrado, y producen más calor que el anteriormente descrito.

β *Lámparas de Bunsen.*—Si en lugar de quemarse el gás procedente de la hulla, bajo la forma de un chorro proyectado en la atmósfera, se mezcla previamente con el aire en proporción conveniente, se vé la llama volverse menos brillante, disminuir progresivamente de volúmen, y llega un momento en que el oxígeno de aquel fluido es suficiente para formar con el gás, una mezcla detonante. La combustión se encuentra pues notablemente activada por la mezcla del gás combustible con el aire comburente, y verificandose en un espacio pequeño, la temperatura desarrollada es considerable.

Estos fenómenos sirven de fundamento á la lámpara de Bunsen, que está compuesta, (fig. 43) de un soporte *ab* de fundición, en el que se fija un pequeño prisma cuadrangular de latón *cd*: en la parte inferior del mismo existe un tubo *g*, al cual se une otro de caoutchout que conduce el hidrógeno carburado que há de quemarse; se interrumpe ó dá paso á voluntad á la corriente gaseosa, por medio de una llave. El tubo *g* comunica con otro vertical *m* que está alojado en una cavidad cilíndrica que existe en el in-



terior del prisma *c d*. El fondo del tubo *m* está cerrado hermeticamente y en su parte superior *m*, lleva una placa con tres hendiduras equidistantes para dar salida al gas. Este se mezcla con el aire atmosférico que entra por cuatro orificios circulares *c* que existen en la pieza *c d* por debajo de la parte superior del tubo *m*.

El combustible y el aire mezclados llegan á la boca *f*, de otro tubo vertical de latón *e f* que se atornilla en una rosca que tiene el prisma *c d*. Encendiendo la mezcla en *f*, se obtiene una llama recta, vertical y sin humo, que se puede arreglar á voluntad merced á la llave del tubo.

21. *Lámparas de alcohol*.—Son frecuentemente empleadas en los laboratorios cuando se opera sobre pequeñas cantidades de materia y no se puede disponer del gas procedente de la hulla.

Se usan dos modelos; la simple fig. 44, y la de Berceulis de doble corriente de aire, fig. 45, cuya simple inspección basta para formarse idea de ellas

### Artículo 3.º—Utensilios.

22. *Soplete*.—Este instrumento cuyo uso está fundado en el mismo principio de la lámpara de Bunsen, produce una llama sumamente caliente y fué empleado primitivamente para hacer soldaduras metálicas. Tiene actualmente notable aplicación en los ensayos por vía seca ya para reconocer ciertas propiedades generales de los cuerpos, (estructura, volatilidad, fusibilidad, etc...) ya para efectuar el análisis cualitativo de la sustancia ensayada.

Consta, (fig. 46, lám. 3.<sup>a</sup>) de un tubo cilíndrico *a b* de latón cuyo extremo libre *a*, puede afectar la forma redondeada si se ha de introducir en la boca: ó la de una trom-

peta si sólo se han de aplicar los labios sobre aquel; esta última disposición es más conveniente, pues al soplar se fatiga menos el operador. El otro extremo *b* se atornilla en un recipiente cilíndrico *c d* de mayor diámetro que sirve de depósito al aire y detiene la humedad que puede llevar el inyectado por la boca.

Existe un tercer tubo *f g* que forma ángulo recto con el *a b*, y que se une á rozamiento duro ó á tornillo, al receptáculo *c d*. El *f g* está cerrado en su extremo *h*, por una placa de platino en cuyo centro hay un pequeño orificio, y mejor por una pieza *gh* de esta misma sustancia que entra á rozamiento suave; esta disposición aunque más costosa, es más cómoda y duradera. Si por el uso se cerrase el pequeño agujero *h*, basta calentarlo para abrirlo de nuevo.

La longitud del soplete, que debe estar en relación con la vista del ensayador, es ordinariamente de 20 á 25 centímetros.

El aparato sirve para inyectar una corriente de aire, fina y continua, en la llama de una lámpara de gas, de alcohol, de aceite ó en una simple bujía. En la combustión ordinaria, en cualquiera de estas llamas, se ven tres zonas representadas en la fig. 47. La interior ó núcleo oscuro *a a*, rodeado por una parte más brillante *c e f g* y esta á su vez por otra menos luminosa *b d*. La parte *a a* está formada por los gases procedentes de la descomposición del combustible que no pueden arder por falta de oxígeno. En la parte *c e f g* existen estos gases mezclados con aire insuficiente para su combustión completa, y por lo tanto se quema solo el hidrógeno de los hidro-carbuos y el carbono de las mismos se enrojece y dá brillo á la llama. En la zona exterior *b d* á la que llega fácilmente el aire, se queman totalmenté los que no lo hicieron en la *f c*, por

consiguiente en esta es máxima la temperatura, particularmente en *m n*. Si aquí se coloca un cuerpo capaz de combinarse con el oxígeno, la oxidación tendrá lugar, pues existe una temperatura muy elevada y aire en exceso: por esta razón á esta zona exterior se la denomina de *oxidación*. Recíprocamente si se colocan cuerpos oxidados en la parte brillante *e f g* cederán su oxígeno al carbono y á los hidrocarburos en ella existentes; será pues llamada de *reducción*.

Si por medio del soplete, se lanza sobre un lado de la llama de que se acaba de hablar, un chorro fino de aire, sucede que aquella no se eleva ya verticalmente, sino que se estrecha y alarga en punta, siguiendo la dirección de la corriente aérea, según indican las fig. 48 y 49; además la completa combustión no se verifica ya solo alrededor de la llama, sino en toda ella. En consecuencia, la temperatura se eleva notablemente, pues la combustión se aviva y disminuye el espacio en que tiene lugar.

Según se quiera oxidar ó reducir un cuerpo, hay que colocar el soplete en distinta forma y soplar de diferente manera. En efecto: se puede obtener á voluntad la llama oxidante ó reductora, por medio del gas del alumbrado, al salir por un mechero encendido cuya hendidura esté un poco inclinada sobre el eje del tubo: aquél combustible tiene la ventaja de que se puede regular la corriente al arbitrio del operador. Para mayor comodidad se puede colocar el soplete en un soporte metálico y móvil que permita elevarlo ó bajarlo según convenga. En vez de la lámpara de gas puede emplearse una de aceite de mecha ancha y gruesa ó una bujía de buen diámetro. Puede también servir la de alcohol, para obtener la llama oxidante.

La fig. 48 representa la llama de reducción y la 49 la de oxidación: en ambas las partes más luminosas están

sombreadas. Para obtener la primera se coloca el soplete en el borde de la llama que debe ser fuerte, y se inyecta una corriente moderada de aire. La mezcla de aire y de gás es incompleta en estas condiciones, y entre la parte azul interna *m* y la exterior *n* apenas visible, hay una zona *a* brillante y apropiado para la reducción.

Para conseguir la de oxidación, (fig. 49) se hace entrar un poco el soplete en la llama, se modera la salida del gás y se inyecta gran cantidad de aire. Este se mezcla intimamente con el combustible y se forma una llama cónica interior alargada, brillante solo en su extremidad *a* y envuelta por otra zona delgada y puntiaguda de un azul poco visible. Los cuerpos que se deseen fundir, se deben poner en *a*, y un poco más atrás los que se quieran oxidar.

23. *Termo-reguladores.*—La calefacción por medio del gás, (quede jamos estudiada anteriormente,) está sometida á muchas influencias capaces de modificar bastante las temperaturas alcanzadas. Los cambios en la del aire ambiente, la composición variable del combustible, el calentamiento del medio en que se opera, son algunas de estas causas. Por lo tanto, en las experiencias en que se necesite gran precisión, es necesario recurrir á los reguladores de temperatura. Estos aparatos aunque diferentes entre sí están casi todos fundados en el mismo principio: las dilataciones y contracciones de una masa sólida, líquida ó gaseosa, colocada en el recinto que se calienta, se utilizan para cerrar ó abrir el orificio de salida del gás que haya de quemarse.

En general puede decirse que ningun regulador de temperatura funciona bien, si el gás á que se aplica, sufre variaciones grandes ó bruscas de presión. No deben pues emplearse más que en los casos en que esta presión sea sensiblemente constante.



24. *Regulador de Bunsen.*—Fué el primitivamente ideado y aparece en la fig.<sup>a</sup> 50. El hidrocarburo que haya de quemarse llega por *b* y atravesando el tubo de caoutchout T penetra por *k* en otro de vidrio M N, lleno de mercurio desde N hasta O. El recipiente M N tiene un ensanchamiento R y se introduce hasta él, en el recinto ó estufa cuya temperatura se desea graduar. De este modo el mercurio que ocupa el espacio N O adquiere la temperatura del recinto y según que la de este suba ó baje, ascenderá ó descenderá la columna mercurial. Este movimiento es el que se utiliza para graduar la corriente de gas combustible, y para hacer aquél más sensible, se coloca el disco movable C abierto por su parte superior, lleno de H g. y terminado en un tubito P lleno de aire, que llega hasta el fondo N; el aire encerrado en P y el que queda debajo del disco C al llenar el aparato, sufre también dilataciones y contracciones por los cambios de temperatura, las que se suman á las que experimenta el mercurio.

El depósito M N está cerrado por su parte superior con un tapón, por el que pasa á rozamiento suave un tubo de hierro O *a d* que sirve para dar salida al gas que ha de quemarse, para lo que lleva en O una abertura á bisel y mejor una hendidura, que según esté más ó menos sumergida en el H g. dará paso á mayor ó menor cantidad de combustible.

Para operar con este aparato se eleva el tubo O *a d* de manera que su orificio inferior quede fuera del mercurio: se abre la llave *b* que da paso al gas, se coloca el tubo M N en el recinto ó estufa que se quiere calentar y se prende fuego en el extremo *d*. Cuando el medio ha alcanzado la temperatura deseada, se baja el tubo O *a* en forma que al mechero *d* llegue una cantidad pequeña del hidrocarburo, tal que solo sea la suficiente para mantener la temperatura constante.



Á partir de este momento si la temperatura del recinto descende, el mercurio baja y por lo tanto, queda descubierta la hendidura O del tubo metálico y dá paso á mayor cantidad de gás: si por el contrario la temperatura aumenta, el mercurio sube y tapa más y más el orificio O, pudiendo llegar á cerrarle, en cuyo caso se apagaría la llama producida en *d*: para impedir esto se dispone una pequeña abertura F en el tubo OM, cerca de este último punto, la que permite el paso constante de una pequeña cantidad del fluido combustible, pero suficiente para mantener el mechero *d* en ignición.

Los inconvenientes de este aparato consisten en su fragilidad, en que están muy próximos los límites de temperatura en que puede usarse, y en que se altera la capa superior del mercurio, trasformándose en sulfuro, al contacto del gás impuro.

Esto último puede evitarse en parte, haciendo que no pase por el termo-regulador, todo el hidrocarburo que se vá á quemar, para lo que se coloca en *h* una llave que permite enviar directamente á *d* parte del combustible. Esta disposición asegura la combustión constante en *d* y suprime el orificio *l*.

25. *Conservación de gases.*—Los frascos de vidrio herméticamente cerrados, sirven para guardar pequeñas cantidades de un gás cualquiera durante largo tiempo. Para operar se llena de mercurio el recipiente y se coloca sobre la cuba hidrargiro-neumática á la que se hace llegar el fluido: cuando el frasco está lleno se cierra untando el tapón con sebo y se retira de la cuba.

Cuando la cantidad del cuerpo gaseoso que hay que conservar es algo considerable, conviene recurrir á los gasómetros.

Uno de los más comunmente empleados es el de Reg.

nault, que está formado, (fig. 51) de un depósito cilíndrico de zinc, palastro ó cobre M N, cerrado por sus bases. Lleva encima una cubeta C C' de su mismo diámetro, abierta por su parte superior y sostenida por cuatro pequeñas columnas metálicas, *r*, *s*, *t* y *v*; las dos primeras son huecas y las otras macizas. La *s* pone en comunicación por medio de una llave, la base superior de M N con el fondo de C C' y termina en una bola *k* á la que se puede adaptar un tubo de caoutchout. El tubo *r* *r'* parte del fondo de C C' y llega al de M N teniendo también una llave. Existe un tercer grifo *b* en la parte superior y lateral de M N al qué por medio de un ensanchamiento *b* se puede unir otro tubo de goma. En el recipiente M N y en su parte inferior y lateral hay un tubo inclinado *g* que se cierra exteriormente por medio de un tapón roscado; este tubo está destinado á la entrada del gás y á dar salida al agua por él desalojada, para lo que está guarnecido por un collar metálico *d* que dá paso á aquél liquido. Finalmente entre *n* *n'* se coloca un tubo de nivel.

Para cargar de fluido el aparato, se empieza por llenarlo completamente de agua, á cuyo objeto se vierte este líquido en C C' y se abren las llaves *r* y *s*: el agua entra por *r* y el aire contenido en el interior se escapa á la atmósfera por *s*. Para acelerar la operación, debe abrirse también el grifo *b*. Cuando el liquido empieza á salir por éste, se cierra y cuando termina la expulsión del aire por *k*, se giran las otras llaves y está terminada la primera parte de la operación, que debe comprobarse por medio del tubo *n* *n'*.

Lleno así el gasómetro, se desatornilla el tapón *g*: el agua no saldrá por él, puesto que sobre ella obra por igual la presión atmosférica, pero basta adaptarle al tubo *f* *e* de llegada del gás que se quiere guardar, para qué

este suba hasta  $M N$  y el líquido salga por  $d$ . Cuando ha salido todo, se pone el tapón  $g$  y el receptáculo  $M N$  quedará lleno del gas.

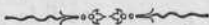
Cuando se desee hacer salir este, se coloca en  $b$  un tubo de caoutchout para conducirlo á donde convenga, se echa agua en  $C C'$  y se abren las llaves  $b$  y  $r$ . El agua entrará por  $r r'$  en el aparato y comprimirá el fluido que en él se encuentra, á una presión medida por la diferencia de su nivel en  $C C'$  y  $M N$ . Con esta misma presión saldrá el gas por  $b$ , y será reemplazado en  $M N$  por el líquido que caerá en la cubeta  $C C'$ , la que debe tenerse siempre llena de aquél compuesto. A medida que sale el gas la presión en  $M N$  disminuye, porque el nivel en  $C C'$  permanece sensiblemente constante, mientras que se eleva más y más en  $M N$ . Luego que el agua llegue á  $b$ , la presión quedará reducida á la de la columna líquida que apoye en el plano horizontal que pasa por  $b$  y llegue á la parte superior de  $C C'$ . Esta altura habrá que graduarla según sea la mínima presión á que se desee salga el fluido del gasómetro.

Si se quiere únicamente llenar de gas un frasco, se carga de agua y se coloca invertido sobre la bola  $k$ , se vierte líquido en la cubeta, y se abren las llaves  $r$  y  $s$ .



## Capítulo 3.º

### PRÁCTICA DE LAS MANIPULACIONES.



#### Artículo 1.º—Determinación de pesos.

26. *Pesadas—Reglas generales*—La balanza que pueda pesar de 70 á 80 gramos es suficiente en general para todos los análisis de precisión.

El aparato (fig. 52) debe estar encerrado en una caja de vidrio muy seca, á cuyo efecto se coloca dentro de ella, una cápsula conteniendo ácido sulfúrico puro y concentrado, ó potasa cáustica ó cualquiera otra sustancia ávida del agua.

Aunque hay balanzas que aprecian directamente miligramos y décimas de milígramo, es más conveniente emplear las que solo aprecian en los platillos, miligramos, obteniéndose de una manera indirecta fracciones de milígramo, por medio de un caballete de platino que pesa un centígramo y que se coloca sobre uno de los brazos horizontales y graduados de la balanza. De la distancia ó colocación de aquél con relación al eje de esta, se deducen las fracciones de mg. que haya en la pesada. El caballete mencionado puede quitarse ó ponerse á voluntad sobre el brazo graduado, merced á una varilla metálica que en su movimiento de traslación, lo suspende ó lo deja sobre el brazo.

Es indispensable que la balanza esté provista de un sistema destinado á mantener inmóvil la cruz cada vez

que se aumente ó se disminuya la carga de los platillos: no debiendo, por lo tanto, hacerse variación alguna en ellos, sin llenar previamente este requisito.

Para los ensayos metalúrgicos se necesitan, además de la balanza de precisión que se acaba de indicar, otra menos perfecta susceptible de pesar un kg. y de apreciar un dgr. y otra ordinaria para medir pesos superiores á un kg.

Pueden emplearse dos procedimientos distintos para determinar el peso de la sustancia analizada; el de la *pesada directa* y el de la *doble pesada*. Este último consiste en poner el cuerpo en uno de los platillos y en el otro granalla de *Zn* ó láminas de *Cu* hasta obtener el equilibrio: una vez logrado este, se retira la sustancia y se ponen en su lugar las pesas necesarias. Este método aunque más lento, es más exacto.

Al hacer las pesadas debe colocarse siempre la sustancia en el mismo platillo, y asegurarse antes de operar, de que la balanza está en equilibrio: además hay que proceder ordenadamente, es decir, colocar el peso inmediatamente inferior al puesto anteriormente, continuando así hasta lograr el equilibrio.

Cuando la balanza de que se disponga no sea justa, por no tener los brazos exactamente iguales, se puede utilizar por sustitución. Para ello se coloca la materia en un platillo y se obtiene el equilibrio con granalla de *Zn*; esto logrado, se retira la sustancia y en su lugar se ponen pesos hasta restablecer de nuevo el equilibrio.

El cuerpo sólido que se vaya á pesar debe colocarse en un crisol de plata ó platino, ó en una naveta de porcelana ó vidrio y nunca directamente sobre el platillo, ni tampoco sobre papel ú otras sustancias que siendo susceptibles de absorber el agua higrométrica, varían frecuentemente de peso. De ordinario se pesa primero el re-

recipiente vacío y luego lleno del cuerpo, deduciéndose el peso de este, por diferencia entre las dos pesadas. Si es líquido, se pesa en frascos herméticamente cerrados.

Sin embargo, los receptáculos que hayan de ser empleados frecuentemente, deben llevar una etiqueta en que conste su peso exacto. Es conveniente también poseer dados de vidrio, cuyo peso sea el mismo que el de aquellos recipientes. De este modo se consigue no tener que pesar el crisol ó la naveta cada vez que hayan de emplearse: por otro lado, al llenarlos con la sustancia cuyo peso se busca, se podrá equilibrar el vaso con el trozo de vidrio que le corresponda y solo habrá que poner las pesas que á la materia se refieran.

Las pesas son de  $Pt$ , de  $Ag$  ó de  $Al$  las pequeñas, y de latón las mayores. Las constituidas de  $Al$  tienen sobre las demás la ventaja de que siendo aquél metal poco denso, son más voluminosas y por consiguiente de más fácil manejo. Estos pesos se conservan en cajas apropiadas y se toman con una pequeña pinza.

Los recipientes no deben pesarse cuando están á altas temperaturas, pues el calórico radiante dilata el aire que les rodea y en consecuencia éste sube; al ser sustituido por el aire frío, se forma una corriente ascendente que eleva el platillo, resultando, por consiguiente, el recipiente y su contenido con menor peso que el verdadero.

Como el peso específico de los cuerpos sólidos es mucho mayor que el del aire, se suele despreciar el error que se comete al verificar las pesadas en este elemento y no en el vacío; pero si se quiere rigurosa exactitud, es preciso corregir aquél, por medio de las fórmulas estudiadas en la Física.

## Artículo 2.º—Operaciones mecánicas.

---

27. *Pulverización.*—Para colocar un cuerpo sólido en condiciones de análisis, para lograr que sea atacado por los disolventes y agentes de separación, es condición esencial reducir aquel á polvo tan fino como sea posible. En efecto, se logra así que aumenten los puntos de contacto entre el sólido y el líquido y se disminuye la fuerza de cohesión del primero.

Según la naturaleza de la sustancia se deben emplear medios distintos. En unos casos basta con triturar y moler la materia, en otros es preciso levigarla ó tamizarla para obtener aquél resultado.

Para lo primero se emplean ya escofinas ó limas, sujetando las sustancias entre las mandíbulas de un torno, ya morteros que deben estar formados de una sustancia suficientemente dura para que no sufra deterioro, ni se desprendan partículas que se mezclarían con las del cuerpo tratado. Para los compuestos salinos y otros análogos que no son muy duros, se pueden usar morteros de porcelana, de mármol ó de bronce, pero para la mayor parte de las menas ó cuerpos semejantes deben ser de pórfido, ágata, calcedonia ó pedernál. En este último caso se empieza por quebrantar los trozos mayores (envolviéndolos en varios papeles) y golpeándolos con un martillo sobre una placa de acero ó de hierro; las arenas así obtenidas se criban en un tamíz y las más menudas se muelen por pequeñas porciones en morteros de ágata, hasta reducir las á polvo casi impalpable. Pueden también separarse las arenas más finas de las gruesas, por medio de una operación llamada *dilución* y que está fundada en que

los polvos tenues de las sustancias insolubles, puestos en suspensión en los líquidos, tardan más en irse al fondo que los trozos mayores.

Cuando se opera sobre minerales de los que se posee pequeña cantidad, á fin de evitar pérdidas, se usa el mortero de acero representado en la fig. 53. Está formado por el pié macizo *ab* en el que encaja la parte cilíndrica y hueca *cd*. En el fondo *ef* de esta, se coloca la materia ya quebrantada, y sobre ella se pone el pilón *m n* también de acero. Puesto el mortero sobre una mesa resistente, se golpea verticalmente la cabeza del pilón con un martillo, hasta obtener la pulverización completa.

Los minerales difíciles de reducir á polvo que puedan sufrir una alta temperatura sin descomponerse ni volatilizarse, y que además no sufran alteración en el agua, deben calcinarse al rojo y echarse rápidamente en aquel líquido, volviendo enseguida á ponerlos á la temperatura del rojo.

Los morteros de ágata no deben tener grietas ni cavidades apreciables: hendiduras superficiales hacen el instrumento frágil.

Los minerales insolubles en el  $H^2O$  que han de ser tratados por vía seca, no lo serán de una manera completa, sinó se reducen préviamente á polvo muy fino. Se obtiene este resultado (después de molerlos dentro del agua) yá levigándolos, ó sea tratando los polvos por gran cantidad de aquel líquido y recogiendo los posos que en él se forman, ya tamizándolos.

Claro es que esta molienda y levigación no puede efectuarse con las sustancias que sean solubles en el agua. Debe tenerse en esto especial cuidado, pues ocurre que cuerpos que se tienen por insolubles, no lo son en realidad cuando se hallan en estado pulverulento; tal ocurre con el vidrio que reducido á polvo ténue, se disuelve ra-



pidamente en el  $H^2O$  fría, en una proporción de un dos á un tres por ciento.

Para moler dentro del  $H^2O$ , se agrega una pequeña cantidad de este líquido, al polvo que hay en el mortero, y se golpea la masa trabajando la papilla formada hasta que no se perciba ruido alguno. Se logra más rápidamente el resultado, efectuando la última parte de la operación sobre una placa de ágata, de pedernal ó de pórfido, y haciendo presión con un pilón de vidrio ó de mármol. Después se echa la masa en una cápsula semi-esférica de porcelana, se evapora en el baño de maría y se remueve el residuo por medio del pilón.

Para efectuar la levigación se coloca la materia procedente de la operación anterior, en un vaso de fondo plano, se remueve con  $H^2O$  destilada, se deja reposar cerca de un minuto y se decanta en otro recipiente, el líquido enturbiado por las partes más imperfectamente pulverizadas. Estas son de nuevo molidas y vueltas á levigar hasta que toda la materia esté reducida á un polvo muy ténue. Finalmente se pone este de nuevo en suspensión en el  $H^2O$ , se deja reposar y al cabo de algunas horas se decanta el agua y se deseca el residuo en el mismo recipiente en que se encuentra.

El tamizado se lleva á cabo del modo siguiente: se coloca en la boca de un frasco cilíndrico de vidrio de poca altura, un trozo bien lavado y seco de tela fina, dejándolo algo flojo y curvo: sobre él se pone una pequeña cantidad de la materia y se cubre con un pedazo de piel que esté muy tirante. Golpeando sobre la membrana se producen sacudidas que obligan á pasar á través de la tela á la sustancia pulverulenta. La parte de esta que no pasa, se muele de nuevo en el mortero de ágata y se vuelve á llevar sobre el tamiz, continuando así la operación el tiempo que sea preciso.

Al efectuar la pulverización sea por levigación, sea por tamizado, si la sustancia es mezcla de varias de diferentes durezas, se cometería grave error si solo se analizaran las primeras porciones del polvo obtenido, puesto que los elementos más fáciles de desagregar estarían en aquellas en mayor cantidad que los más difíciles de reducir á polvo. Es preciso en estos casos ensayar toda la materia pulverizada y que no haya pérdida alguna de ella, puesto que esta se repartirá desigualmente entre los diversos cuerpos que forman la mezcla que se analiza. Es preferible en casos tales, prescindir de la levigación y pulverizar directamente y durante largo tiempo la sustancia en el mortero, hasta obtenerla suficientemente ténue.

Si se trata de tomar una muestra de una materia cuya composición no es homogénea, por ejemplo de un mineral de hierro, se reduce primero un trozo á arenas gruesas en un yunque de acero, se mezclan bien, y se toma una parte que se pulveriza finamente.

28. *Desagregación.*—Se diferencia de la operación anterior en que en ella no se emplea la percusión para reducir á polvo las sustancias, ni aún la calcinación al rojo seguida de inmersión en el agua fría, como puede efectuarse con algunos silicatos para obtenerlos pulverizados. Su objeto esencial es hacer solubles en el agua ó en los ácidos, algunos silicatos y sulfatos que son insolubles en aquellos líquidos en condiciones ordinarias; es por lo tanto operación distinta también de la disolución.

La desagregación puede hacerse por varios procedimientos. Uno de ellos consiste en mezclar en un crisol de plata (por medio de una varilla de vidrio) una parte en peso del cuerpo que se desea desagregar, con cuatro ó cinco de carbonato potásico ó sódico, secos y pulverizados. Se tapa el crisol, y se calienta en una lámpara de al-

cohol ó en una mufla, á fin de conseguir que se funda la mezcla. Esto logrado, se deja enfriar el crisol en un vaso de precipitar tapado por medio de un embudo, y cuando se haya enfriado, se vierte por aquél agua acidulada con ácido azóico ó clorídrico.

Terminada la reacción, se calienta el conjunto para facilitar su solución; el líquido obtenido debe ser límpido y no tener en suspensión sustancia alguna. Se evapora á sequedad en el baño-maría, se calienta el residuo á 200°, se humedece después con ácido clorídrico, se macera, y se dilúe en agua. En estas condiciones la materia sólida debe haberse disuelto por completo en el líquido: de lo contrario debe volverse á repetir la operación.

Pueden también utilizarse como fundentes y desagregantes el hidrato y carbonato de bario, ó bien el disulfato potásico, operando con estos reactivos de un modo análogo al que se acaba de explicar.

29. *Deseccación.*—En todo análisis es preciso como punto de partida, colocar el cuerpo en un estado característico tal, que se pueda volver á colocar en él, tantas veces como se desee.

Dejamos sentado que el análisis elemental requiere primero la determinación de la naturaleza de los elementos que forman el compuesto, para luego investigar en qué proporciones entran en él; pero casi siempre estos elementos constitutivos están acompañados de cantidades más ó menos grandes de agua que no forman parte esencial de la composición de los cuerpos y que estos retienen entre las pequeñas partículas que los constituyen, ó que absorben del aire.

Es evidente que no se podrá saber exactamente cual es la cantidad real de la sustancia sobre que se opera, si previamente no se la desembaraza de esta cantidad varia-

ble de agua que contiene. Es por consiguiente preciso, como operación siguiente á la de la pulverización, desecar la mayor parte de los cuerpos sólidos antes de someterlos al análisis. Esta operación es de gran importancia á fin de obtener resultados exactos, tanto que se puede asegurar que la mayor parte de las diferencias que se encuentran en el análisis de una misma sustancia, provienen de que esta estaba en condiciones distintas de humedad.

De lo dicho se desprende que la desecación no tiene por objeto hacer perder á los cuerpos ni el agua de constitución, ni la de cristalización; tan solo tiende á hacer desaparecer la de interposición ó la absorbida de la atmósfera. Respecto á la desecación de filtros y precipitados se estudia más adelante.

Para operar, es preciso conocer exactamente las propiedades de la materia en estado de sequedad: es decir, es necesario saber si pierde el agua al rojo, á cien grados, en el aire seco ó simplemente en contacto de la atmósfera, para elegir, segun el caso, el medio adecuado de desecación. Algunas veces se guardan las materias desecadas en vasos hermeticamente cerrados, pero en general se las introduce en tubos más ó menos grandes, cerrados por un extremo y de paredes suficientemente gruesas para que resistan la presión de un tapón de corcho recubierto con una lámina de estaño ó de cauchout, que se hace entrar forzosamente por el otro extremo.

*α. Cuerpos que pierden el agua al contacto del aire atmosférico y que no pueden sufrir elevación de temperatura sin descomponerse.*—Se les reconoce fácilmente en que abandonándolos en la atmósfera, se empaña su superficie, y terminan por reducirse á polvo. Es muy difícil lograr su desecación completa; se pulveriza el cuerpo y se coloca entre varios dobleces de papel de filtro, compri-

miéndolo fuertemente y repitiendo esta operación con otros papeles, hasta que estos no presenten vestigios de humedad.

β *Cuerpos que no pierden su agua en presencia del aire atmosférico ordinario y si en este fluido desecado artificialmente; pero que no pueden someterse á la acción de este último porque se eflorescen, ni calentarlos porque se alteran.* Se muelen, se comprime el polvo resultante, si está muy húmedo, entre hojas de papel de filtro; después se le deja algún tiempo extendido en capa delgada sobre el papel secante, resguardándole del polvo y de los rayos del sol.

γ *Cuerpos que no sufren variación en el aire seco, y que pierden su agua á cien grados, experimentando cambio en su constitución* —Se pulveriza la materia y se extiende en una capa delgada sobre un vidrio de reloj ó una cápsula de porcelana poco profunda; uno ú otra se colocan en un espacio cerrado cuyo aire esté desecado por el ácido sulfúrico concentrado. Se emplean ordinariamente para este objeto unos aparatos, llamados *desecadores* que pueden servir además para enfriar en el aire seco (antes de efectuar la pesada) crisoles ó cápsulas cuya temperatura sea elevada.

Un modelo de desecador está representado en la fig. 54. Consta de un platillo *a a* de vidrio deslustrado sobre el que vá colocada una campana *b b* de la misma sustancia cuyos bordes están untados de sebo á fin de impedir la entrada del aire. Sobre la placa y bajo la campana, va un vaso cilindrico ancho y poco profundo *c* lleno de ácido sulfúrico concentrado, y un disco *d* de fundición sostenido por tres piés, y con varios orificios de diversos tamaños en los que se colocan los vidrios de reloj que contienen las sustancias que se intentan desecar, ó los crisoles que se quieren enfriar.

Otro modelo muy sencillo es el que aparece en la figura 55. Consiste en un vaso de precipitar *a a* cuyo borde está redondeado y recubierto de sebo; sobre él encaja un disco de vidrio deslustrado *b b*. Hasta la tercera parte de *a a* se echa ácido sulfúrico concentrado y de su fondo parte un hilo de plomo *c* recurvado según aparece en la figura y en cuyo aro superior se pone la materia á desecar.

La fig. 56, representa otro desecador muy apropiado para enfriar crisoles antes de pesarlos. Consta de un depósito *a a* de vidrio grueso (en el que se pone la sustancia desecante) de diez cm. de altura, con un cuello *b b* ligeramente cónico que termina en su parte superior en un anillo *c c* de latón sobre el que apoya un triángulo de platino para sostener el crisol. La tapadera *d d*, debe obturar herméticamente y para ello se unta de sebo su parte inferior.

δ *Cuerpos que pierden completamente su agua á los cien grados, sin experimentar cambio en su constitución.*— Se les deseca en el baño-maría, ya en una corriente de aire ordinario, ya en una de este gas secado artificialmente: esto en el caso en que las sustancias sean difíciles de desecar ó se quiera acelerar la operación.

El baño (fig. 57) llamado también estufa de Gay-Lussac, está formado por una caja rectangular *C C* de palastro ó cobre de dobles paredes, excepto la cara anterior que es sencilla y en la que vé la puerta *G*, que lleva unos orificios *o o* para que se renueve el aire del interior cuando el baño esté cerrado. En la cavidad interior se colocan las materias que se quieren desecar y por la abertura *B* se echa agua de lluvia, que rodeará á aquel recipiente y cuya temperatura hay que elevar á la de ebullición por medio de una lámpara ú otro foco calorífico que se coloca debajo del aparato, teniendo cuidado de colocar un tubo de vidrio en el orificio *B* y de adaptar al *E* un termómetro. El nivel

del agua llega hasta la mitad ó las dos terceras partes de la altura de las caras laterales, y se observa por medio del tubo D existente en una de ellas. La temperatura en el interior, no llega nunca á ser exactamente la de cien grados y cuando se desee este resultado, en lugar de cerrar la abertura B con un simple tubo, debe ponerse en aquel orificio un tubo recurvado dos veces: la rama más larga se introduce en una probeta llena de agua.

Las sustancias se colocan sobre dos vidrios de reloj que se meten en la estufa. Durante la operación se pone un vidrio dentro del otro, y para la siguiente de la pesada, se pone uno haciendo de tapadera: antes de obtener el peso es preciso que se hayan enfriado. Cuando las materias son higrométricas, es necesario impedir que vuelvan á absorber humedad durante el enfriamiento. Para ello se eligen dos vidrios que encajen bien y se les coloca entre los brazos de una pinza (fig. 58) que los oprime fuertemente, dejándoles enfriar en una campana en la que se coloca una cápsula con ácido sulfúrico.

Σ *Cuerpos que no pierden su agua á cien grados más que de una manera incompleta, pero que no pueden sufrir la temperatura del rojo sin descomponerse.*—Para secar estas sustancias se hace uso del baño de aceite ó del de aire, y también de discos desecadores; el secado se hace entre ciento diez y ciento cincuenta grados y aún á más elevada temperatura. Puede auxiliarse con una corriente de aire y puede hacerse también en una atmósfera de anhídrido carbónico de débil presión, ó en el vacío.

El baño de aceite es el mismo de maría ya descrito, en el que se sustituye el agua por aquél líquido. y mejor por la parafina que no despide mal olor.

El baño de aire ó estufa consta (figura 59) de una caja rectangular de cobre *a b* soldada en sus uniones con



latón, de 15 á 20 cm. de longitud por 10 á 15 de ancho.

En la abertura *c* de su parte superior, existe un tapón atravesado por un termómetro *d* cuya esfera llega á la mitad de la altura de la caja y que indica la temperatura del aire interior: *ee* es un soporte de alambre sobre el que se pone la materia á desecar, colocándola antes en cristales de reloj, cápsulas ó filtros.

Se calienta la caja *a b* por su parte inferior por medio de una lámpara de aceite, de gás ó de alcohol, y una vez obtenida la temperatura deseada, se regula la lámpara mencionada á fin de que aquella, permanezca sensiblemente constante.

Conviene, para evitar las pérdidas de calor por radiación, rodear todo el aparato de una envuelta de cartón en la que la pared correspondiente á la puerta del baño, es movable.

Otra estufa más pequeña, está representada en la figura 60. Consiste en un cilindro *A* de cobre fuerte, cerrado herméticamente por medio de la tapadera *B*. En esta hay dos orificios: el *C* para dar paso á un termómetro *D* y el *E*, que no debe cerrarse herméticamente, para dar salida á los gases. En el interior de *A* y hacia su mitad, existen tres salientes en los que apoya un triángulo de platino, sobre el que se coloca el crisol que se quiere enfriar ó desecar.

Puede emplearse también el aparato de Liebig (fig. 61) que consiste en un baño de maria ó de aceite (calentado por la lámpara *L* ó por un hornillo) en cuyo interior se coloca el tubo *M* en el que se pone la sustancia que se quiere desecar, y el termómetro *T* para observar la temperatura alcanzada. El depósito *M* comunica por la derecha con el tubo *D'* que está lleno de cloruro de calcio, con objeto de secar el aire que atraviesa el aparato merced á la aspira-



ción producida por el vaso A lleno de agua. Entre A y M se interpone otro tubo D en forma de U que contiene una sustancia ávida del agua á fin de desecar el fluido que há de pasar por M.

Aquellas sustancias que á altas temperaturas se alteran por la acción del aire, deben desecarse en el aparato indicado en la fig. 62. Se compone de un cilindro de cobre B B lleno de parafina, en el interior del que se coloca un vaso de vidrio ó de hierro A A que se llena de mercurio. En A A se introduce un termómetro y el tubo de vidrio C que contiene la materia que se desea desecar. Por *b* se hace llegar la corriente gaseosa que convenga (hidrógeno, azoe, anhídrido carbónico, etc.) que sale por *a*: este tubo está recurvado en ángulo recto para impedir que el gas arrastre alguna cantidad de la materia pulverulenta que existe en C.

Para las investigaciones en que es preciso secar á alta temperatura varias muestras de una misma sustancia, se emplea el disco desecador debido á Fresenius; consiste, (fig. 63,) en un disco de fundición *a b* de veinte cm. de diámetro y ocho kilogramos de peso, sostenidos por tres piés *c*; entre estos se coloca una lámpara que hace alcanzar al aparato la temperatura que se desea. Equidistantes del centro de *a b*, hay seis huecos ó cavidades cilíndricas bien pulimentadas, marcados en la figura con los seis primeros números, en cuyas cavidades se introducen seis pequeños cazos de latón.

Cada uno de estos lleva un mango vuelto hacia la periferia del disco y alojado en un rebajo que en él existe; cada mango lleva grabada una de las seis primeras cifras, que se corresponden con las de las cavidades, á fin de que cada cazo se coloque siempre en el mismo hueco; cinco de estos recipientes, cuyos bordes están al nivel de la cara superior

del disco, reciben las materias que se quieren desecar, y en el sexto se ponen limaduras de cobre y sobre ellas la bola de un termómetro sostenido en su parte inferior por el aro *e* y hacia su mitad por el brazo *m*.

ω *Cuerpos que no sufren cambio ó variación al rojo.*

—A estas sustancias es muy fácil desembarazarlas de su humedad. Se las coloca en un crisol de platino ó de porcelana que se calienta á la lámpara de gás hasta que dos pesadas sucesivas no acusen variación. Después de dejarlas enfriar un poco, se las coloca en un desecador y se las pesa en frío; la diferencia entre este peso y el de la sustancia antes de someterla al secado, indicará la cantidad de agua que contenía el primitivo peso, y de ella se pasa por una sencilla proporción al tanto por ciento.

30. *Solución y Disolución.*—Distinguen algunos estas dos palabras llamando *solución* á la operación que tiene por objeto disolver un cuerpo sólido, líquido ó gaseoso en un líquido, cuando entre éste y aquél hay analogía en sus propiedades químicas. Por el contrario denominan *disolución* al fenómeno de disolverse un cuerpo cualquiera en un líquido, cuyas propiedades químicas son opuestas á las de la sustancia disuelta. Dicho de otro modo: se llama *solución* á la simple mezcla del líquido disolvente y del cuerpo disuelto ó sea á la diseminación de las moléculas del último en las del primero; y se nombra *disolución* á una reacción química entre las dos sustancias que dá como resultado una nueva especie definida. De todos modos después de las operaciones de trituración y desecado, hay generalmente que disolver la sustancia cuyo análisis se busca. El caso más sencillo es aquel en que el cuerpo sea una sola especie química, es decir, que en su totalidad, sea soluble en la cantidad apropiada de un disolvente ya neutro, ya ácido, ya básico.

En el caso en qué la materia considerada esté compuesta de varias especies químicas que no sean todas solubles en el mismo disolvente, es preciso obtener una separación entre ellas, tratando la sustancia sucesivamente por varios líquidos en cada uno de los que quedarán las partes solubles; y esto logrado, se procederá en cada disolución parcial de un modo análogo al caso general.

En este, según las circunstancias, se efectúa la disolución en copas de vidrio, en cápsulas, en frascos ó en globos cerrados si el líquido es volátil, y se favorece ordinariamente por la acción del calor, en el baño-maría.

Si se opera á llama libre en el baño de arena, se hace preciso impedir que la ebullición sea muy tumultuosa para evitar proyecciones al exterior y las consiguientes pérdidas, sobre todo, si la disolución está en una cápsula.

Si por la elevación de temperatura hay desprendimiento de gases, es conveniente poner la disolución en globos, cuyo cuello se coloca inclinado con relación á la vertical, á fin de lograr que las gotas del líquido proyectado, chocando en la pared del recipiente, no sean arrastradas por la corriente gaseosa. Más sencillo procedimiento es el de tapar el cuello con un cristal de reloj, y una vez concluida la disolución y expulsados los gases por el calor, lavar aquél por medio de la pipeta, agregando el agua del lavado á la contenida en el globo ó vaso.

Frecuentemente es necesario, durante la disolución, impedir la acción del aire atmosférico. Se opera entonces en un frasco al que se hace llegar una corriente lenta de anhídrido carbónico, que como más denso que el aire, impide su presencia. Este anhídrido puede proceder de un aparato especial en que se produzca, pero también se obtiene el resultado apetecido, llenando el vaso al principiar la operación de aquél compuesto, y poniendo además  $\text{CO}_2$

N a H. La materia de que deben estar hechos los recipientes, es el vidrio siempre que los disolventes sean neutros ó ácidos pues no atacan á aquél: pero en el caso en que los reactivos sean alcalinos, entonces deben ser de platino, pues de otro modo el anhídrido silícico del vidrio, se combinaría con la potasa ó sosa cáustica y daría lugar á silicatos fusibles que deteriorarían el receptáculo.

31. *Evaporación.*—De dos maneras distintas se puede dar á un cuerpo disuelto la forma conveniente para pesarlo; ya evaporando su disolvente, ya precipitándolo de su disolución. Se podrá efectuar la evaporación cuando la sustancia que se quiera pesar, exista en la disolución en la forma conveniente para hacer la pesada, ó cuando pueda tomar esta forma durante la evaporación, por la presencia de un reactivo apropiado. Por otro lado se comprende qué siendo la precipitación una operación más larga y complicada, tan solo debe emplearse para aquellos cuerpos disueltos que se descompongan ó volatilicen por la elevación de temperatura; así toda sustancia que disfrute de estas propiedades, deberá tratarse por un reactivo que la convierta en sal insoluble si se quiere operar por precipitación, ó en sal inalterable por elevación moderada de temperatura, si se procede por evaporación.

a. Esta tiene por objeto, ya reducir á un volúmen más pequeño el de un líquido dado, haciendo pasar parte de él al estado de vapor, ya eliminar totalmente la humedad y obtener un residuo perfectamente seco. A lo primero se llama *concentrar*, y á lo segundo *evaporar á sequedad*.

Para lo primero puede exponerse el líquido á una corriente de aire: ó colocar el recipiente que lo contenga bajo la campana de la máquina neumática y hacer el vacío: ó poner aquél en un desecador de los anteriormente descritos, ó introducirle en una vasija que contenga cal viva, ta-

pando el depósito con una placa de vidrio untada de sebo. Pero más comunmente se pone la disolución en una cápsula de platino, plata, estaño, plomo, hierro, porcelana ó joza, procurando que el nivel no pase de los tercios de la altura de aquella: se eleva la temperatura procurando no llegar á la ebullición muy viva, pues en este caso habría pérdidas por proyección. Se utiliza el baño-maría, el de arena, una estufa ordinaria ó la lámpara de gas ó de alcohol.

Si la concentración se hace al baño-maría conviene efectuarla en el depósito representado en la fig. 64. Consiste en una semiesfera *a b* de cobre ó de hierro dulce, que se llena hasta la mitad de agua: el líquido se calienta hasta la temperatura de ebullición, por medio de un foco calorífico. Para sostener la cápsula sobre el baño *a b* se cierra la boca de este, con coronas anulares de diversos diámetros, según sea el del crisol ó cápsula que hayan de soportar.

Cuando el baño-maría se calienta hasta la ebullición, el agua se desprende poco á poco en forma de vapor y es preciso reemplazarla frecuentemente. Si el operador se descuida, puede ocurrir que se presenten sobresaltos en el líquido, ó que el residuo sólido se caliente más de lo conveniente, ó que se deteriore el aparato. Para impedir estos fenómenos, se debe operar con un baño-maría de nivel constante, que tiene además la ventaja de que sustituyéndose el agua evaporada de una manera continua, no se interrumpe un solo instante la ebullición.

Uno de los aparatos usados con este objeto, consta (fig. 65) de un baño ordinario *F V* que lleva cerca de su fondo un tubo horizontal *D* en comunicación con otro vertical *A B*. Este está unido por medio del *E R* con un depósito que contiene agua. Dentro del cilindro *A B*, enchufa otro *NC* para dar salida al agua sobrante por el sumidero *M*.

Abierta la llave R, el agua llenará el depósito A B hasta N y por D irá á alimentar el baño manteniendo el nivel de éste en N' por la ley de los vasos comunicantes. Es necesario que el diámetro de D sea pequeño para impedir que el agua calentê de VF, vuelva á A B en cantidad algo considerable, pues en este caso, la calefacción sería irregular.

Puede emplearse también el baño representado en la fig. 66. Se compone de un depósito cilindrico de zinc *a, b, c, d*, unido por el intermedio de un tubo de caoutchout *e* y otro de cobre *f*, al costado de un baño-maría *g*. En el recipiente *a b c d* se atornilla otro receptáculo cilindro-cónico *l k h i* que se llena de agua; la abertura inferior *h i* que es solo de 0,015 m. está cerrada por la válvula *m* que termina en el vástago *m n*, el qué apoyando en el fondo del primer recipiente, dá salida al líquido en cantidad igual á la que se evapora. Por medio del tornillo de presión del soporte *o* se puede graduar convenientemente el nivel en *g* logrando que permanezca constante en tanto haya agua en el depósito *k h*.

Durante la evaporación es conveniente preservar las disoluciones del polvo, cenizas y otras impurezas que puedan traer en suspensión las corrientes de aire. Con este objeto se cubre el crisol con un papel de filtro y se sujeta á él por medio de dos aros estrechos de madera delgada, de diversos diámetros, quedando el papel sujeto entre ambos. Este papel debe haber sido desembarazado por medio de lavados convenientes, de las materias que puedan disolverse en los vapores que puedan desprenderse de la disolución.

En lugar de hacer la operación en cápsulas de porcelana, pueden efectuarse en globos de vidrio, que se llenan hasta la mitad y que se colocan con el cuello inclinado

respecto á la vertical. Se calientan en el baño de arena, en la lámpara de gas y también al fuego desnudo sobre carbones, solo que en este último caso es conveniente colocar el frasco sobre una tela metálica. Se puede llegar así á una ebullición moderada, puesto que la inclinación del cuello impide la pérdida de algunas gotas, que de otro modo serían arrastradas por los productos gaseosos.

Si en el líquido que se concentra existe un precipitado, debe hacerse siempre la evaporación al baño-maría para evitar las pérdidas por proyección. Este inconveniente puede también evitarse en parte, usando un crisol inclinado, según indica la fig. 67, y haciendo que la llama encuentre el crisol por encima del nivel del líquido.

β Para evaporar á sequedad debe emplearse el baño-maría ó el de aire, y no el de arena, pues con este último no es posible disminuir el calor en un momento determinado.

Así que el residuo comienza á espesarse, es necesario no perder de vista la cápsula, porque hay que impedir los sobresaltos, moderando el calor, y deshacer constantemente con una varilla de vidrio ó un hilo de platino, los grumos que se formen.

Cuando la disolución salina tiene tendencia á remontarse por las paredes del recipiente, puede llegar al borde de este y verterse en parte, originando pérdidas. Entónces es conveniente calentar el crisol en su parte superior y no en el fondo, según indica la fig. 67, pues de este modo, estando las paredes muy calientes, á medida que el líquido suba por ellas, se evaporará y caerá al fondo el cuerpo sólido que tuviese disuelto.

También se evita en parte este inconveniente, si al evaporar por el procedimiento ordinario, se tiene la precaución de untar con sebo el borde y parte de la pared superior



interna de la cápsula; de este modo se disminuye la adherencia entre el líquido y el vaso.

Si durante la evaporación se desprenden del líquido burbujas gaseosas, hay que tener cuidado de que estas no originen pérdidas. Para ello, debe operarse en un frasco de cuello inclinado ó en un vaso de precipitar, que se cierra con un vidrio de reloj en tanto tiene lugar el desprendimiento gaseoso; se lava después el cristal, echando el agua procedente de su lavado en el vaso.

Si la evaporación hay que hacerla al abrigo del aire, por combinarse fácilmente la sustancia, con el oxígeno de este, se empleará la máquina neumática bajo cuya campana se coloca aquélla, acompañada de una cápsula llena de ácido sulfúrico puro y concentrado, y luego se hace el vacío. También puede usarse una retorta tubulada á la que se hace llegar una corriente de hidrógeno ó de anhídrido carbónico, por medio de un tubo aductor que no debe llegar á la superficie del líquido.

Frecuentemente la cantidad de líquido que hay que evaporar es considerable y resultaría muy larga la operación si se llevase á cabo poco á poco, en un recipiente grande. Es conveniente en este caso concentrar el líquido en un vaso de dimensiones apropiadas y luego evaporar á sequedad en otro más pequeño que sirve después para la pesada. Para trasvasarle de uno á otro, se engrasa con sebo el pico de la cápsula grande á fin de que el líquido no lo moje y pudiera escurrir por las paredes exteriores; luego se deja correr á lo largo de una varilla de vidrio, según indica la fig. 68. Es preciso después lavar con agua destilada el receptáculo mayor y verter el agua del lavado en el otro; este lavado se continuará hasta que una gota evaporada sobre una lámina de platino, no deje residuo.

32. *Destilación.*—Esta operación se emplea cuando se



necesita separar una materia volátil de otra sólida ó líquida menos volátil que aquella, y á la par se quiere recojer el cuerpo que se volatiliza, condensando convenientemente sus vapores. Se usa también siempre que se desea la separación de dos ó más líquidos, cuyos puntos de ebullición son distintos; ó bien si se trata de extraer de una sustancia cualquiera algún principio volátil que no pueda aislarse por otro medio más sencillo.

Los aparatos destilatorios están compuestos de tres partes: una que es un recipiente ó caldera, en el que se calienta el líquido á fin de hacerlo pasar al estado de vapor, otra que sirve para enfriar y condensar estos vapores volviéndolos al estado líquido, (que se llama refrigerante ó serpentín,) y otra para recojer el líquido ya condensado. Cuando se opera en grande escala, se emplean alambiques metálicos compuestos de la cucúrbita de cobre estañado, la tapadera ó capitel de estaño, el serpentín que es un tubo de estaño en forma de espiral, y un vaso cilíndrico que se llena de agua fría por medio de un tubo que llega cerca de su fondo: en su interior vá colocado el serpentín. Para destilar pequeñas cantidades, se usan retortas de largo cuello, que se unen por medio de una alargadera á otra retorta ó globo de condensación. Para enfriar este se emplean, yá una corriente de agua fría, yá una mezcla de hielo y sal marina, yá ácido clorídrico y sulfato sódico unidos.

33. *Cristalización.*—Esta tiene lugar cuando se hace tomar naturalmente á los cuerpos una forma sólida, regular y geométrica.

Los cristales obtenidos son tanto más regulares y perfectos, cuánto mayor sea la lentitud con que se conduce la operación, pues el depósito cristalino debe formarse muy poco á poco, á fin de que el cuerpo tome insensiblemente

la forma sólida. Para que las moléculas adopten las posiciones que les son propias y naturales, necesitan moverse libremente y por consiguiente la materia que cristaliza, tiene que estar en forma líquida ó gaseosa. Sin embargo, hay algunos casos excepcionales en que basta calentar al rojo ó simplemente ablandar la sustancia, para que esta tome la forma cristalina.

Para lograr que un cuerpo cristalice, es preciso hacer desaparecer las causas que le han hecho pasar al estado líquido ó de vapor. Estas causas son; el calor, como ocurre con las sustancias fundidas, ó un disolvente como sucede con las sales solubles en frío, ó ambas causas á la vez si la solución se ha efectuado en caliente. En el primer caso basta el simple enfriamiento para obtener los cristales, en el segundo la evaporación, y en el último los dos medios a la vez.

Lo más común es provocar la cristalización por enfriamiento de disoluciones saturadas en caliente: el líquido resultante después de formarse los cristales, se llama *agua madre*. Aquellos cuerpos más solubles en caliente que en frío y que se depositan de sus disoluciones en forma pulverulenta sin apariencia cristalina, se llaman *amorfos*.

Dos fines pueden pretenderse el hacer cristalizar una sustancia; ó obtenerla en forma geométrica, ó separarla de otras con las que esté mezclada en la solución. Ordinariamente la forma de los cristales obtenidos y su inalterabilidad, eflorescencia ó delicuescencia en el aire, son condiciones suficientes para distinguir unos cuerpos de otros á los qué se parezcan en otras propiedades.

Las cristalizaciones se llevan á cabo en cápsulas, en cristalizadores (vasos de vidrio anchos y poco profundos) ó en vidrios de reloj; estos últimos se utilizan si se opera sobre cantidades pequeñas de su materia.

Si es pequeña la cantidad del líquido, conviene dejar que se evapore la disolución espontáneamente en el aire, ó bajo una campana de vidrio, poniendo bajo ella un recipiente con ácido sulfúrico concentrado. El exámen de los cristales pequeños, debe hacerse por medio del microscopio.

34. *Precipitación.*—Esta operación se distingue de la anterior, en que el paso del cuerpo disuelto al estado sólido no se verifica con lentitud, sinó rapidamente; siendo indiferente que el precipitado obtenido sea cristalino ó amorfo, que vaya al fondo del vaso, que esté en suspensión en el líquido, ó que se eleve á la superficie. La precipitación puede provocarse, ó por un cambio en la naturaleza del disolvente que deje en libertad un cuerpo insoluble en el nuevo líquido, ó formando por combinación directa ó por doble descomposición, un compuesto insoluble en el disolvente primitivo.

La precipitación se emplea no solo para dar á los cuerpos la forma apropiada para ser pesados, sinó también para separar unos de otros. En efecto: la obtención de precipitados, está reducida á separar del disolvente una sustancia insoluble en él.

Desde luego es preciso precipitar el cuerpo bajo la forma más insoluble posible. Por ejemplo, el óxido de bario, soluble en el agua, será más conveniente precipitarlo en forma de sulfato que en la de carbonato, pues el primero es más insoluble que el último. Análogamente, cuando sea preciso obtener un precipitado que no sea completamente insoluble en el disolvente, será necesario eliminar este cuanto sea posible por evaporación, antes de provocar el precipitado: así se concentrará una disolución de óxido de estroncio, por ejemplo, antes de precipitarlo por el ácido sulfúrico. Finalmente si se trata de un precipitado algo so-

luble en el líquido en que haya de obtenerse, pero insoluble en otro que se pueda preparar agregando otro licor á aquél, deberá efectuarse esta mezcla; por ejemplo, el sulfato de calcio es muy poco soluble en el agua, pero si á ésta se une alcohol, se hace del todo insoluble. En consecuencia, convendrá mezclar ambos líquidos cuando el precipitado que se desea, sea el mencionado sulfato.

Para obtener precipitados, se emplean en los laboratorios vasos de precipitar, que son recipientes cilíndricos de vidrio delgado, de fondo plano y de borde recurvado.

En muchos casos se favorece la precipitación ya agitando el líquido con una varilla, ya elevando la temperatura á la de ebullición, ó haciendo hervir durante algún tiempo el precipitado en el líquido; en estas circunstancias se emplean cápsulas ó matraces.

Según la naturaleza del precipitado formado, se le separa del agua madre (en la que está en suspensión) sea por decantación, sea por filtración, ó sea por medio de ambas operaciones combinadas.

Antes de llevar á cabo esta operación, es preciso asegurarse de que se ha echado el reactivo precipitante en la cantidad suficiente para que se haya depositado el total del cuerpo que estaba en disolución; para ello basta ordinariamente agregar, desde que el líquido esté claro, una nueva cantidad de reactivo, y observar si aquél se enturbia. No obstante, en algunas ocasiones esto no es suficiente, pues hay algunos compuestos que no se precipitan inmediatamente, y si al cabo de algún tiempo. En casos tales, se toma con una pipeta un poco del líquido de la disolución, se le agrega algo de reactivo, se le calienta si es preciso, y se deja el conjunto en reposo; al cabo de un espacio de tiempo algo considerable, se examina para ver si formó ó no nuevo precipitado. También conviene tener en cuenta

que el precipitado obtenido puede ser soluble en un exceso de disolvente.

Generalmente no se separan los líquidos de sus precipitados hasta después del trascurso de algunas horas, sobre todo si son de estructura cristalina, pulverulenta ó gelatinosa: por el contrario si están en forma de granos ó de coágulos, y se han obtenido por ebullición, pueden separarse inmediatamente por filtración.

35. *Precipitación seguida de decantación*—Si el precipitado se deposita y separa completamente del disolvente (de manera que este quede completamente claro), puede ser trasvasado, inclinando el recipiente de manera que el líquido se vierta sin que arrastre cantidad alguna del sólido, ó bien adaptando al borde del receptáculo untado de sebo, una varilla de vidrio y ladeando aquel en forma que el vástago ocupe el eje del chorro líquido. También puede hacerse uso de un sifón ó una pipeta, ó de una mecha de algodón ó de una tira de papel secante recurvados una y otro en forma de sifón. Estos diversos procedimientos pueden emplearse siempre que la operación posterior de los lavados no requiera más tiempo que el que se necesitaría filtrando. Tal ocurre por ejemplo, con el cloruro de plata y el mercurio libre.

Para que este procedimiento dé buenos resultados, es preciso tomar ciertas precauciones. La principal consiste en calentar el precipitado con el líquido en que se ha formado; pero esto á veces no basta, y es preciso agitar el conjunto ó agregar algún reactivo particular.

Después de retirar con la pipeta el disolvente, el residuo sólido que queda en el fondo del vaso se lava repetidas veces con el líquido conveniente, hasta que las aguas del lavado no presenten señales de las materias que había antes mezcladas á aquél; enseguida se echa el precipitado en

un crisol ó cápsula y se eleva la temperatura ya para desecharle, ya para calcinarle, según su naturaleza.

Para asegurarse de que las aguas del lavado no contienen cantidad alguna del precipitado es conveniente dejarlas reposar unas veinte horas; al cabo de este tiempo se desecharán las que no presenten depósito alguno en el fondo del vaso, mientras que las que lo posean, se separarán de él, por filtración.

La decantación sirve también para separar dos líquidos de distintas densidades.

36. *Precipitación seguida de filtración.*— Cuando no se puede separar el sólido de su disolvente por decantación, que es lo que más frecuentemente ocurre, hay que proceder por filtración. Esta se lleva á cabo haciendo pasar los líquidos á través de cuerpos porosos que los dejan escurrir reteniendo las materias solidas. Pero para operar así, es preciso que se pueda purificar el precipitado de las sustancias extrañas que tenga adheridas, por repetidos lavados en el filtro. Si esto no es posible, como ocurre de ordinario con los precipitados gelatinosos, es necesario combinar la filtración con la decantación.

La filtración sencilla puede efectuarse sin succión ó con ella: esta última se emplea cuando se quiere acelerar la operación. Indicaremos ambos procedimientos.

A. El primero puede efectuarse al través de piedras porosas, de arena, de carbón, de vidrio molido, de amianto, de algodón, de lana, y de telas; pero mucho más frecuentemente se hace en papeles porosos y sin encolar llamados de filtro, que para ser buenos requieren llenar las tres condiciones siguientes: retener los precipitados más finos, filtrar rápidamente y contener la menor cantidad posible de cuerpos minerales, sobre todo de aquellos que sean solubles en los ácidos ó en las bases. Las dos prime-

ras condiciones son más fáciles de cumplir que la última, pues aún el papel de Suecia (que es muy bueno) deja de cinco á seis centésimas por ciento de residuo cuando se le incinera, y tratado por los ácidos, dá cantidades apreciables de hierro, cobre, calcio, magnesio, aluminio y silicio.

Es indispensable, para los análisis exactos, lavar previamente el papel de filtro con ácido clorhídrico diluido, hacer después desaparecer los menores vestigios de aquél ácido, por medio de repetidos lavados con agua, y finalmente desecar el filtro. Sobre todo debe prescindirse de todo papel que contenga algo de plomo, lo cual se conocerá si al tratarle por el ácido sulfídrico se ennegrece, pues será prueba de que se habrá formado sulfuro de plomo.

Los filtros deben ser circulares, doblados en cuatro cuadrantes, y estos á su vez en varios pliegues. Como es necesario poseer varios de diversos tamaños, se recortan según modelos ó patrones de cartón ó de hojadelata que aparecen representados en la fig. 69.

Los papeles se colocan dentro de embudos de vidrio, cuyas generatrices formen un ángulo de  $60^{\circ}$ . La superficie interior de estos últimos, debe ser igual y uniforme, sin asperezas ni cavidades: la estremidad del embudo debe estar cortada á bisel. El papel (que debe quedar una ó dos líneas por debajo del borde superior del embudo) se humedece con agua destilada y se procura adaptarle exactamente á las paredes de aquel á fin de no dejar burbujas de aire interpuestas: así colocado, se lava con agua caliente, la que se deja gotear.

Los embudos se ponen sobre soportes de modo que no les permitan oscilaciones ó cabeceos, á cuyo fin debe introducirse en el alojamiento de aquellos, parte de la superficie cónica del recipiente. Los soportes, que son general-



mente de madera, aparezcan representados en la fig.<sup>a</sup> 70, cuya simple inspección basta para formarse idea de ellos.

37. *Reglas para filtrar.*—Si los precipitados afectan la forma de coágulos, ó si son arenosos, gelatinosos ó cristalinos, se puede verter en el filtro, el disolvente en unión del precipitado, sin esperar á que este se deposite; pero en el caso de que sean finos ó pulverulentos, es conveniente dejarlos reposar, filtrar luego el líquido que sobrenada, y después el precipitado.

En general, es más conveniente filtrar en caliente que en frio, pues la operación se efectúa así más rápidamente. Algunas veces conviene modificar la naturaleza del disolvente: si se trata de sulfato de bario, por ejemplo, se observa que pasa á través del filtro si está disuelto en agua pura, pero si se agrega á ésta ácido clorhídrico ó cloruro de amonio, no se verifica este fenómeno.

Siempre que el precipitado ocupe más de la mitad del filtro, se echará el resto de la disolución en otro, pues pasado aquél límite, la siguiente operación del lavado, se hace difícilmente.

No se verterá nunca directamente el licor desde el vaso de precipitar en el filtro: debe hacerse por el intermedio de una varilla de vidrio, según representa la fig. 70: engrasando primeramente con sebo, el borde del vaso que se vacía.

La disolución se irá echando lentamente sobre la pared del filtro y no hácia el eje del mismo; pues en este caso se originan pérdidas. El líquido filtrado debe ser recibido en los costados del recipiente, tal como representa la fig. 69, á fin de impedir las proyecciones del líquido al exterior.

Conviene que el embudo y el vaso en que se recoja el disolvente, estén tapados. Las tapaderas están constituí-



das por discos de vidrio y la del vaso tiene una escotadura lateral por donde pasa la parte afilada del embudo

B. Siendo tan frecuente en los laboratorios la operación de filtrar y gastándose bastante tiempo en el procedimiento que se acaba de indicar, se trató de acelerarlo haciendo pasar el líquido por succión á través del filtro. Este modo de operar se funda en enrarecer el aire del recipiente que ha de recoger el licor filtrado: como consecuencia de ello se logra un aumento de presión en el líquido que está en el filtro, obligándole así, á atravesar este rápidamente. El inconveniente principal que este método presenta, es la probable rotura del papel filtrante; para evitarla es preciso que desde sus bordes á su extremo inferior esté adaptado exactamente á las paredes del embudo. Además, dentro del embudo ordinario de vidrio, se coloca otro de platino de muy poco espesor, comprimiéndole y uniéndole lo mejor que se pueda al primero, y finalmente se pone el filtro humedecido de manera que se adhiera perfectamente á las paredes del embudo, sin que queden interpuestas burbujas de aire.

Preparado así el aparato de filtrar, se introduce por su punta afilada y en una longitud de cinco á ocho cm. en uno de los orificios de un tapón de cautchout: este á su vez cierra herméticamente un frasco ó matraz de vidrio, en el que se vá á recoger el líquido filtrado. En el otro taladro del tapón, se hace entrar un tubo de vidrio recurvado en ángulo recto, cuyo extremo inferior no debe sobresalir de la base del tapón. Aspirando el aire por el extremo de este tubo, el líquido que haya sobre el filtro, pasará rápidamente á través de él.

Para evitar la molestia de efectuar la aspiración con la boca, se puede disponer el aparato como representa la fig. 71. En C se vé un frasco con uu tapón de goma; atra-

vesando uno de los orificios de este, se coloca el embudo que contiene la disolución, y por el otro taladro pasa un pequeño tubo de vidrio unido por medio de otro de cautchout, al gran frasco A. Este, está en comunicación por medio de otro tubo con el recipiente B. Ambos frascos son iguales en forma y dimensiones y se puede establecer ó interrumpir á voluntad la comunicación entre ellos, merced á las llaves *m* y *m'*. Si suponemos el depósito A lleno de agua y se abren las llaves, el líquido irá llenando el frasco B, ocasionándose una disminución de presión en el A, que obligará al aire á penetrar en C atravesando el filtro. Los dos receptáculos A y B tienen sus cuellos del mismo diámetro con objeto de invertir su colocación, en el momento en que el inferior se llene.

38. *Precipitación seguida de decantación y filtración.* Siempre que el precipitado obtenido, ya por su naturaleza gelatinosa, ya porque sea muy difícil de separar de las sales con quienes es é mezclado, no pueda ser lavado sobre el filtro más que de una manera imperfecta y trabajosa, debe emplearse el procedimiento que vamos á indicar. Se le deja depositar en un vaso de precipitar, tanto como sea posible, y luego se decanta sobre un filtro el líquido casi claro que sobrenada. El precipitado que quedó en el fondo del vaso. se mezcla y agita con cierta cantidad del licor del lavado, se calienta á la temperatura de ebullición (si la resiste sin descomponerse), se deja de nuevo reposar y se vuelve á decantar sobre el filtro, el líquido que sobrenada. Así se continúa hasta que el precipitado se ha separado de la mayor parte de los cuerpos extraños que le acompañaban; esto logrado, resta solo hacer un lavado por los procedimientos ordinarios.

39. *Lavado de precipitados* — Cuando estos se encuentran en el filtro, es preciso lavarlos con esmero, para lo

cual se emplean las pipetas ó frascos de loción representados en las figuras 72, 73 y 74.

Llenos los frascos de agua destilada ó acidulada, según las condiciones del análisis, se inyecta aire con la boca por el extremo libre del tubo *b* que no llega al fondo del frasco: de este modo se consigue que salga por el otro extremo *a* (que llega cerca del fondo y cuyo extremo está aplastado) una vena líquida que se proyecta sobre el filtro en que está la sustancia que se desea lavar. De esta manera el agua arrastrará las sustancias solubles en ella, que el precipitado pueda contener.

La fig. 72 representa la pipeta que se emplea cuando se lava en frío con agua acidulada. Si hay que emplear el agua caliente y destilada—que debe preferirse á la fría siempre que el calor no altere el precipitado—se usa la pipeta indicada en la fig. 73, que tiene el mango de madera *b* para manejarla fácilmente é impedir que el calor se trasmita á la mano. Si hay que guiar la vena líquida, entonces se interpone, (fig. 74) en el tubo *b* otro de caoutchout *a* que permite dirigirla á donde convenga.

Es regla general no empezar el lavado del precipitado hasta que haya escurrido del filtro todo el licor que sirvió de disolvente. Al verse el agua de la pipeta, debe dirigirse primero sobre los bordes del filtro, é impedir que se formen en la masa sólida, hendiduras ó grietas por las que pase el agua de lavado, sin penetrar en toda la masa. Si esto sucede, debe removerse el precipitado con una pequeña espátula de vidrio ó de platino.

Para saber cuando el lavado está concluido, basta ordinariamente colocar una gota de la última agua de loción sobre una lámina de platino, evaporarla lentamente y observar si queda residuo. También se puede comprobar con

reactivos apropiados, la ausencia de los cuerpos que estaban mezclados con el precipitado.

40. *Tratamiento ulterior de los precipitados.*—Antes de pesar los obtenidos por filtración, es necesario despojarlos del agua de lavado que les acompaña, y esto puede conseguirse ya por desecación, ya por calcinación. El primer medio de operar dá resultados menos exactos que el último, por lo que tan solo debe emplearse en el caso en que los precipitados no puedan ser calentados al rojo sin volatizarse parcialmente, ó cuando el residuo de la calcinación no presente una composición constante.

A. *Desecación de precipitados.*—Para dosificar estos con exactitud, es preciso secarlos á la par que el filtro que los contiene y pesarlos juntos, pues es materialmente imposible separar por completo aquellos del último. Frecuentemente se pone el filtro y el precipitado dentro de otro filtro idéntico en su materia, dimensiones y peso al primero, luego se efectúa la desecación del conjunto y después se separa el filtro exterior que se coloca en uno de los platillos de la balanza, poniendo en el otro platillo el filtro interior y el precipitado que contiene.

Este método esta fundado en la hipótesis de que dos filtros iguales tienen el mismo peso, lo cual en absoluto no es exacto, y por lo tanto no debe seguirse en los análisis rigurosos. En efecto, la experiencia enseña que dos filtros de iguales dimensiones é idéntica fabricación, pueden ofrecer en sus pesos diferencias de 20 á 30 miligramos.

Es preciso, por lo tanto, para obtener resultados exactos, desecar y pesar antes de la filtración, el filtro en que esta vá á tener lugar. La temperatura á que se someta el filtro aislado para ser desecado, debe ser la misma que haya de sufrir después, en unión del precipitado. La operación se efectúa en el baño-maría, en el de aceite ó en el de aire,

según los casos, y una vez terminada, se pone el papel entre dos vidrios de reloj, previamente pesados y sujetos por una pinza según expresa la fig. 75, ó entre dos tubos, tal como representa la fig. 76, ó en un crisol de platino con tapadera; cualquiera que sea al recipiente empleado, debe haber sido calentado de antemano. El conjunto formado por el filtro y el recipiente, se introduce debajo de una campana en la que se pone una cápsula que contenga ácido sulfúrico concentrado; se pesa de tiempo en tiempo y cuando se logre que dos pesadas consecutivas no acusen diferencia, se dá por terminada la operación. Por diferencia entre el peso así obtenido y el del receptáculo empleado, se deduce el peso exacto del filtro.

Volviendo sobre la desecación del precipitado que existe en el filtro, se saca este del embudo teniendo cuidado de no romperle, se le pliega y se coloca sobre papel secante, dejándole así en una habitación que se halle á buena temperatura y al abrigo de las materias pulverulentas que pueda arrastrar el aire. Después se efectúan operaciones idénticas á las que quedan expresadas para desecar y pesar el filtro exterior, y se continúa la operación hasta obtener dos pesadas consecutivas idénticas, ó que se diferencien en décimas de milígramo. Si del peso así obtenido, se resta la suma del de el filtro y el de los cristales de reloj, la diferencia será el peso del precipitado que se busca.

Si el sólido llena completamente el filtro, si contiene mucha agua, ó si el papel del filtro es tan delgado que hay temor de que se rompa al retirarle del embudo, se deja el filtro en este hasta que esté perfectamente seco, se tapa aquél con un papel secante y se coloca en un vaso de precipitar sin fondo, como aparece en la figura 77, ó en un tronco de cono de hojadelata según se vé en la fig. 78,

en un soporte de hilo de latón como representa la fig. 79. El todo se pone en una estufa cualquiera.

B. *Calcinación de precipitados.*—La calcinación en general tiene varios objetos, que son: separar un cuerpo volátil de otro fijo, descomponer una mezcla de materias minerales y orgánicas, ó cambiar el estado físico de determinados cuerpos. Así es que la incineración y el calentamiento al rojo, no son mas que calcinaciones.

Pero concretándonos á la calcinación de precipitados diremos que esta operación vá siempre precedida de un desecado; efectuado este, se echa en un crisol la sustancia que hay dentro del filtro, procurando quede adherida á este la menor cantidad posible de partículas de aquella y se calcina. Pero de este modo hay siempre alguna pérdida pues es casi imposible conseguir que no quede parte del precipitado unida al filtro.

Para obtener resultados más exactos, es preciso echar en el crisol el filtro y su contenido y de el peso que se obtenga después de la calcinación, disminuir el de las cenizas del filtro. Para determinar aquel con la posible exactitud, se incineran diez filtros del mismo peso y dimensiones: se pesa el residuo sólido que queda y se toma la décima parte del resultado obtenido. Este procedimiento debe usarse siempre que no haya temor de que el carbono resultante de la carbonización del filtro, pueda obrar como reductor, sobre la materia calcinada.

Empléese uno ú otro método, no debe prescindirse de la desecación prévia, pues al calcinar al rojo precipitados húmedos, sobre todo aquellos que son ligeros, hay pérdidas producidas por las partículas que arrastra el vapor de agua al desprenderse tumultuosamente. El desecado se hace también indispensable para cuerpos tales como los hidratos aluminico ó férrico que forman trozos aglomerados,

los que reteniendo agua en su interior, proyectan por deflagración pequeñas porciones al exterior.

En cuanto a la temperatura á que hay que someter el precipitado y á la duración de la calcinación, dependerá en cada caso de la naturaleza de aquél. Si no se conocen sus propiedades, ni los efectos que en él produce el calor rojo, ó si conociendo unas y otros no se tienen en cuenta, es casi seguro que se incurrirá en graves errores, yá por haber elevado la temperatura más ó menos de lo conveniente, ya por haber durado la operación más ó menos del tiempo debido. Sin embargo, por lo general, basta una calcinación moderada durante cinco minutos.

Esta, puede efectuarse en crisoles de porcelana, de grafito, de plata ó de platino, siendo preferibles los de estas dos últimas sustancias, ya por su menor peso, ya porque no son frágiles, ya porque es más rápida su calefacción al rojo. Cualquiera que sea el recipiente elegido, debe estar perfectamente limpio interior y exteriormente.

Como operación preliminar, hay que pesar el crisol vacío, poniéndolo en condiciones iguales á aquellas en que ha de hallarse después. Para lograr esto último, se coloca sobre un triángulo de hilo de platino, (fig. 80) que esté muy limpio: se eleva la temperatura al rojo, ya á fuego desnudo, ya en una mufla de un horno de copelar, ya en una lámpara de doble corriente de aire; se le deja enfriar en un desecador y después se le pesa. Sinó se posee el triángulo de hilo de platino, se toma uno de hierro y se rodea con un hilo ó con una delgada lámina de este metal, la parte de aquél que haya de estar en contacto con las paredes del crisol; también puede recubrirse con tierra de pipa.

Conocido, del modo que se acaba de indicar, el peso del crisol vacío, se deseca completamente el filtro y su conte-



nido dentro del embudo: se vuelven los bordes del papel hacia el interior, de modo que el precipitado quede encerrado en el filtro y se echa el todo en el crisol. Se tapa este y se calienta en la lámpara de manera que el filtro se carbonice lentamente. Luego se quita la tapadera, se inclina el crisol y se calienta más fuertemente hasta que el filtro se haya incinerado del todo: se acelera esta combustión humedeciendo el papel con ácido nítrico, siempre que este reactivo no ejerza acción sobre el precipitado. Esto logrado, se vuelve á poner la cubierta y se continúa la calcinación durante algunos minutos. Con el auxilio de una tenaza de hierro ó latón, se lleva el crisol á un desecador que puede ser el representado en la fig. 81, y que consiste en un plato A de loza, porcelana ó mármol que tiene una ranura circular en la que encaja la campana E de vidrio, cuyos bordes se untan con sebo. Sobre la placa A, se coloca un vaso de precipitar B que contiene ácido sulfúrico concentrado. Dentro de B se pone un crisol D de porcelana, en cuyo eje se suelda un ház C de hilos de latón, que lleva varios soportes circulares para depositar en ellos los crisoles ó cápsulas que se deseen enfriar. Cuando el recipiente está frío, se coloca en la balanza y se pesa.

Restando del peso así obtenido, el del crisol vacío y el de las cenizas del filtro, la diferencia será el peso del precipitado que se busca.

Si el filtro se quema muy lentamente, se llevan (por medio de un hilo de platino grueso y limpio) las partículas que tardan en carbonizarse, á la parte en que el calor es más fuerte y más fácil el acceso del aire. Si aún así se resisten á la incineración, se coloca en el crisol un pequeño trozo de azoato de amonio fundido y seco, se tapa aquél, se calienta al principio dulcemente y después se eleva paulatinamente la temperatura; pero este medio tiene



el inconveniente de que ordinariamente se producen pérdidas. Si se puede separar fácilmente el filtro de la masa sólida que contiene, es mejor echar esta en el crisol y colocar encima el filtro doblado con las porciones á él adheridas, terminando la operación como se deja dicho anteriormente.

41. *Dialisis*.—Se usa en algunos casos este procedimiento para separar los cuerpos que están en la misma disolución. Aunque aparentemente se asemeja á la filtración, es una operación completamente distinta. Está fundada en la diversa manera de conducirse las materias disueltas en el agua, en presencia de determinadas membranas humedecidas: unos cuerpos llamados *crystalóides*, pasan al través de las membranas al ponerse en contacto con ellas, y otros llamados *colóides*, no disfrutan de esta propiedad. La membrana debe ser una sustancia coloide, y particularmente pergamino.

El aparato empleado comunmente para esta operación consiste (fig. 82,) en un vaso cilindrico de precipitar, en el que se vierte agua hasta la mitad; dentro de él se introduce otro recipiente de vidrio conteniendo la disolución que se vá á dialisar y cuyo fondo es de pergamino. El agua del depósito exterior, que debe ser en volúmen cuádruple del de la disolución, debe mojar la membrana. El frasco interior se suspende de los bordes del vaso externo por medio de un bramante unido á una pequeña varilla de vidrio.

El pergamino ha de ser poco poroso, y esto se comprueba mojando una cara con agua y observando si presenta manchas húmedas en la otra: una vez probado que el dialisador es bueno, se hecha en él la materia que se ensaya, no debiendo pasar el espesor de ésta de centímetro y medio. Al cabo de veinte horas, habrá atravesado el

pergamino y se habrá disuelto en el agua del vaso exterior más de la mitad de las sustancias cristalóides, en tanto que las colóides continúan en el matraz interior, excepción hecha de pequeños vestigios de ellas. Repitiendo varias veces la operación, ó sea cambiando el líquido del recipiente externo, se consigue realizar la separación completa de las dos especies de materias.

42. *Sublimación.*— Cuando por la acción del calor un cuerpo sólido pasa al estado aeriforme y se condensa enseguida por enfriamiento, bajo forma generalmente cristalina, se verifica una *sublimación* y el producto obtenido se llama *sublimado*. Esta operación es analoga á la de la *destilación* de los líquidos y sirve para separar entre sí los cuerpos sólidos cuyo grado de volatilidad es distinto. Los aparatos empleados, tienen formas diversas según las propiedades de las sustancias tratadas: pero ordinariamente son tubos de vidrio cerrados por un extremo: también pueden emplearse retortas, redomas y matraces, calentados en el baño de arena.

43. *Maceración, digestión, infusión y decoción.*— Estas operaciones son semejantes y tienen por objeto extraer de las sustancias orgánicas sólidas, los principios solubles que puedan contener. La primera se lleva á cabo sometiendo (durante un tiempo más ó menos largo) la materia quebrantada ó pulverizada y desecada, á la acción de un líquido, cuya temperatura sea la del aire ambiente.

La digestión se diferencia únicamente de la maceración en que el líquido empleado debe estar á una temperatura superior á la ordinaria é inferior á la de ebullición.

La infusión se efectúa en agua hirviendo, y cuando esta se ha enfriado, se estruja, exprime ó filtra la materia sólida. Si el líquido en ebullición empleado no es el agua, á la manera de operar, se le dá el nombre de decoción.

44. *Reducción.*—Se efectúa siempre que se desea obtener libre el metal contenido en los compuestos sulfurados, clorurados y particularmente en los oxigenados: se lleva á cabo de diversas maneras: ya por calcinación simple si se trata de metales que por acción moderada del calor desprenden el azufre ó el oxígeno, yá por calefacción á más elevadas temperaturas en presencia del hidrógeno, del carbono ó de otro elemento análogo que sea ávido de aquellos metalóides.



# Capítulo 4.º

## ANÁLISIS CUANTITATIVO.

### Artículo 1.º—Generalidades.

45. En párrafos anteriores dejamos definido el análisis químico mineral y efectuada su división en cualitativo y cuantitativo. Vamos á ocuparnos de este último, pues es el que más directamente afecta á las necesidades artilleras.

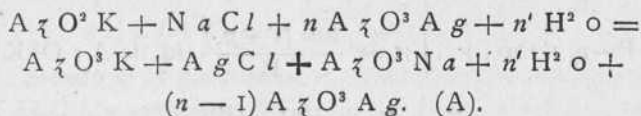
El análisis cuantitativo, supone conocida la naturaleza de los elementos que forman el compuesto que se ensaya, y solo tiende á determinar en qué proporciones están mezclados ó combinados aquéllos. Llega á su objeto empleando, según las circunstancias, diversas maneras de operar; pero el conjunto de éstas, forma dos procedimientos esencialmente distintos, conocidos con los nombres de *Método de las pesadas* y *Método de los licores titulados*. Uno y otros quedan reducidos en último extremo á la determinación de pesos.

En efecto: para obtener el peso de una sustancia dada, podemos valernos de la balanza ó de la bureta, operando por vía física en el primer caso, y por vía química en el segundo. Detallaremos á continuación ambos procedimientos que, aunque por caminos distintos, conducen al mismo resultado.

46. *Método ponderal ó por vía física.*—Supongamos para fijar las ideas, que hecho el análisis cualitativo de la

sustancia objeto del ensayo, resulta ser esta una mezcla de  $A \zeta O^3 K$  y  $N a C l$ : tratemos de determinar en que proporciones se hallan unidas estas sales.

Para ello se toma un peso exacto  $P$  de la mezcla, se disuelve en  $H^2 O$  y se trata por el  $A \zeta O^3 A g$  en exceso. Al poner en presencia del  $N a C l$  el  $A \zeta O^3 A g$  por el intermedio del  $H^2 O$ , una doble descomposición tiene lugar, trasformándose el primero en  $A g C l$  insoluble. La reacción química vendrá expresada por la fórmula siguiente:



El  $A g C l$  se precipitará y bastará decantar ó filtrar el líquido, para que este pase á través del filtro con los azoatos. El  $A g C l$  que quedará sobre el papel, se lava repetidas veces hasta que una gota del agua del lavado no dé residuo sólido al evaporarla sobre una lámina de  $P t$ : se deseca y se pesa dentro del filtro en que se halla. Restando del peso así obtenido, el del papel de filtro, se tendrá un peso  $p$  que será el del  $A g C l$  formado en la reacción anterior.

Ahora bien: el peso molecular del  $A g C l$  está expresado por el número 143'50, y como en él, el peso del  $C l^2$  está dado por 35'5, si se quiere determinar que peso de este último cuerpo, hay en el  $p$  antes hallado, bastará establecer la proporción:

$$143'5 : 35'5 :: p : x. \text{ Y de aquí: } x = \frac{35'5 \cdot p}{143'5} = p_1$$

Este peso  $p_1$  representa exactamente el del  $C l^2$  que hay en el  $N a C l$  del primer miembro de la ecuación (A): por lo tanto se puede deducir el de este último (recordando

do que el molecular es 58'5) por medio de la proporción que sigue:

$$35'5 : 58'5 :: p_1 : x_1. \text{ De donde } x_1 = \frac{58'5 \cdot p_1}{35'5} = p_2.$$

Si  $p_2$  representa el peso de  $N a C l$  que hay en el  $P$  de la mezcla, el de  $A \zeta O^3 K$  en el existente, será  $P - p_2$ .

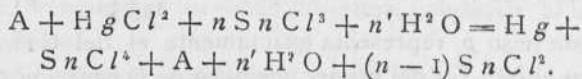
Para conocer finalmente la composición centesimal, bastará resolver las dos proporciones siguientes:

$$\begin{aligned} P : p_2 :: 100 : y_1. & \left\{ \begin{aligned} y_1 &= \frac{100 p_2}{P}, \text{ tanto } \% \text{ de } N a C l \end{aligned} \right\} \\ P : P - p_2 :: 100 : y_2. & \left\{ \begin{aligned} y_2 &= \frac{100 (P - p_2)}{P}, \text{ id. de } A \zeta O^3 K \end{aligned} \right\} \\ y_1 + y_2 &= 100. \quad (B). \end{aligned}$$

En el ejemplo que acabamos de resolver ha sido preciso transformar el  $N a C l$  en  $A g C l$ , buscar el peso de este para deducir el de  $C l^2$ , y pasar de él al del  $N a C l$  primitivo. Pero se comprende que habrá casos en que se podrá proceder más rápidamente ó en que se puedan emplear reactivos diversos que conduzcan al mismo resultado.

Así, supongamos que se quiere dosificar el peso de  $H g C l^2$ —que mezclado con otros cuerpos cuyo conjunto representaremos por  $A$ —existe en una disolución dada. Admitiendo que los cuerpos cuyo eskema es  $A$ , no ejerzan acción química sobre el  $S n C l^2$ , ni sobre el  $H^2 S$ , se puede operar de los dos modos siguientes:

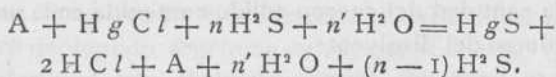
1.º Se trata la disolución en que se encuentra el  $H g C l^2$  por el  $S n C l^2$  lo que dará lugar á la reacción que sigue:



De este modo se obtiene el  $H g$  en estado de libertad,

á la par que el  $S n C l^3$  se transforma en  $S n C l^4$ . Como este es soluble en el  $H^2 O$ , bastará filtrar, lavar, desecar y pesar el  $H g$  que queda sobre el filtro: y conocido este peso, pasar al del  $H g C l^2$  por una sencilla proporción fundada en su peso molecular y análoga y la que se deja ya indicada para deducir de un peso dado de  $C l^2$ , el correspondiente de  $N a C l$  que con él se pueda formar.

2.º Si se hace obrar sobre la disolución acuosa de  $H g C l^2$  el  $H^2 S$ , se verificará la reacción.

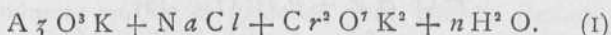


Siendo el  $H g S$  insoluble, se separará de los cuerpos  $A$ ,  $H C l$ , y exceso de  $H^2 S$  por filtración; y esto logrado, la cuestión se resolverá como en el caso del  $N a C l$  antes explicado: planteando primero una proporción para determinar qué peso de  $H g$  hay en el hallado de  $H g S$ , y luego viendo qué peso de  $H g C l^2$  puede formarse con el de  $H g$ , así encontrado.

47. *Método volumétrico ó por vía química.*—Para poner en evidencia las diferencias esenciales que existen entre este procedimiento y el ponderal, vamos á aplicarle á los mismos ejemplos allí indicados, empezando por dosificar una mezcla dada de  $A z O^3 K$  y  $N a C l$ .

Para ello se toma un peso exacto  $P$  de la mezcla, se disuelve en  $H^2 O$  destilada y se agregan unas gotas de  $C r^2 O^7 K^2$ , cuerpo que tiene la propiedad de dar el color amarillo á las soluciones salinas.

La disolución así obtenida, estará expresada por la fórmula:



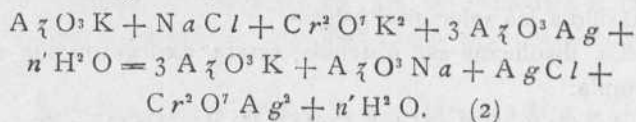
Ahora bien; si se toma un volúmen  $V$  de  $H^2 O$  perfectamente medido en  $cm^3$  y se disuelve en él, un peso  $P$ ,

exactamente conocido en mg. de  $A \zeta O^3 A g$ , será fácil determinar que peso  $p$  de este cuerpo hay en cada  $cm^3$  de la solución, por medio de la proporción:

$$P_1 : V :: p : 1 \text{ cm}^3. \text{ De donde } p = \frac{P_1}{V} \text{ mg. Este peso } p \text{ ex-}$$

presa los mg. de  $A \zeta O^3 A g$  que hay en un  $cm^3$  de la disolución formada. A los líquidos obtenidos de este modo se les llama *titrados*, *titulados* ó de *riqueza conocida*, puesto que en ellos está perfectamente determinada en peso, la cantidad del cuerpo sólido contenida en la unidad de volúmen del disolvente.

Si se llena una bureta graduada con la disolución acuosa de  $A \zeta O^3 A g$  de que acabamos de hablar, y se vá vertiendo gota á gota en la mezcla expresada en la fórmula (1), sucederá que el  $NaCl$  que en ella figura se irá trasformando por doble descomposición en  $A \zeta O^3 Na$  y  $AgCl$ . El color amarillo no se alterará en tanto exista alguna cantidad de  $NaCl$ , pues el  $Cr^2 O^7 K^2$  tiene la propiedad de no atacar á las sales de  $Ag^2$  mientras haya cloruros alcalinos sobre que obrar. Por el contrario, en el momento en que por la adición del licor titrado se haya trasformado todo el  $NaCl$ , contenido en la fórmula (1) en  $A \zeta O^3 Na$ , sucederá que una gota más que se aumente, hará la doble descomposición con el  $Cr^2 O^7 K^2$ , cambiándose entónces el color amarillo por el rojo débil, puesto que se formará  $Cr^2 O^7 Ag^2$ . La reacción se puede expresar del modo siguiente;



Cuando esto se verifique, se leerá en la bureta que número  $N_1$  de  $cm^3$  y de fracciones de esta unidad, ha



sido preciso gastar del licor titrado, para obtener el cambio de coloración antes indicado.

Para resolver la segunda parte de la cuestión se hace un ensayo previo con el líquido titrado, para lo cual se disuelve en  $H^2O$ , un peso exacto  $P_2$  de  $NaCl$  químicamente puro y se le agregan unas gotas de  $Cr^2O^7K^2$ . Luego se trata esta disolución gota á gota por el licor tipo de  $A\zeta O^3Ag$  de que queda hecho mérito. En el momento en que se presente el cambio de color amarillo en rojo, se detiene la operación y se lee en la bureta el número  $N_2$  de  $cm^3$  del líquido argéntico de riqueza conocida, que ha sido preciso gastar para lograr este resultado. Sabiendo que se necesitan  $N_2$   $cm^3$  para neutralizar el peso  $P_2$  de  $NaCl$ , se podrá establecer:

$$N_2 : P_2 :: N_1 : \zeta. \text{ Y de aqui: } \zeta = P_2 \cdot \frac{N_1}{N_2} = p_2$$

Este peso  $p_2$  será el de  $NaCl$  que había en el primitivo  $P$  de la mezcla de que se había partido, y por lo tanto  $P - p_2$  será el de  $A\zeta O^3K$ . Para obtener la composición centesimal se ligarán las tres cantidades

$$P, P - p_2 \text{ y } p_2$$

por medio de proporciones en un todo semejantes á las (B) del método de las pesadas.

Se puede también proceder del modo siguiente. Puesto que el  $A\zeta O^3Ag$  y el  $NaCl$  reaccionan molécula á molécula, es indudable que 170 unidades ponderales del primer compuesto, saturarán á 58'5 del segundo: en consecuencia si llamamos  $p$  al título del licor de  $A\zeta O^3Ag$  y  $N$  al número  $cm^3$  de él gastados para obtener el cambio de coloración, podremos escribir:

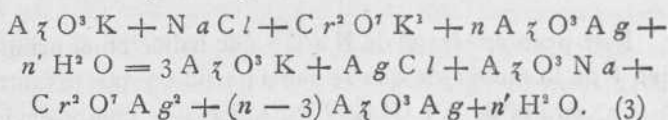
$$170 : 58'5 :: N \times p : x.$$

$$\text{De donde: } x = \frac{58.5 \times N \times P}{170} = p_2.$$

Determinado así el peso  $p_2$  de  $NaCl$  que existe en el  $P$  de partida de la mezcla,  $P - p_2$  será el de el  $AzO^3K$ .

El procedimiento que se acaba de indicar es el de *dosificación directa*, pero también puede efectuarse el titrado, empleando la *dosificación por diferencia*.

Efectivamente: si en vez de ir vertiendo gota á gota el licor tipo de  $AzO^3Ag$  en la solución (1) hasta que se manifieste el cambio de color, se echa de una sola vez una gran cantidad de líquido titrado, sucederá que no solo trasformará inmediatamente todo el  $NaCl$  en  $AgCl$ , sino que habrá un exceso que obrará sobre el  $Cr^2O^7K^2$ , y por consiguiente se obtendrá instantáneamente el segundo miembro de la ecuación (2) y aún quedará un sobrante de  $AzO^3Ag$ . La ecuación será:



En este caso hay que indagar cual es la cantidad de  $AzO^3Ag$  empleada en reaccionar sobre el  $NaCl$ . Para ello puede emplearse una disolución titulada de este último cuerpo, que se dejará caer gota á gota en la mezcla expresada en el segundo miembro de la fórmula (3). En cuanto se note el cambio de color rojo en amarillo se detendrá la operación, pues se habrá logrado la trasformación deseada. Se leerá el número  $N_3$  de  $cm^3$  de la disolución titulada de  $NaCl$  que ha sido preciso gastar, y por lo tanto, se conocerá el peso  $p_3$  de  $NaCl$  invertido.

Esto averiguado, si llamamos  $N$  el número de  $cm^3$  del licor tipo de  $AzO^3Ag$  que hemos vertido de una sola vez en la disolución (3) se podrá deducir por un ensayo

previo á que peso  $P$  de  $N a C l$  es susceptible de neutralizar y no queda más que restar de  $P$ ,  $p_3$  para obtener el peso de  $N a C l$  que hay en la mezcla que se analiza.

Puede operarse de otro modo. Una vez determinado el número  $N_3$  de  $cm^3$  de la disolución titulada de  $N a C l$  necesarios para saturar el exceso de la de  $A \zeta O_3 A g$  que hay en el segundo miembro de la ecuación (3), no hay dificultad en escribir:

$$58'5 : 170 :: N_3 : x. \quad \text{De donde: } x = N_4$$

Restando del número  $N$  de  $cm^3$  de  $A \zeta O_3 A g$  empleados primitivamente, el  $N_4$  que se acaba de obtener la diferencia  $N - N_4$  representará los que fueron necesarios para efectuar la dosificación deseada. Resta solo determinar á qué peso  $p_2$  de  $N a C l$  corresponden, lo que se efectúa según acaba de decirse en el titrado directo.

Para mayor seguridad y rapidez en la manipulación, el licor tipo de  $N a C l$  debe ser de la misma riqueza ó título que el de  $A \zeta O_3 A g$ , es decir que el  $cm^3$  de cada uno, debe contener pesos de ambas sustancias que estén en la misma relación que sus pesos moleculares.

Respecto al segundo ejemplo que hemos resuelto en el párrafo anterior por el método ponderal, ninguna dificultad ofrece llegar al mismo resultado, por el método de los licores titulados.

En efecto: si preparamos un líquido normal de  $S n C l^2$ , es decir que en cada  $cm^3$  contenga 187 gr. de aquella sal, resultará que como reacciona molécula á molécula sobre el  $H g C l^2$ , cada  $cm^3$  que gastemos de aquél licor titrado, corresponderá á 271 mg. de  $H g C l^2$ . Luego si para el titrado se emplean  $N$   $cm^3$  de la solución cloro-estamosa, el peso del  $H g C l^2$ , vendrá dado por el producto  $N \times 271$ .

Practicamente se opera de la manera siguiente: en la solución  $A + H g C l^2 + n H^2 O$ , se vierte gota á gota

el líquido titrado de  $S n C l^2$ , en tanto se forma precipitado: en cuanto éste no se presente, se cierra la bureta y se lee el número  $N$  de  $cm^3$  gastados. Para mayor seguridad, se filtra al cabo de algún tiempo y el líquido que pasa á través del filtro, se volverá á tratar por la solución cloroestamosa, no debiendo presentarse el menor enturbiamiento.

De este modo se efectúa el titrado directo, pero puede hacerse también por diferencia, preparando un tercer licor titulado de  $I^2$  tal como se explica en el párrafo 65 letra  $\pi$  de estas lecciones. Una vez obtenido aquél y sabiendo á qué número de  $cm^3$  del  $S n C l^2$  corresponde cada uno del de  $I^2$ , se echa en la solución del  $H g C l^2$ , licor cloroestamoso en exceso, y se dosifica este sobrante por medio de la solución yódica.

Este procedimiento de los licores titulados ó por vía química se denomina también *volumétrico* pues como se acaba de ver, se llega por medio de un volúmen medido de la disolución titulada, al resultado apetecido.

48. *Preparación de los licores titulados ó titulados.*— Dejamos dicho en lo que consisten estos licores, y agregaremos ahora que se llama *titro* ó *título* la relación que existe entre el peso del cuerpo disuelto y el volúmen de  $H^2 O$  destilada que sirve de disolvente, ó sea el peso en  $m g$  de la sustancia disuelta, contenido en un  $cm^3$  de la solución.

Ordinariamente se preparan los licores titulados de manera que un litro de ellos contenga un número de gramos del cuerpo disuelto, igual á su peso molecular: las soluciones así obtenidas reciben el nombre de *normales*. Así por ejemplo, la disolución titulada normal del  $H C l$  contiene en un litro ó sea en  $1000 cm^3$ ,  $36.5 g$  de  $H C l$ , ó lo que es lo mismo en cada  $cm^3$  habrá  $36.5 m g$ .

Pero ocurre frecuentemente en los análisis que convie-

ne emplear licores de ensayo más diluidos que los normales. En estos casos hay que usar líquidos titrados que en un litro contengan un peso (evaluado en gramos) que sea la décima ó la centésima parte del molecular del cuerpo disuelto. Es decir, que ya que el líquido clorhídrico normal contiene en un litro 36'5 *gr.* de  $HCl$  puro, los nuevos líquidos tendrá 3'65 y 0'365 *gr.* respectivamente.

El empleo de los licores normales, ofrece grandes ventajas bajo el punto de vista de que no es preciso acudir al cálculo, para determinar el peso en *mg.* de la sustancia que se quiere dosificar. En efecto: es evidente que un  $cm^3$  de un líquido normal que contiene en *mg.* un peso del cuerpo disuelto, igual á su peso molecular, tendrá que poner en libertad ó combinarse con una cantidad de la sustancia que se dosifica, igual también á su peso molecular. Es decir que un  $cm^3$  de licor clorhídrico normal, ó sea que contenga 36'5 *mg.* de este ácido, saturará en una solución acuosa de  $NaOH$ , por ejemplo, el peso molecular en *mg.* de este hidrato ó sean 40 *mg.*; luego 2  $cm^3$  del licor normal de  $HCl$ , saturarán 80 *mg.* de  $NaOH$ , 3  $cm^3$  de aquél, 120 *mg.* del último y así sucesivamente. Bastará, por consiguiente, para determinar el peso de  $NaOH$ —contenido en una disolución acuosa—multiplicar el número de  $cm^3$  de la disolución clorhídrica normal empleados en la neutralización de aquella sustancia, por 40 *mg.*, puesto que 40 es el peso molecular del  $NaOH$ .

Además de los licores titrados normales y de los que tienen por título ó riqueza la décima, ó la centésima parte de la de aquellos, se emplean otros líquidos de ensayo tales que un determinado volumen de ellos equivale á un peso conocido de la sustancia para cuya dosificación se usan. Por ejemplo: para los análisis de las sales solubles de  $A g^+$ , puede emplearse una disolución de  $NaCl$  hecha

de tal manera que cada  $\text{cm}^3$  gastado de ella, corresponda á 5 ó 10 *mg.* de  $\text{A g}^2$ ; de modo que si en la saturación se invierten 10  $\text{cm}^3$  de la disolución de  $\text{N a C l}$ , será evidente que existen en la cantidad de sal ensayada, 50 ó 100 *mg.* de  $\text{A g}^2$ . Análogamente se emplean soluciones de  $\text{M n O}^4 \text{ K}$  (Camaleón) de las que cada  $\text{cm}^3$  gastado en las soluciones de sales ferrosas, representan 10 *mg.* de  $\text{F e}$  metálico. Claro és que estos líquidos titulados pueden ser diluidos en 10 ó en 100 partes de  $\text{H}^2 \text{O}$ , y que pueden tener otros titros.

*a.* En lo que se refiere á la preparación de las soluciones normales, diremos lo siguiente: si deben ser obtenidas por disolución en  $\text{H}^2 \text{O}$  de un cuerpo sólido es preciso hacer que este sea químicamente puro y ponerle bajo una forma que permita tomar de él un peso que corresponda exactamente á su fórmula química. Así, por ejemplo, para preparar una solución normal de  $\text{C O}^3 \text{ N a}^2$ , es necesario calcinar  $\text{C O}^3 \text{ H N a}$  químicamente puro, pues así se tendrá la seguridad de haber expulsado el  $\text{H}^2 \text{O}$  que (por ser delincuente) pueda contener, así como el  $\text{C O}^2$  que pueda existir disuelto en aquella. Tomando luego ciento seis gramos de la sustancia calcinada y disolviéndolos en un litro de  $\text{H}^2 \text{O}$ , se tendrá el licor titrado que se desea.

Otros cuerpos deben pesarse después de hacerlos cristalizar, pues la forma cristalina indica con toda exactitud su composición. Así para obtener la solución normal del  $\text{B a C l}^2$  es preciso hacer cristalizar este por evaporación ó enfriamiento, pues los cristales obtenidos corresponden exactamente á la fórmula  $\text{B a C l}^2, 2 \text{H}^2 \text{O}$ ; de no estar cristalizado contendría cantidades variables de  $\text{H}^2 \text{O}$ . Para formar el licor normal de  $\text{B a C l}^2$  (suponiendo que se tenga este cuerpo cristalizado) habrá que disolver en un litro de  $\text{H}^2 \text{O}$ , 244 gramos de aquella sustancia; puesto que 244 es la suma de 208 peso molecular del  $\text{B a C l}^2$  anhidro y de 36

peso de dos moléculas de  $H^2 O$ . De igual modo hay que proceder con el  $S^2 O^3 N a^2$ , que en forma cristalizada, responde á la fórmula  $S^2 O^3 N a^2, 5 H^2 O$ . Finalmente, en algunos casos es preciso hacer el análisis cuantitativo del cuerpo sólido que ha de formar al disolverse en el líquido elegido el licor titrado.

Una vez comprobado que la sustancia sólida es pura, para preparar una solución titulada se toma de ella ya un número de gramos igual al que expresa su peso molecular (si se quiere que el licor sea normal) ya el número que corresponda al título que se desée; se echa este peso en un frasco cuya capacidad exacta sea la de un litro y se le agrega una pequeña cantidad de agua destilada á la temperatura de  $17$  á  $18^\circ$ : se agita el conjunto hasta conseguir que el sólido se disuelva en el agua vertida y luego se adiciona líquido hasta enrasar con el trazo del frasco. Si el  $H^2 O$  contiene algunas burbujas de aire, se deja el frasco en reposo durante algún tiempo y después se aumenta  $H^2 O$  hasta llegar á la señal indicadora.

No es conveniente preparar un volúmen del licor tipo inferior á medio litro, porque los errores que pudiesen deslizarse en la pesada y en la disolución, tendrían gran importancia al operar con pequeñas cantidades de materia.

$\beta$ . Para preparar la disolución titulada de un cuerpo líquido ó gaseoso se puede proceder del modo siguiente: una vez comprobado que la solución acuosa del líquido ó del gas es químicamente pura, se determina su peso específico por medio del frasco de densidad: á falta de este se pesa un frasco seco y vacío cuya capacidad sea de un cuarto de litro, llenándole sucesivamente de la disolución acuosa del cuerpo que se quiere titular y de agua destilada y se busca la relación entre los dos pesos: el primer procedimiento es más exacto. El areómetro no debe ser em-

pleado para la determinación del peso específico de los líquidos que han de servir para la preparación de licores titulados, mas que cuando aprecia tercios de décima.

Determinada la densidad de la solución, es fácil saber qué hidrato del compuesto líquido ó gaseoso es aquél de que se dispone, es decir, qué número de moléculas de agua están unidas á una de la sustancia anhidra, ó si es simplemente una mezcla en la que el  $H^2 O$  y la sal están unidas en proporciones cualquiera que no respondan á fórmula química determinada.

Así, por ejemplo: si tenemos un líquido formado por  $S O^4 H^2$  disuelto en  $H^2 O$  y hallamos que su peso específico es 1,8195. buscaremos en la tabla de densidades á qué riqueza de  $S O^4 H^2$  anhidro corresponde, y encontraremos 73'14 del ácido y 26'86 de  $H^2 O$ . En consecuencia su composición química se deducirá de la proporción siguiente:

$$73'14 . 26'86 :: 98 : x \text{ y de aquí } x = \frac{26'86 \times 98}{73'14} = 36.$$

Como 98 es el peso de una molécula de  $S O^4 H^2$  y 36 es el de dos de  $H^2 O$ , la solución de que se trata responde á la fórmula  $S O^4 H^2, 2 H^2 O$ . De una manera análoga se determina que á la densidad 1'8441 corresponde el hidrato  $S O^4 H^2, H^2 O$ .

Pero sea ó no un hidrato definido, siempre se podrá hacer el titrato del licor del modo que sigue. Sea por ejemplo la densidad obtenida 1'333. se busca en la tabla y se halla para el  $S O^4 H^2$ , 35'10, es decir que en 100  $cm^3$  del líquido de que se dispone hay 35'10 de ácido anhidro y el resto de  $H^2 O$ . Por lo tanto hay que tomar de aquél para obtener un licor normal, lo que se expresa en la proporción que sigue:



$$35'10 : 100 : 98 : x. \quad x = \frac{98000}{351} = 279 \frac{1}{7}.$$

Luego si en un frasco de un litro de capacidad se echan  $279 \frac{1}{7}$  cm<sup>3</sup> de la solución que se posee y se agrega H<sup>2</sup> O destilada hasta el trazo indicador, se habrá conseguido el líquido titrado normal de S O<sup>4</sup> H<sup>2</sup>. Claro es que á medida que aumente la densidad dada por el frasco, aumentará también la riqueza del líquido que se vá á titrar y por consiguiente el número de cm<sup>3</sup> de él que habrá que echar en el frasco, disminuirá, aumentando en cambio el de H<sup>2</sup> O destilada.

Otro método más exacto para la preparación de los licores titrados de los cuerpos líquidos ó gaseosos, consiste en determinar por medio del análisis, el tanto por ciento del cuerpo anhidro, existente en el hidratado de que se disponga y calcular después por medio de una proporción análoga á la que se acaba de indicar, qué número de cm<sup>3</sup> del líquido dado, debe unirse al agua para obtener la disolución normal de un litro. Por ejemplo, de la disolución acuosa de S O<sup>4</sup> H<sup>2</sup> de que se disponga, se toma un peso P y se trata por el B a O en exceso. Así se formarán S O<sup>4</sup> B a y H<sup>2</sup> O: se filtra, se lava, se deseca y se pesa. Del peso *p* de S O<sup>4</sup> B a, se deduce el *p*<sub>1</sub> de S O<sup>4</sup> H<sup>2</sup> que entró en su formación. Sabido yá que en el peso P de la solución hay *p*<sub>1</sub> del ácido anhidro, se establecerá:

$$P : p_1 :: 100 : x.$$

Determinando el valor de *x* se conocerá la composición centesimal del líquido que se quiere titrar.

Obtenido que sea un licor tipo, es preciso comprobar su titro, aun cuando no parezca ofrecer duda alguna. Esta operación (que se debe efectuar también de tiempo en tiempo con los líquidos titrados que se tengan en los laborato-

rios) puede efectuarse por medio de una solución de un peso dado de un cuerpo sólido, cuya acción sobre la disolución titulada que se ensaya, sea exactamente conocida de antemano. Suele también llevarse á cabo con la ayuda de otro líquido de riqueza conocida, cuya influencia química tienda á neutralizar la del licor titulado objeto del exámen. En ambos casos debe emplearse del líquido que se comprueba, una cantidad superior á cincuenta  $\text{cm}^3$ .

49. *Ventajas del Método volumétrico sobre el ponderal.*—El primero lleva sobre el segundo la gran ventaja de que este, requiere para su empleo la separación prévia del cuerpo que se quiere dosificar, de los que le acompañan; ya sea que aquél esté en libertad y tan solo mezclado á los otros, ya sea que esté combinado y formando parte de un compuesto definido. Para efectuar este aislamiento ó separación son precisas algunas de las manipulaciones que dejamos indicadas en los capítulos anteriores, las que casi en su totalidad se evitan por el método de los líquidos titulados, siempre que el licor usado no ejerza influencia química sobre las sustancias que están unidas á la que se dosifica. Resulta en consecuencia que el método volumétrico conduce con mayor rapidez al objeto apetecido, que el de las pesadas.

Aparte de esto, el método de los licores titulados, es mucho más exacto y preciso que el ponderal, pues este está sujeto á frecuentes errores; ocasionados ya por tomar como peso riguroso el de las cenizas del filtro, ya por las variaciones de temperatura y de presión. Además el procedimiento por vía física, exige mucha práctica en el manipulador y gran precisión en la balanza. Finalmente, son contados los cuerpos que pudiendo ser dosificados por vía física, no pueden serlo por la química.

Es cierto que hasta el presente el método volumétrico

usa los mismos medios de separación previa que el ponderal no diferenciándose de él, más que en los de dosificación propiamente dicha. Pero á medida que el Análisis por medio de los licores titrados se vá perfeccionando, se nota la necesidad de poseer métodos de separación especiales, puesto que los usados en el de las pesadas, complican inutilmente el trabajo.

50. *Condiciones necesarias para obtener buenos resultados por el método Volumétrico.*—Para poder aplicar al Análisis cuantitativo el procedimiento de los licores titrados, es preciso reunir las tres condiciones siguientes: conocimientos teóricos suficientes, práctica y destreza en las manipulaciones y exactitud escrupulosa en las operaciones. Respecto á los primeros diremos que quedan reducidos al conocimiento perfecto de las leyes porque se rigen las combinaciones y descomposiciones químicas, al de los métodos por medio de los que se separan los cuerpos entre sí, y al de los que sirven para pesarlos: todo ello unido á la costumbre de calcular.

A los conocimientos científicos, es preciso unir cierta habilidad en las operaciones prácticas. Esta circunstancia es siempre conveniente en las ciencias de aplicación, pero se hace indispensable en los analisis elementales. Se hace también precisa una firme resolución de llegar a un resultado exacto, por medio de una gran escrupulosidad en todas las operaciones. Cuando se empieza á hacer analisis, hay frecuentemente dudas sobre la exactitud de las dosificaciones ó seguridad de su poca precisión; en casos tales es necesario volver á repetirlos y en todo extremo no dar publicidad á los resultados obtenidos.

51. *Procedimientos volumétricos en general.*—Dejamos ya explicado en qué consiste el método volumétrico del que puede decirse en síntesis, que dá el peso de un

cuerpo que esté mezclado ó combinado con otros, determinando que cantidad de un licor tipo es necesario para producir, en la solución neutra de la materia que se analiza, una reacción química determinada (saturación, sustitución, oxidación, reducción ó precipitación). Emplea para ello líquidos titulados que al ser vertidos gota á gota en las disoluciones, dan lugar al cabo á ciertos fenómenos, por los que se reconoce que ha sido vertida la cantidad del licor titulado necesaria, para la dosificación del cuerpo que se ensaya.

Estos fenómenos consisten ordinariamente en un cambio de coloración ó en la formación de un precipitado.

Los cambios de color pueden ser debidos á causas muy diferentes, y como cada una de ellas puede servir de base ó fundamento á varios medios especiales de operar, de aquí que los procedimientos empleados sean diversos. Unos llegan á la dosificación del cuerpo que se examina, haciendo tomar el color rojo ó azul de tornasol á la disolución ensayada, tratándola por un líquido titrado, ácido ó alcalino; y como todos los procedimientos basados en este hecho tienen por objeto dosificar bases ó ácidos libres, reciben los nombres de métodos alcalimétricos y acidimétricos.

En otros casos se reconoce la terminación del titrado por el color azul característico del  $(C^6 H^{10} O^5)^{10}$  I y como en todos ellos el cuerpo que se ensaya se trata por el  $I^2$  ya en libertad, ya combinado, se ha dado á estos métodos el nombre de yodométricos.

En otros medios de operar, se utiliza la propiedad que posee el  $MnO^4 K$  ú otros cuerpos oxidantes, de ceder parte de su  $O^2$  fácilmente, el qué á su vez peroxigena á alguna de las sustancias que hay en la disolución que se analiza. El cuerpo al pasar del estado de óxido al de

peróxido cambia de color; y como en este caso el agente de la transformación es el  $O^2$ , los procedimientos que de este hecho derivan, se llaman oxidimétricos.

Otros análisis se fundan no ya en un cambio de color, sino en la obtención por medio de un licor titrado, de un precipitado en la disolución acuosa del cuerpo que se examina; en ellos hay que determinar la cantidad exacta del líquido titrado que es preciso emplear para obtener la precipitación completa, ó lo que es lo mismo, se debe fijar precisamente el momento en que el precipitado total está formado. Pero como en estos casos no se presenta variación de color en la disolución analizada, que indique el fin de la operación, es preciso proceder por tanteos; para ello se toma de tiempo en tiempo una gota de la solución que se está tratando por el licor titulado, se echa en una cápsula de porcelana, y se hace obrar sobre ella el reactivo apropiado que según produzca ó nó un cambio de coloración, indicará que la precipitación es ó nó completa. Este procedimiento recibe el nombre de método por precipitación.

El agua puede sufrir un análisis completo para determinar todas las sustancias que contenga en suspensión ó en disolución: pero en algunos casos se trata solo de deducir las cantidades de sales de  $Ca$  y  $Mg$  que posee. En este caso se hace el ensayo fundándose en la propiedad que tiene el jabón de hacer espumosa el  $H^2O$  pura, y de no producir espuma en la cargada de sales terrosas ( $Ca$  ó  $Mg$ ), en tanto estos cuerpos no sean precipitados por pesos análogos de  $K^2$  ó  $Na^2$ . A los análisis de esta clase se las dá el nombre de *hidrotimétricos*.

Artículo 2.º—Análisis por saturación.—Alcalimetría y acidimetría.

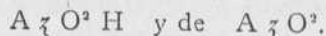
52. Estos análisis comprenden los procedimientos por medio de los que una base es neutralizada por un licor ácido ó este por aquella: las cantidades de licores básicos ó ácidos empleadas en la saturación, sirven para calcular el peso de la sustancia cuya dosificación se busca.

El ensayo, pues, por saturación se divide en dos: alcalimetría (dosificación de bases) y acidimetría (dosificación de ácidos). Claro es que para la primera habrá que emplear como licor tipo una solución ácida, y para la segunda una básica.

*a. Licores normales ácidos*—Como tales se empleaban anteriormente disoluciones en  $H^2 O$  de los ácidos



que son relativamente volátiles. Estos compuestos serían inmejorables si formasen sales muy solubles con las sustancias alcalinas, que son las que más frecuentemente hay que dosificar, y si la experiencia no hubiese demostrado que los ácidos  $A \zeta O^3 H$  y  $ClH$  dan licores más fijos y más fáciles de emplear. Y aún entre estos dos, es preferible el último, ya porque conserva su título ó composición inalterable durante largo tiempo, ya porque forma combinaciones fácilmente solubles, ya porque pueda obtenerse en el comercio en estado grande de pureza, ya finalmente porque no ejerce acción oxidante sobre las sustancias, como le ocurre al  $A \zeta O^3 H$ , el cual además está de ordinario mezclado con alguna cantidad de

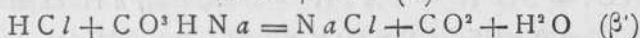
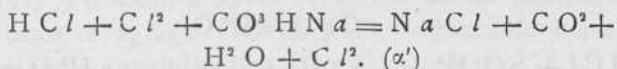


Si á esto se une que puede determinarse fácil y exactamen-

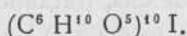
te la riqueza de la disolución de  $HCl$  de que se disponga ya por la acidimetría, ya también empleando una sal de  $Ag^2$  (medio muy adecuado de comprobación), se comprende bien la preferencia que se dá, al hidrácido mencionado.

El  $HCl$ , que se destine á la preparación de licores titrados debe ser sometido previamente á algunas comprobaciones que demuestren que en él no existen ni  $Cl^2$  libre, ni  $SO^2$ , ni  $SO^3H^2$ .

Para conocer lo primero, se trata el hidrácido por el  $CO^3HN^a$ : la reacción vendrá expresada por una de las fórmulas ( $\alpha'$ ) ( $\beta'$ ) siguientes, según haya ó no  $Cl^2$  libre:

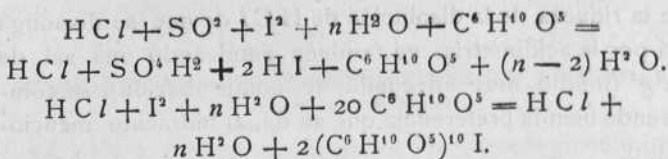


Si se trata la mezcla expresada en el segundo miembro de la ecuación ( $\beta'$ ) por el  $KI$  y el  $C^6H^{10}O^5$  sucederá que como en él no existe  $Cl^2$  libre que pueda desalojar el  $I^2$  del  $KI$ , tampoco el  $I^2$  reaccionará sobre el  $C^6H^{10}O^5$  y en consecuencia no se presentará el color azul intenso característico del



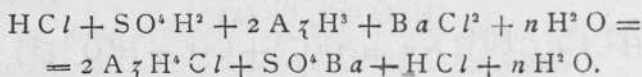
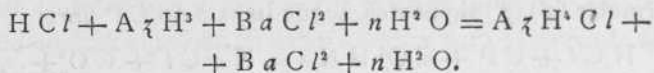
Por el contrario, si se hace obrar el  $KI$  y el  $C^6H^{10}O^5$  sobre el segundo miembro de la ecuación ( $\alpha'$ ) el  $Cl^2$  libre en virtud de la propiedad que tiene de desalojar el  $I^2$  de sus compuestos no oxigenados, descompondrá el  $KI$  y el  $I^2$  libre uniéndose al  $C^6H^{10}O^5$  coloreará de azul intenso la disolución.

Para reconocer en el  $HCl$  la presencia del  $SO^2$  se mezclan en un recipiente pequeñas cantidades de aquél, de  $C^6H^{10}O^5$  y de  $I^2$  disuelto en  $H^2O$ ; las reacciones serán las siguientes según haya ó no  $SO^2$ :



De modo que si se presenta la coloración azul será evidente la ausencia del  $\text{SO}^2$ , y este existirá en caso contrario.

Para comprobar la existencia ó ausencia del  $\text{SO}^4 \text{H}^2$ , se trata el  $\text{HCl}$  por el  $\text{A} \zeta \text{H}^3$  y por el  $\text{BaCl}^2$  dando lugar á una de las dos ecuaciones que siguen:



Por consiguiente, según se forme ó no el precipitado de  $\text{SO}^4 \text{Ba}$ , así se deducirá que existía ó no  $\text{SO}^4 \text{H}^2$ .

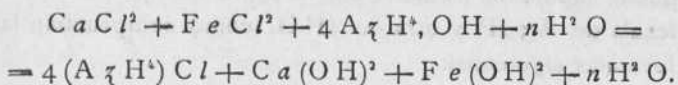
Sabido ya que la disolución acuosa de  $\text{HCl}$  que se quiere titrar, no contiene los cuerpos que se acaban de indicar, se puede ver qué cantidad de  $\text{HCl}$  anhidro hay en un volúmen dado de ella, tratándola por el  $\text{A} \zeta \text{O}^3 \text{Ag}$  y operando en análoga forma á la que queda dicha en los párrafos 46 y 47 para la dosificación del  $\text{NaCl}$ .

Pero como la solución acuosa de  $\text{HCl}$  encierra por lo regular pequeñas cantidades de cloruros alcalinos, no debe emplearse este método más que en los casos en que haya certeza de que es químicamente puro.

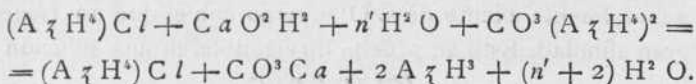
Se tendrá esta seguridad si evaporando unas gotas sobre una lámina de  $\text{Pt}$  no queda residuo alguno; de lo contrario, es conveniente valerse del  $\text{CO}^2 \text{Ca}$  puro, para determinar la riqueza de la disolución clorhídrica de que se disponga.



Siendo necesario que el  $\text{CO}^3 \text{Ca}$  empleado esté aislado de otras sustancias, se le preparará de la manera siguiente: Se toma  $\text{CaCl}^2$  en solución acuosa y se echa en ella  $\text{AzH}^4, \text{OH}$ , elevando la temperatura á la de ebullición. De este modo el  $\text{Fe}$  ó el  $\text{Al}$ , que bajo la forma de cloruros puedan existir unidos al  $\text{CaCl}^2$  se precipitarán bajo la forma de óxidos hidratados, según expresa la ecuación siguiente:



Filtrando esta mezcla, quedará sobre el filtro el  $\text{Fe} (\text{OH})^2$  y pasarán á través de él los demás compuestos. A éstos se agrega  $\text{CO}^3 (\text{AzH}^4)^2$  y haciendo hervir el conjunto se verificará:

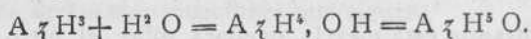


El precipitado de  $\text{CO}^3 \text{Ca}$  así obtenido, es uniformemente cristalino, anhidro y puro. Se debe lavar repetidas veces con  $\text{H}^2 \text{O}$  en ebullición, hasta que las aguas del lavado aciduladas con  $\text{AzO}^3 \text{H}$  no enturbien una disolución de una sal argéntica. Resta tan solo calentar el  $\text{CO}^3 \text{Ca}$  en un crisol hasta que las paredes de este empiecen á tomar el color rojo, evitando mayor elevación de temperatura, para impedir la descomposición de aquél carbonato.

$\beta$ . *Licores normales básicos.*—Como tal fué durante largo tiempo empleado la disolución acuosa de  $\text{KOH}$ , pero presenta el gran inconveniente (dejando á un lado la dificultad de obtener aquél cuerpo en estado de pureza), de que tiene gran afinidad por el  $\text{CO}^2$ . Así es que es preciso conservarla en frascos cuyo tapón esté provisto de un tubo conteniendo cal sódica, y aún así, es muy difícil evitar que

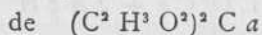
se forme algo de  $\text{C O}^3 \text{K}^2$ . Además el procedimiento comúnmente empleado para obtener el  $\text{K O H}$ , por medio del  $\text{C a (O H)}^2$  hace que aquél contenga cantidades variables de esta materia, circunstancia que en los análisis de sales calizas es causa frecuente de error.

Estas razones han hecho dar la preferencia al  $\text{A } \zeta \text{H}^4$ ,  $\text{O H}$  llamando también amoniaco cáustico ó líquido que puede suponerse formado por la combinación de una molécula de  $\text{A } \zeta \text{H}^3$  y otra de  $\text{H}^2 \text{O}$ , como comprueban las fórmulas siguientes:



Este hidrato reacciona sobre la tintura de tornasol, con la misma energía que el  $\text{K O H}$ .

Por otra parte es fácil obtenerlo químicamente puro y generalmente exento de  $\text{C O}^2$ , cuerpo con el que no tiene gran afinidad. Esto se prueba hirviéndole en una solución



y viendo si se enturbia, lo que tendría lugar si contuviese  $\text{C O}^2$ , pues se formaría  $\text{C O}^3 \text{C a}$ . De modo que se puede conservar la disolución titulada de  $\text{A } \zeta \text{H}^4, \text{O H}$  durante largo tiempo encerrada en frascos de vidrio, sin que se hallen en ella vestigios de aquél anhídrido ácido.

*γ Preparación de los licores normales empleados en los métodos por saturación*—Para obtener los dos líquidos titulados  $\text{H C l}$  normal, y  $\text{A } \zeta \text{H}^4, \text{O H}$  semi-normal, es decir, soluciones que contengan en cada  $\text{cm}^3$  de su volumen 36'5 mg. del primero (que representa su peso molecular) y 17'5 mg. del segundo (que es la mitad del suyo) se opera como se expresa a continuación.

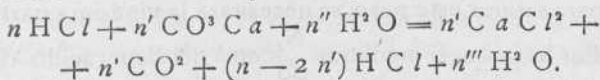
En un frasco de un litro de capacidad, se mezclan 400  $\text{cm}^3$  de la disolución clorhídrica de que se disponga y 600  $\text{cm}^3$  de  $\text{H}^2 \text{O}$  destilada. En otro frasco de igual cabida, se

unen 240 cm<sup>3</sup> de la disolución amoniacal que se tenga y 760 cm<sup>3</sup> de agua pura. Formados así estos líquidos de ensayo—cuya composición es variable á voluntad, como veremos mas adelante, pero que aproximadamente se corresponden—se determina cuantos cm<sup>3</sup> del último son necesarios para neutralizar á 20 cm<sup>3</sup> del primero; para ello se miden estos exactamente con una pipeta y se introducen en un matráz de vidrio, agregándoles un par de gotas de tintura de tornasol. Después se llena una bureta graduada del licor amoniacal de que se acaba de hablar, y se deja escurrir este líquido gota á gota en el matráz en que se halla la solución de HCl hasta que la tintura de tornasol en ella existente, cambie el color rojo por el azul persistente. Se lee en la bureta que número N de cm<sup>3</sup> del licor básico há saturado los 20 cm<sup>3</sup> del ácido y se establece la proporción:

$$N : 20 :: 1 : x$$

Despejando  $x$  se obtiene el número  $N_1$  de cm<sup>3</sup> de la disolución de HCl, que son saturados por 1 cm<sup>3</sup> de la de  $A \zeta H^+, O H$ .

Esto averiguado, se toma un gramo de  $CO^3 Ca$  químicamente puro, se echa en un recipiente de vidrio y se le agregan 20 cm<sup>3</sup> del licor ácido de ensayo, agua destilada y tornasol: se hace hervir el todo para expulsar el  $CO^2$ . La reacción viene dada por la siguiente ecuación:



De modo que  $2n'$  moléculas de HCl, obrando sobre las  $n'$  de  $CO^3 Ca$  formarán por doble descomposición:

$n'$  de  $CaCl^2$ ,  $n'$  de  $CO^2$ , y  $n'$  de  $H^2 O$  estas se unirán á las  $n''$  que había anteriormente, quedando  $n - 2n'$  del hidrácido sin entrar en reacción: luego la

solución continuará coloreada de rojo. Si ahora se toma la bureta en que está el licor básico de ensayo y se vierte este gota á gota sobre el exceso de  $HCl$ , sucederá que sus  $n - 2 n'$  moléculas en exceso se saturarán y en este momento el tornasol tomará el color azul. Observando el número  $N_2$  de  $cm^3$  del líquido amoniacal de ensayo, que se gastaron para obtener la coloración azulada, se determinará el número  $N_3$  de  $cm^3$  del licor clorhídrico que han saturado, resolviendo la proporción siguiente:

$$1 : N_1 :: N_2 : x_1. \quad x_1 = N_1 \times N_2 = N_3.$$

Si se restan de los  $20 \text{ cm}^3$  primitivamente empleados, los  $N_3$  que se acaban de deducir, la diferencia  $20 - N_3 = N_4$  indicará el número de  $cm^3$  de la solución clorhídrica de ensayo, que se necesitan para saturar un gramo de  $CO^3 Ca$  ó que son equivalentes (bajo el punto de vista de su capacidad de saturación) á un gramo de  $C O^3 C a$ .

Por consiguiente del licor clorhídrico de ensayo (que está formado según queda dicho de  $400 \text{ cm}^3$  de la disolución de  $HCl$  que se quiere titrar y de  $600 \text{ cm}^3$  de  $H^2 O$  pura) se necesitan  $N_4 \text{ cm}^3$  para saturar un gramo ó mil  $mg.$  de  $C O^3 C a$ : en consecuencia, teniendo en cuenta que esta sal y el  $HCl$  no reaccionan molécula á molécula y si una de carbonato con dos del hidrácido, se deduce que  $36'5$  unidades ponderales de  $HCl$ , corresponden á  $50$  de  $CO^3Ca$  y que para saturar este peso, se necesitará la vigésima parte de  $N_4$ . Por lo tanto, si medimos  $\frac{N_4}{20} \text{ cm}^3$  del licor ácido de ensayo y le agregamos agua destilada hasta formar un  $cm^3$ , en el habrá  $HCl$  suficiente para saturar  $50 \text{ mg.}$  de  $CO^3Ca$ , ó lo que es lo mismo, habrá  $36'5 \text{ mg.}$  de  $HCl$ ; será en consecuencia un  $cm^3$  del líquido clorhídrico normal.

De lo dicho se deduce que si se representa por  $V$  el

volúmen en  $\text{cm}^3$  de la disolución de  $\text{HCl}$  que se vá á titrar, y se le aumenta  $\text{H}^2\text{O}$  destilada en proporciones de  $4 \text{ cm}^3$  de la primera por  $6 \text{ cm}^3$  de la segunda, se obtendrá así un volúmen  $V_1$  en  $\text{cm}^3$  de un líquido idéntico á aquél con el que se han llevado á cabo las operaciones que se acaban de indicar. Para trasformarlo en un licor titulado normal de  $\text{HCl}$ , hay que diluirlo en  $\text{H}^2\text{O}$  hasta obtener un volúmen total  $V_2$ , dado por la proporción:

$$V_1 : V_2 :: N_4 : 20. \quad \text{De donde, } V_2 = \frac{V_1 \times 20}{N_4}$$

Cada  $\text{cm}^3$  de este líquido contendrá en mg. el peso molecular del  $\text{HCl}$  y será por lo tanto el licor normal que se busca. Claro és que si en el licor de ensayo de que se partió, se varían las proporciones en que se reunieron la solución acuosa de  $\text{HCl}$  de que se disponía, y el  $\text{H}^2\text{O}$ , variarán también los valores de  $N_4$ ,  $V_1$  y  $V_2$ .

Ahora bien: como cuanto queda expresado está basado en un solo ensayo que no es rigurosamente exacto (en en razón á la pequeña cantidad de sustancia empleada) el resultado no es del todo satisfactorio y es preciso comprobar la composición del licor normal obtenido. Para ello se hace otro ensayo, determinando de nuevo, por el medio que acaba de expresarse, cuantos  $\text{cm}^3$  de la disolución ácida son necesarios para neutralizar tres ó cuatro gramos de  $\text{CO}_2\text{Ca}$ . Si por este experimento se vé que el líquido clorhídrico es fuerte, es decir, si satura más de  $50 \text{ mg.}$  de  $\text{CO}_2\text{Ca}$  por  $\text{cm}^3$  gastado, se dilúe en la cantidad de  $\text{H}^2\text{O}$  necesaria, que se deduce de la fórmula precedente. Sinó hubiese que agregar más que  $10$  ó  $15 \text{ cm}^3$  de  $\text{H}^2\text{O}$  á mil de la solución, se prescinde de este pequeño error, y se considera aquella como normal, pasando enseguida á preparar el líquido amoniacal semi-normal.

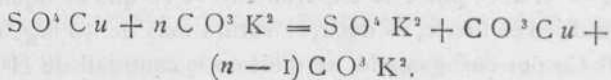
Este debe ser tal que dos  $\text{cm}^3$  de él, deben saturar uno

del licor clorhídrico normal: para obtenerlo se procede por tanteos colocando en un matráz un  $\text{cm}^3$  del último y agregándole dos  $\text{cm}^3$  del primero y se aumenta  $\text{H}^2\text{O}$  al amoniacal hasta que la neutralización sea exacta y completa.

Los dos licores titulados deben conservarse en frascos de vidrio cerrados herméticamente, colocados en un lugar frío y oscuro: poniéndose en cada frasco una etiqueta que indique el título y la fecha del titrado.

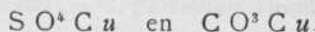
En algunas ocasiones hay necesidad de líquidos titulados más débiles que los que acabamos de indicar, ó sea de la disolución clorhídrica semi-normal y de la amoniacal cuarto de normal que se preparan análogamente á lo que queda dicho.

53. El  $\text{CO}^3\text{K}^2$  en disolución normal, es un tercer licor de ensayo, que se emplea, aunque no tan frecuentemente como los dos anteriores. Este líquido sirve para la dosificación de algunas sales que puestas en solución acuosa y tratadas por aquél carbonato, efectúan la doble descomposición, dando lugar á carbonatos ú óxidos insolubles; la reacción se favorece ordinariamente elevando la temperatura á la de ebullición. Por ejemplo: si se tiene una disolución en  $\text{H}^2\text{O}$  de  $\text{SO}^4\text{Cu}$ , se toma un peso  $P$  de ella y se trata por un número  $N$  de  $\text{cm}^3$  del licor normal de  $\text{CO}^3\text{K}^2$ , en exceso. La reacción será:



Filtrando, pasarán á través del papel, el sulfato y el carbonato potásicos: dosificando este último por medio de la disolución normal de  $\text{HCl}$  según se explica en el párrafo 55 se determinará el número  $N'$  de  $\text{cm}^3$  de  $\text{CO}^3\text{K}^2$  que, no entraron en la reacción que expresa la fórmula anterior

y restándoles de los  $N$  que se vertieron al principio, la diferencia  $N - N'$  será el número de  $\text{cm}^3$  que fueron necesarios para trasformar la cantidad total de



Queda solo multiplicar el peso molecular del  $\text{S O}^4 \text{ C u}$  por  $N - N'$  para deducir el peso en mg. de esta sal, existente en la solución analizada.

De una manera semejante podrían dosificarse por medio del  $\text{C O}^3 \text{ K}^2$ , soluciones dadas de



Para obtener la solución normal de  $\text{C O}^3 \text{ K}^2$  se disuelven 138 gramos de este cuerpo—obtenido por calcinación del  $\text{C}^4 \text{ H}^5 \text{ O}^6 \text{ K}$ — en un litro de agua. El licor así preparado tiene ordinariamente el titro deseado, pero es conveniente comprobarlo. Para ello se tratan  $20 \text{ cm}^3$  de él por  $50 \text{ cm}^3$  del licor clorhídrico normal y como este último está en exceso, se termina su neutralización por medio del líquido amoniacal semi-normal. Si la disolución carbonato-potásica es normal,  $20 \text{ cm}^3$  de ella deberán ser saturados por  $40 \text{ cm}^3$  de la clorhídrica, y los  $10 \text{ cm}^3$  que sobran de ésta, por  $20 \text{ cm}^3$  de la amoniacal semi-normal. De no lograrse este resultado, se procederá por tanteos hasta conseguirlo.

No es conveniente reemplazar el  $\text{C O}^3 \text{ K}^2$  por el  $\text{C O}^3 \text{ N a}^2$ , porque este es menos soluble y por lo tanto más difícil de eliminar de los precipitados, por lavados sucesivos: además el  $\text{K}^2$  es más enérgico en sus afinidades que al  $\text{N a}^2$  y en consecuencia descompone mayor número de sales, que éste último.

54. Respecto á las sustancias colorantes que se emplean como indicadores para conocer el final de la reacción, pueden ser varias, pero la más comunmente empleada es

la tintura de tornasol; no obstante cuando aquellas materias deban ser muy puras, puede usarse la tintura alcohólica de cochinilla, ó el papel de curcuma (azafrán de Indias en extracto alcohólico.)

Para reconocer el momento preciso en que se produce el cambio de color en el líquido que se ensaya, hay que tomar ciertas precauciones. Con la tintura de tornasol deben seguirse las reglas siguientes: se coloreará la disolución ensayada con la cantidad precisa de tornasol, para que aquella tome el color rojooscuro si es ácida y azulpersistente si es básica. Si el fin del análisis debe ser reconocido por el hecho de que el color rojo cambie súbitamente en azul, es preciso evitar que la disolución que se ensaya contenga  $\text{CO}_2$ ; lo que se logra haciéndola hervir tres ó cuatro minutos y agitándola con una varilla de vidrio.

Quando se emplée el amoníaco semi-normal, es necesario efectuar el titrado en frío. En efecto; las disoluciones hirvientes amoniacales, particularmente las de  $\text{SO}^4 (\text{A} \text{ } \xi \text{ H}^4)^2$  enrojecen debilmente la tintura; mientras que en frío bastan dos gotas del licor titrado semi-normal para trasformar en color azul, el violáceo-rojo que se presenta cuando se disuelven diez gramos de  $\text{SO}^4 (\text{A} \text{ } \xi \text{ H}^4)^2$  en medio litro de  $\text{H}^2 \text{O}$  coloreada de tornasol.

Si se emplea la cochinilla, preparada por disolución de esta sustancia en alcohol diluido, es conveniente que éste haya sido hervido con anterioridad, pues de lo contrario el  $\text{CO}_2$  que contuviese y que en caliente pudiera ser puesto en libertad, ejercería su acción sobre el cambio de color.

Empero el  $\text{CO}_2$  ejerce menos influencia sobre esta tintura que sobre la de tornasol, por lo que se emplea para los titulados de los carbonatos alcalinos, particularmente efectuando estos en caliente.



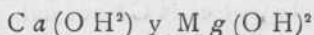
Para la dosificación de bases libres, es preferible el tornasol, así como para la de sales férricas y aluminicas.

Además de estas materias coloreantes, se puede emplear el papel de curcuma, particularmente si las soluciones son coloreadas. Para obtenerlo, se moja papel de filtro en un extracto alcohólico de aquella sustancia, se deseca y se guarda en la obscuridad. Una gota de un líquido alcalino vertida sobre este papel, cambia el color azul en pardo-rojizo.

55. *Aplicaciones de la alcalimetría y acidimetría  $\alpha$ .*— Las disoluciones de hidratos alcalinos y alcalino-terrosos, pueden ser tituladas directamente por la solución clorhídrica normal, después de agregarles tintura de tornasol.

Particularmente el procedimiento es aplicable á los  $A \zeta H^+$ ,  $O H$ ,  $B a (O H)^2$ ,  $S r (O H)^2$ ,  $K O H$  y  $N a O H$ .

Respecto á los

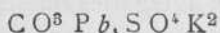


poco solubles, es más conveniente operar de un modo análogo al usado para los carbonatos alcalinos neutros.

Estos tienen la particularidad de dar reacción alcalina con el tornasol, pero deja esta de presentarse en cuanto se trasforman en carbonatos ácidos, ó cuando existe  $C O^2$  en libertad formado por la adición del licor titrado. Por estas causas hay que efectuar el titrado de las disoluciones carbonato-alcalinas á la temperatura de ebullición (puesto que á cien grados los bicarbonatos alcalinos se trasforman en carbonatos neutros, y el  $C O^2$  que haya disuelto en el  $H^2 O$ , se desprende). Más fácil y más exacto es sobresaturar la solución con un volumen medido  $N$  del ácido titrado, hacer hervir la mezcla para expulsar el  $C O^2$ , dejarla enfriar y tratarla después por el  $A \zeta H^+$ ,  $H O$ , semi-normal, hasta que cambie el color rojo-oscuro por el violáceo-azul. Dividiendo por dos el número de  $cm^3$ , del licor

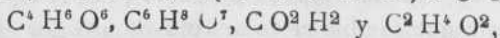
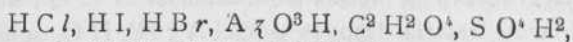
amoniaco gastados, se obtiene el de  $\text{cm}^3$ . de  $\text{HCl}$  normal que hay que restar del  $\text{N}$  antes empleado, para que la diferencia  $\text{N}_1$ , represente los que fueron necesarios para neutralizar el carbonato que se analiza. Análogamente se procede en el ensayo de los carbonatos alcalino-terrosos y terrosos.

Las sales de  $\text{Pb}$  pueden ser dosificadas de una manera indirecta y análoga á la empleada para los carbonatos alcalinos. Para ello sus disoluciones acuosas se tratan por  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , á fin de formar  $\text{SO}^4\text{Pb}$  muy poco soluble. Se toma este precipitado y se le hace hervir con un número dado de  $\text{cm}^3$  de la solución normal de  $\text{CO}^3\text{K}^2$  en exceso, así se formarán:



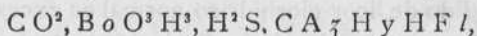
y quedará un exceso de  $\text{CO}^3\text{K}^2$ . Separando estos cuerpos por filtración, pasarán á través del filtro los dos últimos; y tratando esta mezcla por el  $\text{HCl}$  normal, se deducirá el número de  $\text{cm}^3$  de  $\text{CO}^3\text{K}^2$  que no entraron en reacción y por diferencia con los primitivamente empleados, se obtendrán los que saturan el  $\text{CO}^3\text{Pb}$ , ó sea el peso en  $\text{mg}$ . de este. Fácil sería determinar el  $\text{Pb}$ , que hay en el peso conocido de  $\text{SO}^4\text{Pb}$ , por medio de una sencilla proporción.

$\beta$ . No todos los ácidos libres solubles se pueden dosificar por saturación directa, como ocurre con las bases solubles en libertad, puesto que el procedimiento acidimétrico no es aplicable más que á algunos ácidos enérgicos que cumplen ciertas condiciones que luego se detallan. Se pueden titrar directamente por medio del  $\text{AzH}^+$ ,  $\text{HO}$  seminormal, los



cuando están en estado de libertad; pero no se puede ob-

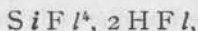
tener análogo resultado con los compuestos oxigenados del  $P^4$ ,  $As^4$  y  $S^2$  (excepción hecha del  $SO^4H^2$ ). Además los



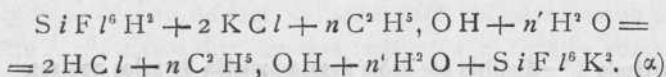
no pueden ser dosificados por los licores titrados amoniacal, potásico ó sódico, porque las sales provenientes de su mútua acción, no resultan neutras con relación á la tinctura de tornasol.

En conclusión, se podrán titrar directamente por medio de un licor alcalino, aquellos ácidos libres que formen con los álcalis, sales sin acción sobre el tornasol y que además sean solubles é incoloras.

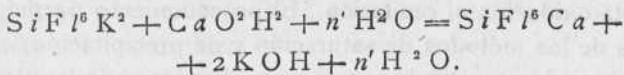
Sin embargo, algunos ácidos pueden ser dosificados de una manera indirecta por medio de la alcalimetría. Así el



puede ser titrado por medio del  $K C l$  en disolución alcohólica diluída; la reacción puede expresarse por medio de la igualdad siguiente:



El silicio-fluoruro de potasio que se obtendrá precipitado, se tratará por el  $Ca O^2 H^2$  en solución acuosa, y se verificará:

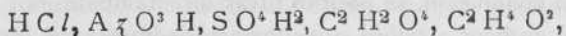


Se filtra y se determina por medio de un licor ácido normal, el peso de  $K^2$  que existe en el segundo miembro de esta última ecuación, que será el mismo que hay en el  $S i F l^6 K^2$  de la  $(\alpha)$  y de éste se pasará fácilmente al del  $S i F l^6 H^3$ .

Para dosificar el  $CO^2$  y el  $B o O^3 H^3$  se puede—después

de haberlos transformado en sales alcalinas ó alcalino-terrosas, puras y anhidras —disolver al compuesto en un volumen medido de licor clorhídrico normal en exceso, y determinar éste, por medio de la disolución amoniacal semi-normal. Del peso del borato ó carbonato que se analiza, se resta el que corresponde al óxido del metal alcalino y la diferencia será el peso del radical ácido.

Finalmente el titrado de los



en estado de libertad, se efectúa por medio del líquido  $\text{A} \zeta \text{H}^4, \text{OH}$  semi-normal, exactamente lo mismo que se hizo al tratar de la disolución clorhídrica normal: en consecuencia solo repetiremos que cada  $\text{cm}^3$  de la solución alcalina gastado en neutralizar el ácido, representa un peso de éste en mg. igual á la mitad del molecular que exprese su fórmula química.

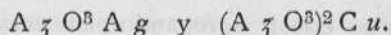
### Artículo 3.º—Análisis por doble descomposición de sales neutras.

---

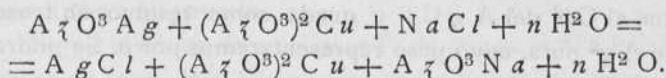
56. En este método el cuerpo que se ensaya hace la doble descomposición con el reactivo apropiado, sin que exista oxidación ni reducción. El procedimiento participa pues de los métodos de saturación y de precipitación.

Se emplea particularmente para el exámen de las aleaciones de  $\text{A} g^2$  y para el ensayo de los cloruros á continuación indicamos el modo de proceder en cada caso.

*α. Dosificación de las aleaciones de  $\text{A} g^2$ .*—Está fundada en la insolubilidad del  $\text{AgCl}$  en el  $\text{H}^2 \text{O}$ . Si tenemos por ejemplo, una aleación de  $\text{A} g^2$  y  $\text{Cu}$ , y se trata por el  $\text{A} \zeta \text{O}^3 \text{H}$ , se formarán:



Si se hace obrar sobre esta mezcla el *N a C l*, se verificará:



El *A g C l* obtenido es un precipitado blanco en forma de arenas ó grumos, que se traba en masa por la agitación. El fin del titrado se reconoce porque una última gota de la solución de *N a C l*, no produce enturbiamiento en el líquido transparente que cubre el *A g C l*.

Para precipitar una cantidad de  $A g^2$  igual á su peso atómico, ó sean 108 gr., se precisan 58'5 gr. de *N a C l*, por lo tanto, para precipitar un gr. de  $A g^2$ , se necesitarán

$$\frac{58'5}{108} = 0'542 \text{ gr. de } N a C l.$$

Hay, por lo tanto, que preparar dos licores titulados de *N a C l*, que contengan, el primero 5'42 mg. de esta sal en cada  $cm^3$  (y que saturará en consecuencia 10 mg. de  $A g^2$ ) y otro décimo de éste, del que cada  $cm^3$  saturará un mg. de  $A g^2$ . Estos dos líquidos son para el titrado directo, pero si se quiere dosificar por diferencia, hay que verter la solución de *N a C l* en exceso y determinar éste: para ello se prepara un tercer licor de  $A \zeta O^3 A g$  tal que en un litro de  $H^2 O$ , haya un gr. de  $A g^2$ ; á este fin se disuelve un gr. de  $A g^2$  pura en  $A \zeta O^3 H$  y se dilúe en  $H^2 O$  destilada hasta obtener un litro.

Para proceder al ensayo es conveniente tomar un peso de la aleación en el que haya aproximadamente un gramo de  $A g^2$ . Para ello hay que hacer un ensayo preliminar por vía seca, que se lleva á cabo tomando un peso *P* de la aleación, tratándolo por el  $A \zeta O^3 H$  y precipitando el  $A \zeta O^3 A g$  formado, por medio del *N a C l*. El *A g C l* obtenido por filtración, después de lavado y desecado, se calcina

al blanco en un crisol, agregando para mayor facilidad  $\text{CO}^2$ ,  $\text{K}^2$  y  $\text{NaCl}$ : estos compuestos se volatilizan á la par que el  $\text{Cl}^2$  del  $\text{AgCl}$  y queda como residuo un trozo de  $\text{Ag}^2$  pura, cuyo peso representaremos por  $p$ . Se podrá establecer:

$$p : P : 1 : x. \quad x = \frac{P}{p} = P_1.$$

Si se toma un peso  $P_1$  de la aleación, en él habrá aproximadamente un gramo de  $\text{Ag}^2$ .

Conocido ya el peso  $P_1$ , se introduce en un frasco de un cuarto de litro de capacidad, se le agregan de 5 á 6  $\text{cm}^3$  de  $\text{AzO}^2\text{H}$ , y se eleva la temperatura en el baño-maría para favorecer la reacción. Luego se inyecta aire para expulsar los vapores nitrosos y por medio de una pipeta se agregan 100  $\text{cm}^3$  del primer licor titrado de  $\text{NaCl}$  de que hemos hecho mención; como cada  $\text{cm}^3$  de él debe neutralizar 10 mg. de  $\text{Ag}^2$ , los 100  $\text{cm}^3$  veridos saturarán 1000 mg. ó sea un gr. de  $\text{Ag}^2$ .

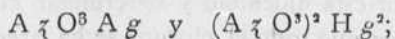
Se tapa el frasco y se agita fuertemente para lograr que se reuna ó forme masa el  $\text{AgCl}$  formado; como la separación de éste del líquido es completa, la disolución se volverá inmediatamente límpida. Ahora bien; en el peso  $P_1$  de la aleación de que hemos partido, no habrá exactamente un gramo de  $\text{Ag}^2$ , y tendremos que terminar la neutralización: para ello se agrega un  $\text{cm}^3$  del segundo licor de  $\text{NaCl}$  que corresponde á un mg. de  $\text{Ag}^2$ . si se produce enturbiamiento, se agita el conjunto hasta que cese y se agrega otro segundo  $\text{cm}^3$ , y así se continúa hasta que la adición de un último  $\text{cm}^3$  no origine la menor nube. Si suponemos que al echar el  $n$   $\text{cm}^3$  cesa de presentarse ésta, se admite que el anterior ó sea el  $n - 1$  no utilizó más que su mitad, de modo que el número de mg. de

$A g^2$  que había en la aleación será  $(n - 2) + \frac{1}{2}$ ; esto aparte del gramo que se neutralizó por medio de los primeros  $100 \text{ cm}^3$  gastados.

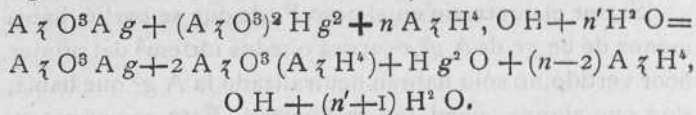
Si por el contrario en el peso  $P_1$  de que se partió, había menos de un gr. de  $A g^2$ , ocurrirá que los  $100 \text{ cm}^3$  del primer licor vertido, no sólo habrán neutralizado la  $A g^2$  que había, sino que algunos quedarán en libertad. Esto se conoce en que al adicionar el primer  $\text{cm}^3$  de la solución de  $N a C l$  décima de la primera, no se presenta señal de empañamiento. En este caso hay que proceder á la inversa de como se acaba de explicar, ó sea dosificar por diferencia: para lo que podría verse centímetro á centímetro el tercer líquido de  $A \zeta O^3 A g$  antes indicado, pero las soluciones en que existen en exceso los cloruros alcalinos no se aclaran bien; en consecuencia es preferible echar de una vez exceso del licor titrado de  $A \zeta O^3 A g$ , y unir después con precaución los  $\text{cm}^3$  necesarios de la solución de  $N a C l$  hasta que cese la precipitación. Claro es que ahora del gramo de  $A g^2$  que representaban los  $100 \text{ cm}^3$  primitivamente gastados, habrá que restar los mg. de aquel metal, que arroja esta nueva dosificación.

Todo lo que dejamos expresado sobre la manera de dosificar la  $A g^2$  en aleación con el  $C u$ , es extensivo al caso en que el  $C u$  está sustituido por otro metal cualquiera, excepción hecha del  $H g$ . De ser así hay que variar algo el procedimiento, puesto que el  $H g^2 C l^2$  que se formaría, sería tan insoluble como el  $A g C l$ . Se reconoce la presencia del  $H g^2 C l^2$  en el  $A g C l$ , en que al estar mezclados no se ennegrecen por la acción de luz.

Para dosificar la amalgama de  $A g^2$ , se trata por el  $A \zeta O^3 H$ , formándose



se agregan luego 25 cm<sup>3</sup> de A  $\zeta$  H<sup>4</sup>, O H, el cual al obrar sobre la mezcla de los nitratos dá lugar á la reacción siguiente:



Esto es debido á que el A  $\zeta$  O<sup>3</sup> A g es soluble en el A  $\zeta$  H<sup>4</sup>, O H, mientras que el (A  $\zeta$  O<sup>3</sup>)<sup>2</sup> H g<sup>2</sup> no lo es: en consecuencia conforme con la primera de las leyes de Berthollet, hará la doble descomposición con el A  $\zeta$  H<sup>4</sup>, O H. Debiera formarse hidrato de mercurio, pero como este no es estable, se produce el H g<sup>2</sup> O que se descompone á su vez en H g y H g<sup>2</sup> O: y bastará filtrar para que se pueda operar con el líquido obtenido, de una manera idéntica al caso anteriormente examinado.

$\beta$  *Dosificación de los X C l.*—Este análisis inverso de el de las aleaciones de A g<sup>2</sup>, está fundado en el mismo principio que el de éstas, es decir, en la insolubilidad en el H<sup>2</sup> O, del A g C l.

Los licores titulados empleados son: uno de A  $\zeta$  O<sup>3</sup> A g, tal que en un litro haya un gramo de A g<sup>2</sup> (para el titrado directo) y otro del X C l que en un litro tenga la relación que exista entre su peso molecular y 108. Preparados estos líquidos de ensayo, cada cm<sup>3</sup> del último, precipitará exactamente un cm<sup>3</sup> de la solución de A  $\zeta$  O<sup>3</sup> A g.

Para examinar el cloruro cuya solución se posea, se vierte poco á poco en ella la disolución argéntica; pero ocurre que al final de la operación el precipitado formado por los últimos vestigios del X C l aparece bajo la forma de una nube blanca que se reúne ó junta difícilmente.

Para eludir esta dificultad y determinar con exactitud el momento en que todo el cloruro se ha precipitado, se



puede agregar otra sal que no precipite con el  $A \zeta O^3 A g$  hasta el momento en que no haya  $XCl$  sobre que obrar, y elegir este nuevo cuerpo, de modo que dé un precipitado de color característico. Tales pueden ser el  $PO^4 N a^3$ , el  $AsO^4 N a^3$  ó el  $Cr^2 O^7 K^2$ , que forman el primero  $PO^4 A g^3$  cuyo color es amarillo de limón, el segundo  $AsO^4 A g^3$  pardo, y el último  $Cr^2 O^7 A g^2$  rojo débil. Pero sin necesidad de emplear sales auxiliares, puede efectuarse el titrado con exactitud, haciéndolo por diferencia.

## Capítulo 5.º

### Análisis por oxidación, reducción y precipitación.

#### Artículo 1.º—Oxidimetría y Yodometría.

58. *Generalidades.*—En estos métodos el cuerpo que se quiere dosificar se oxida ó se reduce por medio de un licor de ensayo: del volúmen de este que ha sido preciso gastar para obtener aquél resultado, se deduce el peso de la sustancia analizada. Para que estos procedimientos den buenos resultados, se necesita que en la solución sobre que se opera, no existan sustancias análogas á la que se ensaya; pues de ser así, los licores titulados ejercerán también su acción oxidante ó reductora sobre ellas.

Como licores oxidantes se emplean disoluciones acuosas de  $MnO^4K$  (camaleón) de  $Cr^2O^7K^2$  y de  $I^2$  (solución de yodo); y como agentes reductores, soluciones en

$H^2O$ , de  $S^2O^3Na^2$ ,  $C^2H^2O^4$ ,  $2H^2O$  y la de  $I^2$  de que se acaba de hablar, puesto que esta —según veremos más adelante— tiene la propiedad de ejercer acción oxidante en unos casos, y reductora en otros.

De lo expuesto se desprende que los análisis por oxidación comprenden los procedimientos oxidimétricos fundados en la cantidad de  $O^2$  que cede el  $MnO^4K$  ó el  $Cr^2O^7K^2$  á la materia que se analiza, y los yodimétricos que tienen por base la cantidad de  $I^2$  que se combina con

alguno de los elementos de la sustancia ensayada, ó que ésta deja en libertad. Los análisis por reducción comprenden aquellos modos yodométricos de operar, en que se emplean el

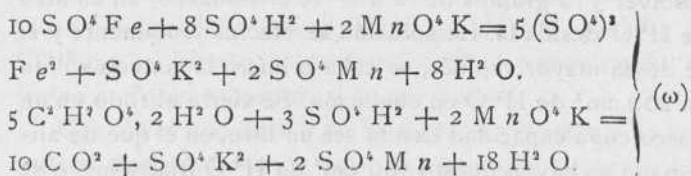


obrando sobre la solución de yodo, y en los que se llega al resultado apetecido, dosificando el  $\text{I}^2$  en estado de libertad.

58. *Oxidimetría.—Titrado por el camaleón.*—Desde que el  $\text{MnO}^4 \text{K}$  se fabrica en grande escala, se puede obtener fácilmente en el comercio, puro y cristalizado, y en consecuencia, es fácil preparar una disolución titulada de esta sustancia, que se conserve sin alteración durante algún tiempo.

La principal aplicación de este licor titrado se funda en la acción que ejerce sobre las sales ferrosas y sobre el  $\text{C}^2 \text{H}^2 \text{O}^4, 2 \text{H}^2 \text{O}$ : así es que la mayor parte de los métodos oxidimétricos fundados en su uso, se reducen á la dosificación de estos cuerpos ó de los derivados del último.

Estas acciones van expresadas en las fórmulas siguientes:



Se elige el  $\text{S O}^4 \text{F e}$  para el ejemplo, porque cualquiera que sea la sal ferrosa de que disponga, siempre podrá trasformarse en aquella.

Por estas ecuaciones se vé que diez moléculas de una sal ferrosa y cinco de  $\text{C}^2 \text{H}^2 \text{O}^4, 2 \text{H}^2 \text{O}$ , requieren la misma cantidad de  $\text{Mn O}^4 \text{K}$  para trasformarse en sal férrica y  $\text{C O}^2$  respectivamente; ó reduciendo la relación á su

expresión más simple, dos moléculas de la sal ferrosa y una de ácido oxálico cristalizado, necesitan la misma dosis de camaleón para sufrir las modificaciones indicadas. Y como por otro lado en dos moléculas de una sal ferrosa entran dos átomos de *F e* cuyo peso es 112 y el peso de una molécula de  $C^2 H^2 O^4$ ,  $2 H^2 O$  es 126, se vé que, bajo este punto de vista, juegan idéntico papel 112 parte en peso de *F e* y 126 de  $C^2 H^2 O^4$ ,  $2 H^2 O$ . Finalmente si se dividen por dos ambas cifras, se deduce que 56 partes en peso de *F e*, equivalen á 63 de  $C^2 H^2 O^4$ ,  $2 H^2 O$ .

Pero 56 es el peso atómico del *F e*, es decir la cantidad de esta sustancia que entra en la molécula de una sal ferrosa; luego el peso de *F e* que hay en las diez moléculas de la ecuación (a) será 560, y como son peroxidadas por dos de  $M n O^4 K$ , ó sea por un peso de esta sal expresado por el número 316, resulta que si se prepara un licor titrado de camaleón que contenga 3'16 gramos en un litro de  $H^2 O$ , cada  $cm^3$  de esta disolución, corresponderá á 5'6 *mg* de *F e* ó á 6,3 *mg* de  $C^2 H^2 O^4$ ,  $2 H^2 O$ .

Para obtener aquél líquido practicamente, se pueden disolver 3'16 gramos de  $M n O^4 K$  cristalizado, en un litro de  $H^2 O$  destilada. La solución se efectúa lentamente y si se desea mayor rapidéz, se echa primero la materia sólida en 200  $cm^3$  de  $H^2 O$  en ebullición. Se vierte el todo en un frasco cuya capacidad exacta sea un litro, en el que de antemano se hayan puesto 500  $cm^3$  de  $H^2 O$  fría, y luego se acaba de llenar hasta el trazo. El licor obtenido que tiene color violeta intenso, se guarda en un matraz herméticamente cerrado, y en la obscuridad para evitar su descomposición; pero aún así, al cabo de algún tiempo se altera.

a. *Preparación y titrado de la solución de camaleón por el F e metálico.*—Ordinariamente no se obtiene como se acaba de indicar, sinó como se expresa á continuación.

Se disuelven 5 gramos de  $MnO^4K$  puro y cristalizado en  $H^2O$ ; se dilúe hasta tener un litro y se procede á fijar el titro; de tiempo en tiempo es preciso comprobar análogamente las soluciones de camaleón que se conserven en los laboratorios.

Para determinar la riqueza del líquido permangánico, se toma un hilo delgado de  $Fe$  muy dulce, se limpia bien frotándolo con un papel de lija, se pesa un gramo y se introduce en un frasco  $a$  de  $250\text{ cm}^3$  de cabida, que contenga  $100\text{ cm}^3$  de  $SO^4H^2$  puro y diluido; se agrega un gramo de  $CO^3NaH$  á fin de que el  $CO^2$  que se desprenda, expulse el aire que haya en el frasco; se cierra éste con un tapón de caoutchout provisto en su centro de un tubo de vidrio recurvado en ángulo recto. Este tubo (fig. 76) está en comunicación—por medio de un caoutchout y una pinza  $b$ —con otro de vidrio recurvado, cuyo brazo vertical llega hasta el fondo de un matríz pequeño  $c$  en el que se echan  $30\text{ cm}^3$  de  $H^2O$  destilada y hervida. Á fin de favorecer la disolución se calienta por medio de una lámpara el recipiente  $a$ , primero moderadamente y luego hasta una ligera ebullición; durante este tiempo se tiene abierta la pinza  $b$  del tubo de desprendimiento, así es que el  $H^2$  y el  $CO^2$  que se forman, atraviesan el  $H^2O$  que existe en el frasco  $c$ , y pasan después á la atmósfera.

Cuando el hilo de  $Fe$  se ha disuelto del todo y ha cesado el desprendimiento gaseoso, se apaga la lámpara y se cierra la pinza  $b$ ; se deja enfriar un poco la disolución, se abre de nuevo la pinza y el  $H^2O$  del pequeño matríz  $c$ , pasará al otro. Á medida que esto se efectúa, se van echando en aquél nuevas cantidades de  $H^2O$  destilada y hervida á fin de impedir que entre aire en el recipiente  $a$ . En el momento en que éste se llene, se cambia el tapón agujereado por otro macizo, se deja enfriar la solución hasta la

temperatura ordinaria, se llena exactamente hasta el trazo de  $H^2 O$ , se agita el conjunto y finalmente se deja en reposo, para que se depositen los elementos estraños que pueda haber.

La disolución ferrosa así obtenida tiene un color verde tan pálido que aparece límpida é incolora: se toman de ella con una pipeta  $50\text{ cm}^3$  (que contendrán la quinta parte del peso total de *F e* empleado) se echan en un recipiente, se dilúen en  $H^2 O$  hasta obtener  $200\text{ cm}^3$  y se vá vertiendo gota á gota la solución de  $M n O^4 K$  cuyo título se quiere conocer, sin dejar de remover el todo con una varilla de vidrio. Las primeras gotas pierden inmediatamente su color rojo púrpura, después más lentamente hasta que al fin todo el líquido (antes incoloro y luego amarillento) toma un color rosa pálido persistente, apesar de la agitación. Entonces se cierra la bureta y se lee el número  $N$  de  $\text{cm}^3$  gastados.

Si durante la experiencia la solución ferrosa toma un color pardo y se enturbia (lo cual es debido á que no hay en ella  $S O^4 H^2$  libre, y por lo tanto, se precipita algo de  $M n O$  y de  $F e^2 O^3$ ) debe agregársele una corta cantidad de  $S O^4 H^2$  diluido con lo que la coloración oscura y el precipitado desaparecerán. Pero aquellos fenómenos también pueden ser debidos á que se agregue con demasiada rapidez el  $M n O^4 K$ , ó á que no se remueva bien el conjunto.

Sucede también que al cabo de algún tiempo el líquido que ha tomado el color rosa por la adición de las últimas gotas lo pierde; pero esto natural, pues el  $M n O^4 K$  en libertad, no puede conservarse sin alteración en presencia del  $S O^4 H^2$  por tiempo indefinido.

El hilo de hierro dulce empleado, no es químicamente puro, pues siempre contiene sustancias extrañas, particu-

larmente C, S i y otros metalóides: se admite ordinariamente que estas impurezas forman el 4 por 1000 del peso total del F e dulce, y en consecuencia si se partió de un gramo, cuatro mg. corresponderán á los cuerpos que acompañan al F e y 996 mg. á este metal. Como se deja dicho que en los 50 cm<sup>3</sup> del licor ferroso, existe la quinta parte del F e total disuelto ó sean 996 : 5 mg. y como para peroxidarlos se necesitan N cm<sup>3</sup> del líquido permanganopotásico, se podrá establecer:

$$N : \frac{996}{5} :: 1 : x.$$

El valor de  $x$  deducido de esta proporción, será el número de mg. de F e puro que en estado de protóxido se trasforman en peróxido por cada cm<sup>3</sup> del licor permangánico gastado.

Como un solo ensayo no basta para tener completa seguridad sobre la exactitud del titro, se hará uno nuevo con otros 50 cm<sup>3</sup> de la solución sulfato ferrosa. Si éste dá el mismo número N de cm<sup>3</sup> de camaleón que antes, ó si la diferencia no es superior á una décima de cm<sup>3</sup>, se admite el titro como bueno; de lo contrario se hace una tercera experiencia y se toma el promedio de los resultados obtenidos.

β *Determinación del titro de la solución de camaleón por medio del S O<sup>4</sup> F e, S O<sup>4</sup> (A z H<sup>3</sup>)<sup>2</sup>, 6 H<sup>2</sup> O.*—El titrado de la solución de M n O<sup>4</sup> K, por medio de la sal ferrosa que se acaba de indicar, tiene el inconveniente de que hay que emplear esta última inmediatamente después de obtenida, pues de lo contrario existe el temor de que parte del S O<sup>4</sup> F e, se transforme en (S O<sup>4</sup>)<sup>2</sup> F e<sup>2</sup>: si se quiere emplear un compuesto ferroso inalterable, aunque no se use en algún tiempo, debe preferirse el sulfato doble de hierro y amonio.

Para operar con él se pesa exactamente 1'5 gr. de esta sal cristalizada, se disuelve en unos 200 cm<sup>3</sup> de H<sup>2</sup> O y se agregan 20 cm<sup>3</sup> de S O<sup>4</sup> H<sup>2</sup> diluido. Esta solución se trata por la de M n O<sup>4</sup> K que se desea titrar, exactamente lo mismo que se acaba de decir para la de S O<sup>4</sup> F e.

Teniendo en cuenta que el peso molecular del sulfato doble cristalizado es 392, y que en él hay 56 de F e, la cantidad de este que existe en el 1'5 gr. de la sal, será dado por la proporción:

$$392 : 56 :: 1,5 : x_1.$$

Y de aquí:

$$x_1 = \frac{56 \times 1,5}{392} = \frac{7 \times 1,5}{49} = 0,214 \text{ gr.}$$

Por consiguiente, si es N el número de cm<sup>3</sup> del licor permangánico gastados en sobreoxidar el 1'5 gr. de la sal ferrosa amoniacal, el titro de aquél se obtendrá de la proporción:

$$N : 0,214 :: 1 : x_2.$$

El valor de  $x_2$  será el peso de F e que es peroxidado, por cada cm<sup>3</sup> del camaleón ensayado.

γ *Determinación del titro de la solución de camaleón por medio del C<sup>2</sup> H<sup>2</sup> O<sup>4</sup>, 2 H<sup>2</sup>, O.*—Este procedimiento está fundado en las reacciones indicadas en las ecuaciones (ω) de que se ha hecho mérito anteriormente. Por ellas se vió que se necesita la misma cantidad de M n O<sup>4</sup> K para sobreoxidar 5'6 mg de F e, que para trasformar 6'3 mg. de C<sup>2</sup> H<sup>2</sup> O<sup>4</sup>, 2 H<sup>2</sup> O en C O<sup>2</sup>, y por consiguiente que 8 unidades ponderales de F e hacen el mismo efecto que 9 del ácido mencionado.

La operación se lleva á cabo del modo siguiente: Se pesa exactamente un gramo de C<sup>2</sup> H<sup>2</sup> O<sup>4</sup>, H<sup>2</sup> O, cristalizado y puro y se disuelve en 250 cm<sup>3</sup> de H<sup>2</sup> O destilada. De esta solución se toman 50 cm<sup>3</sup> se echan en un vaso de



precipitar, se les dilúe en 100 cm<sup>3</sup> de H<sup>2</sup> O, se adicionan 8 cm<sup>3</sup> de S O<sup>4</sup> H<sup>2</sup> puro y se eleva la temperatura hasta 60°.

Se vierte gota á gota el líquido permangánico que se vá á titrar; las primeras conservan su color rojo durante algunos segundos, pero á medida que el experimento avanza, lo pierden más rápidamente, hasta que la última gota dá el color rosa persistente, á la solución hasta entónces incolora. Para saber el peso de F e que corresponde al número N de cm<sup>3</sup> de camaleón empleados, basta establecer las dos proporciones que siguen:

$$N : 0,200 :: 1 : x. \quad x = \frac{0,200}{N} \text{ mg.} = P_1 \text{ mg.}$$

$$y \quad 9 : 8 :: P_1 : x_1 \quad x_1 = P_1 \frac{8}{9} \text{ mg.}$$

δ. *Marcha de la operación.*—Fácil es de comprender después de lo que queda expresado. Se toma un peso P de la sustancia ó del mineral que contiene el F e, se disuelve —fuera del contacto del aire y elevando la temperatura— en H<sup>2</sup> O si es soluble en este líquido, y sinó en S O<sup>4</sup> H<sup>2</sup> poco concentrado: se deja enfriar en una corriente de C O<sup>2</sup>, se dilúe convenientemente en H<sup>2</sup> O y se unen 20 cm<sup>3</sup> de S O<sup>4</sup> H<sup>2</sup> si anteriormente no había sido preciso su empleo. Enseguida se vierte gota á gota la solución titulada de M n O<sup>4</sup> K hasta obtener el color rosa pálido persistente. Se lee en la bureta el número N de cm<sup>3</sup> gastados, y conocido como es de antemano el titro de aquél licor, fácil es determinar el peso de F e que existe en el P de la sustancia.

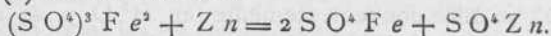
En efecto; si un cm<sup>3</sup> del líquido titrado sobreoxida un peso p de F e, los N peroxidarán P<sub>1</sub> obtenido por la siguiente proporción:

$$1 : p :: N : P_1 \quad P_1 = p \times N.$$

Finalmente para conocer la composición centesimal, se establecerá  $P : P_1 :: 100 . \zeta$ .

$\Sigma$ . *Dosificación del Fe, cuando éste se halla formando parte de sales al mínimum y al máximun.*—Lo que se acaba de exponer es en el supuesto de que el Fe, se halla todo en estado de sal ferrosa; pero si una parte existe en esta forma y otra en la de sal férrica, hay que transformar ésta en aquella, para lo cual se procede como se expresa á continuación.

Una vez disuelta la materia como se indica en el párrafo ( $\delta$ ) se vierte en un matraz de vidrio y se introduce en él un trozo de Zn puro. Se favorece la reacción agregando al Zn una pequeña lámina de Pt, ó mejor suspendiendo en el líquido el trozo de Zn rodeado de una malla de hilo de Pt. La elevación de temperatura facilita la reacción, y permite observar claramente la decoloración de la solución, á medida que la sal férrica se reduce; para impedir que vuelva á formarse durante el enfriamiento, es conveniente operar fuera del contacto del aire, en un aparato análogo al que queda descripto en el párrafo ( $\alpha$ ). La reacción será:

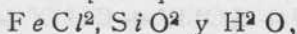


Cuando el trozo de Zn se ha disuelto y el color es verde tan palido que casi parezca incoloro, se ensaya una gota del líquido (colocada sobre una lámina de porcelana) con una gota de la solución acuosa de  $CA \zeta S K$ : si este reactivo dá una coloración roja, es prueba de que existe aún algo de sal férrica, pues se habrá formado  $(CA \zeta S)^6 F e^2$  y hay que agregar un nuevo trozo de Zn á fin de terminar la reducción: si por el contrario esta es completa se retira con precaución el trozo que queda y se lava; ó bien se decanta la solución, dejando en el fondo del recipiente la parte de Zn, que no se haya disuelto. La dosificación por

medio del  $MnO^4K$ , se efectúa ya exactamente lo mismo que en el caso del párrafo ( $\delta$ ).

De este modo se determina la cantidad total de  $Fe$  que hay en la mena ensayada, sin distinguir el que forma parte de las sales ferrosas, y el que se encuentra en las férricas; pero si se quiere hacer esta distinción se procede como sigue. Se toman dos muestras de igual peso del compuesto que se analiza; en una de ellas se dosifica el  $Fe$  que se encuentra en estado de sal al mínimum, por el procedimiento ( $\delta$ ): sea  $P$  su peso. En la otra muestra se reduce por medio del  $Zn$  la parte que haya de sal al máximun, y se determina la cantidad de  $Fe$  existente, por el método ( $\Sigma$ ): sea  $P_1$  su peso. La diferencia  $P_1 - P$  será el  $Fe$  que había en forma de sal férrica, y  $P$  la que existe en los compuestos ferrosos.

$\varphi$ . *Caso en el que el compuesto ferroso no sea soluble en el  $H^2O$ , ni en el  $SO^4H^2$ .*—Si la sustancia insoluble en estos líquidos, es soluble en el  $HCl$  (como ocurre con el  $SiO^3Fe$ ) que tratado por aquél hidrácido dá



es preciso proceder de la manera siguiente. Se reduce la muestra á polvo fino y se trata por el  $HCl$  concentrado, removiendo el conjunto constantemente y calentándolo á  $50^\circ$ . Si queda un residuo coloreado sin disolver, es preciso evaporar la solución á sequedad en el baño-maría, humedecer el nuevo residuo con el ácido, diluirlo en  $H^2O$  y filtrar: después se lava el residuo sólido, se deseca y se calcina con el filtro en un crisol de  $Pt$ . El resultado de esta calcinación se trata por el  $H^2O$  acidulada por el  $HCl$  y se filtra para separar la sílice; el líquido que pasa á través del filtro, se une al procedente del primer filtrado.

El licor así obtenido, que contendrá el  $Fe$  en forma de  $FeCl^2$ , se trata durante largo tiempo en el baño-maría

por el  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentrado, para trasformarle en

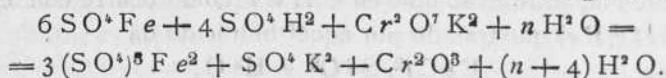


cuando este último se haya desprendido, se dilúe el resto en  $\text{H}^2\text{O}$ .

Puesto que el  $\text{Fe}$  está ahora bajo la forma de  $\text{SO}^4\text{Fe}$ , puede operarse ya como se deja dicho en los incisos  $\delta$  y  $\Sigma$ .

Es condición precisa que no exista gran cantidad de  $\text{HCl}$  en libertad: pues de otro modo al titrar con el  $\text{MnO}^4\text{K}$ , se desprenderá  $\text{Cl}^2$  libre, el que como es agente oxidante en presencia del  $\text{H}^2\text{O}$ , peroxidará parte de la sal ferrosa, y esta parte escapará al titrado.

59. *Preparación y titrado de la solución de  $\text{Cr}^3\text{O}^7\text{K}^2$*   
—En vez de emplear como agente oxidante la solución acuosa de  $\text{MnO}^4\text{K}$ , puede usarse la de  $\text{Cr}^3\text{O}^7\text{K}^2$ . La sal ferrosa que se quiere dosificar, debe estar disuelta en agua y mezclada con gran cantidad de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ : al verter en ella el licor dicromico, se verificará la reacción siguiente:



Examinando esta fórmula se vé que una molécula del dicromato, cuyo peso es 295, peroxida seis átomos de  $\text{Fe}$  que pesan 336: en consecuencia, para saber que cantidad de  $\text{Cr}^3\text{O}^7\text{K}^2$  sobreoxida un gramo de  $\text{Fe}$ , se establecerá:

$$336 : 295 :: 1 : x.$$

Y de aquí:

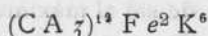
$$x = \frac{295}{336} = 0.878 \text{ gr.}$$

Por consiguiente, si se toman 0.878 gr. de la sal cromopótásica pura y se disuelven en un litro de  $\text{H}^2\text{O}$  destilada, el licor así obtenido sobreoxida un gramo de  $\text{Fe}$  y cada  $\text{cm}^3$  de él, peroxidará un mg. de aquél metal.

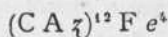
Además de éste líquido titrado—que se emplea al final de la dosificación—se prepara para el principio de ella, otro décuplo de aquél, ó sea que en un litro de  $H^2O$  contenga 8'78 gr. de la sal dicrómica, y del qué cada  $cm^3$  gastado corresponderá á 10 mg. de  $Fe$ .

Es necesario que el  $Cr^2O^7K^2$  empleado sea químicamente puro: para ello se le calienta en un crisol de  $Pt$  hasta que empiece á fundirse, se le echa sobre trozos de porcelana y se le deja enfriar en un desecador en donde se agrieta naturalmente; frío yá, se lleva á una balanza y se toma el peso que se desec.

Para dosificar una sustancia ferrosa se dilue un peso dado de ella en  $H^2O$  pura, y si no es soluble en este líquido, en  $HCl$ : se agrega á la solución  $SO^4H^2$  en exceso, y se vá vertiendo en ella el licor más enérgico de  $Cr^2O^7K^2$ , de que acabamos de hablar. La solución casi incolora al principio, toma después el color verde pálido, que á medida que avanza la operación se vuelve más subido. Para conocer el final del titrado, se toma de tiempo en tiempo (con la varilla de vidrio que sirve para agitar el líquido) una gota de éste que se echa sobre otras de



colocadas en una cápsula de porcelana. Si la coloración que se produce es azul turquí, será señal de que se forma



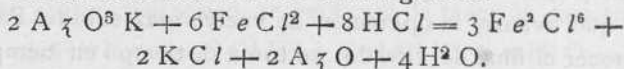
(azul de turnbull) y en consecuencia de que existe aún  $SO^4Fe$  sin peroxidar, y por lo tanto, se seguirá vertiendo en la solución ensayada licor dicrómico; pero si la coloración azul es palida, se empezará á emplear el líquido titrado más débil, y á cada dos gotas se ensaya con las de ferrocianuro potásico.

La peroxidación es completa cuando deja de presentarse el color azul y aparece el pardo oscuro, producido por la acción del reactivo antes nombrado, sobre el sulfato férrico.

Este procedimiento lleva sobre el del camaleón la ventaja de que el licor de  $C r^{2+} O_7 K^2$  se prepara más fácilmente y se conserva más tiempo sin alteración; pero tiene el inconveniente de que el fin de la operación solo se conoce por tanteos con el  $(C A \gamma)^{12} F e^{2+} K^6$ ; mientras que el líquido permangánico indica la terminación del titrado por el color que toma la disolución ferrosa sobre que se opera, sin necesidad de otro licor auxiliar.

60. *Dosificación de azoatos.*—Una de las maneras de efectuarla, debida á Palouze, está fundada en la acción oxidante que ejercen aquellos compuestos sobre las sales ferrosas, trasformándolas en férricas.

La reacción fundamental es la siguiente:



Por esta ecuación se vé que seis átomos de  $F e$  de una sal al minimum, necesitan dos moléculas de  $A \gamma O^3 K$  para pasar al estado de sal al maximum; y como el peso de seis moléculas de  $F e$  es 336 y el de las dos de  $A \gamma O^3 K$  es 202'2, resulta qué para saber qué cantidad del azoato peróxida 2 gr. de  $F e$  químicamente puro, podría establecerse:  $336 : 202'2 :: 2 : x$ .

Pero como el  $F e$  industrial, por dulce que sea, contiene siempre materias extrañas, cuya proporción puede calcularse en cuatro mg. por cada gr. de éste, sólo habrá en realidad 1'992 gr. de  $F e$  puro: y por consiguiente la proporción anterior debe convertirse en:

$$336 : 202'2 :: 1'992 : x. \text{ De donde } x = 1'213.$$

Esto sabido, se procede practicamente del modo que

sigue. Se pesan dos gr. de *Fe* procedente de un hilo limpio, delgado y muy dulce de aquél metal, y se introducen en un matrás de 150 cm<sup>3</sup> de capacidad: se agregan cien cm<sup>3</sup> de *HCl* puro y concentrado y se eleva moderadamente la temperatura para favorecer la disolución. Se tapa el recipiente con un tapón de cauchout que tenga un orificio central atravesado por un tubo de pequeño diámetro, cuyo tubo termina en una punta afilada.

Cuando se haya efectuado la disolución, se le une 1'2 gr. del *AzO<sub>3</sub>K* que se trata de ensayar, ó bien si es otro el nitrato analizado, se le agrega un peso *P* equivalente á aquél, que se determina buscando la relación entre el peso molecular del salitre y el del azoato que se desea dosificar.

Tapado el matrás, se hace hervir su contenido: el líquido se coloreará intensamente y se desprenderán por el tubito de vidrio vapores de *HCl* y de *AzO*, que impedirán la entrada de aire en el globo y por lo tanto la oxidación del *FeCl<sub>2</sub>* que no se haya transformado en sal al máximo por la acción del nitrato. Cuando el licor cambie su coloración parda en amarillenta (lo cual ocurrirá á los cinco ó seis minutos de empezada la ebullición) y quede trasparente, se trasvasa á un recipiente de un litro de capacidad, se le agrega el agua del lavado del depósito en que se operó, y se dilúe en agua destilada hasta obtener proximamente un litro.

Como el nitrato analizado no será químicamente puro (pues en este caso los dos gr. del hilo férreo se corresponderían exactamente con la cantidad ensayada del azoato) resulta que quedará una cierta cantidad de *Fe* sin pasar al estado de cloruro al máximo. Dosificando este por medio del Camaleón, según dejamos indicado en la letra *δ* del párrafo 58, se determinará el peso *p* de *Fe* que no entró en reacción, y esto sabido se podrá establecer:





$$2 : P :: 2 - p : x. \text{ Y de aquí: } X = \frac{P \times (2 - p)}{2} = p_1.$$

Vemos pues que  $p_1$  es el peso de las sustancias extrañas que hay en el P del azoato impuro ensayado; en consecuencia  $P - p_1$  será el de nitrato químicamente puro que había en aquél. Para determinar la composición centesimal, podremos escribir:  $P : P - p_1 :: 100 : x$ .

En lugar de poner en la disolución clorhídrica del Fe el peso P del azoato ensayado en estado sólido, se pueden tomar 60 gr. del de potasio: (ó la cantidad equivalente del que se analiza) y disolverlos en un litro de  $H^2O$  destilada. De la solución se miden 20  $cm^3$  que llevarán disuelto 1'2 gr del salitre ó el peso equivalente del otro nitrato. La operación se lleva á cabo análogamente á lo que dejamos dicho, para el caso del azoato en estado sólido. Esta manera de operar está sujeta á errores, siendo el más importante el debido á que el aire obrando sobre el  $AzO$ , lo trasforma en  $AzO^2$ , y éste á su vez reaccionando sobre el agua regenera el  $AzO^3H$ .

Para subsanar aquéllos, se puede emplear una retorta de largo cuello que se une á un tubo en U que contiene agua: aquel recipiente tiene una boca en la que se introduce un tubo de vidrio por el que llega una corriente de  $CO^2$  ó de  $H^2$  puro. De este modo se opera en una admósfere de uno de estos gases, y fuera del contacto del aire ambiente.

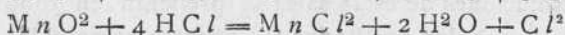
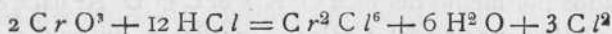
61. *Yodometría.—Generalidades.*—Los métodos yodométricos que como dejamos dicho, pertenecen á la par á los análisis por oxidación y por reducción, están fundados en la acción ya oxidante, ya reductora, que ejerce el  $I^2$  libre sobre un gran número de compuestos. Su poder oxidante es menor que el del  $MnO^4K$  y del  $Cr^2O^7K^2$  y también que el del  $Cl^2$  libre. Así, por ejemplo, una solución de  $SO^4Fe$  no és sobreoxidada por el  $I^2$ : por el contrario



otra de  $(C^2 H^3 O^4)^2 Fe$  se peroxida bajo la influencia de aquél metaloide. En consecuencia, si el radical del ácido es enérgico, la sal ferrosa no sufre alteración, pero si es débil, pasa á un estado superior de oxidación.

Acabamos de decir que la acción del  $I^2$  no se concreta á los compuestos ferrosos, así es que la dosificación de aquél halógeno en estado de libertad, es una operación importante, porque se utiliza para ensayar todas aquellas sustancias que en presencia del  $KI$  desalojan al  $I^2$  como ocurre con el  $Cl^2$ ,  $Br^2$  y otras análogas que reaccionan molécula á molécula.

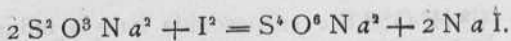
Sirve también para ensayar cuerpos tales como el  $CrO^3$ ,  $MnO^2$ ,  $ClO^3 K$  y otros semejantes que calentados con el  $HCl$ , desprenden  $Cl^2$  libres según las fórmulas:



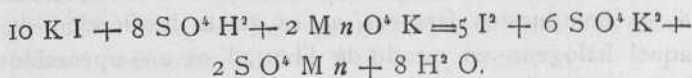
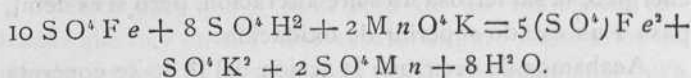
Si se hace obrar el  $Cl^2$  desprendido en estas reacciones, sobre el  $KI$ , desplazará al  $I^2$  de esta sal, y por consiguiente, determinando qué cantidad de  $I^2$  quedó libre, se vendría en conocimiento del  $Cl^2$  que existe en libertad en los segundos miembros de las ecuaciones anteriores. Finalmente, del peso de  $Cl^2$  así obtenido, se pasa fácilmente al de  $CrO^3$ ,  $MnO^2$ , etc.

Hay más aun: por medio del  $I^2$  se pueden dosificar con precisión, sustancias que presentan grandes dificultades para ser exactamente determinadas en cantidad por el método ponderal. Entre ellas podemos citar, el  $H^2 S$ , el  $SO^2$  y los  $S^2 O^3 X^2$  que en solución acuosa, dan lugar á las reacciones que siguen:





Por otro lado, el paralelismo de las fórmulas

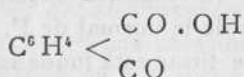


demuestra que es análoga la acción de las sales oxidantes, tales como el  $\text{M} n \text{O}^4 \text{K}$ , sobre las sales ferrosas y sobre los compuestos yodurados, ó lo que es lo mismo, que los métodos yodo métricos pueden en determinadas condiciones, sustituir á los oxidimétricos.

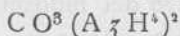
Pero la mayor facilidad con que se pueden efectuar los titrados por medio del  $\text{M} n \text{O}^4 \text{K}$  y el  $\text{C} r^3 \text{O}^7 \text{K}^2$  hace que las disoluciones de estas sales se prefieran en todos los casos en que den resultados tan exactos como el  $\text{I}^2$ .

*a Preparación y titrado de los líquidos necesarios en los métodos yodométricos.*—En ellos se emplean los licores siguientes. Una disolución titulada de  $\text{I}^2$  décima de la normal, es decir, que contenga en un litro de  $\text{H}^2 \text{O}$  destilada 12'7 gr. de  $\text{I}^2$  puro y seco: pero como este metalóide es muy poco soluble en aquel líquido, se agregan 20 á 30 gr. de  $\text{K} \text{I}$ , cuerpo que favorece la disolución: al licor así obtenido se llama ordinariamente yoduro potásico, yodurado. Es preciso comprobar si el  $\text{K} \text{I}$  tiene mezclado  $\text{I} \text{O}^3 \text{K}$ : para ello puede usarse el  $\text{B} a \text{C} \text{I}^2$  que formará  $(\text{I} \text{O}^3) \text{B} a$  insoluble, ó bien el  $\text{H} \text{C} \text{I}$  y el  $\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^5$ . En este caso el  $\text{I}^2$  puesto en libertad se unirá al almidón y se presentará la coloración azul característica de este compuesto. Demostrada la existencia del yodato, basta calcinar al rojo la mezcla de  $\text{K} \text{I}$  y  $\text{I} \text{O}^3 \text{K}$  para que este último se transforme en el primero, con desprendimiento de  $\text{O}^2$ .

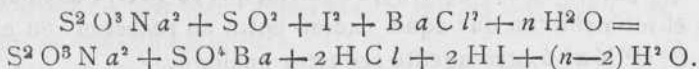
Se precisa también una solución de almidón: para obtenerla, se reduce á polvo la sustancia, se toma un peso dado de ella y se une con un peso de H<sup>2</sup>O destilada cien veces mayor: el conjunto se hace hervir, agitándolo constantemente. Después del enfriamiento, se decanta el licor que debe ser claro y sin grumos, y como este líquido se altera rápidamente, se evita su descomposición agregándole unas gotas de una solución alcohólica de ácido salicílico, cuya fórmula es:



Se requiere finalmente una disolución de riqueza conocida de S<sup>2</sup>O<sup>3</sup>Na<sup>2</sup>, 5 H<sup>2</sup>O, décima de la normal ó sea que en un litro de H<sup>2</sup>O, contenga 24'8 gr. de aquella sustancia cristalizada, á los que se agregan 2 gr. de



para impedir su alteración: debe además librarse de la acción de la luz. El S<sup>2</sup>O<sup>3</sup>Na<sup>2</sup>, 5 H<sup>2</sup>O presenta frecuentemente vestigios de SO<sup>2</sup> y aún cuando no influyen de una manera importante en la exactitud de los resultados, no obstante debe comprobarse la ausencia ó presencia del anhídrido mencionado. Para ello se toma una muestra de la sal, se la agrega una corta cantidad de la solución de I<sup>2</sup> y se trata por el B a C l<sup>2</sup>. Si la mezcla se enturbia, es prueba de que existe SO<sup>2</sup> en libertad, pues se verificará:



Ordinariamente la solución de I<sup>2</sup> sirve de punto de partida para la obtención de los otros licores yodométricos, y es por lo tanto necesario preparar aquella tan exactamente como sea posible. Una vez obtenida, para fijar el titro del líquido de S<sup>2</sup>O<sup>3</sup>Na<sup>2</sup>, 5 H<sup>2</sup>O se echan diez cm<sup>3</sup> de

éste en un frasco de vidrio, se les agrega una pequeña cantidad de la disolución de  $C^6 H^{10} O^5$ , y se vá vertiendo gota á gota el líquido de  $I^2$  décimo del normal, hasta que el color azul característico del  $(C^6 H^{10} O^5)^{10} I$  sea permanente. Se lee en la bureta el número de  $cm^3$  gastados de la disolución yodídrica, que corresponde á los diez de la de hiposulfito primitivamente empleados.

Resta solo diluir la solución de esta última sal de manera que cada  $cm^3$  corresponda exactamente á un  $cm^3$  de la solución décima de la normal de  $I^2$ .

Esta manera de titrar está fundada en que las sustancias que como los hiposulfitos se combinan con el  $I$ , decoloran instantaneamente el  $(C^6 H^{10} O^5)^{10} I^2$ , mejor dicho, impiden su formación en tanto exista en el líquido un exceso, por pequeño que sea de  $I^2$  libre.

La fijación del títro del hiposulfito-sódico por medio del yodo, exige que éste último sea muy puro. Pero como es higroscópico, algo volátil á la temperatura ordinaria, y sobre todo como contiene ordinariamente alguna cantidad de  $Cl^2$  ó de  $Br^2$ , resulta que es difícil tomar un peso exacto de aquel metaloide. En consecuencia, desde que el  $S^2 O^3 N a^2$  se obtiene en grande escala y muy puro, es más conveniente partir de un licor de el, décimo del normal para fijar el títro de uno de  $I^2$  décimo también del normal.

Finalmente, un exceso de  $I^2$  altera el  $(C^6 H^{10} O^5)^{10} I$ , dándole una coloración rojo-violeta, que se vuelve azul, en el momento en que aquél exceso entra en reacción con el  $S^2 O^3 N a^2$  ú otro agente reductor análogo.

*b. Manera de operar.*—La disolución en que se encuentra el  $I^2$  libre, se mezcla con  $C^6 H^{10} O^5$  y se titra con el licor décimo del normal  $S^2 O^3 N a^2$ ,  $5 H^2 O$ , hasta que perdiendo su primitivo color azul, se vuelva incolora. Del número de  $cm^3$  invertidos, se deduce fácilmente el peso de

I<sup>2</sup> que había. Si el I<sup>2</sup> se encuentra formando parte de un yoduro soluble, se trata por el H<sup>2</sup>O de C l<sup>3</sup> ó por el A  $\zeta$  O<sup>3</sup> H fumante: el I<sup>2</sup> en libertad se titra ya con el auxilio del C<sup>6</sup> H<sup>10</sup> O<sup>5</sup> y del S<sup>2</sup> O<sup>3</sup> N a<sup>2</sup> como se acaba de decir. También puede hacerse el titrado del I<sup>2</sup> existente en un yoduro soluble por el método ponderal, tratando la solución, por el A  $\zeta$  O<sup>3</sup> A g para formar A g I insoluble, y operando después en analogía con lo que queda expuesto en los párrafos 46 y 47. Finalmente si el yoduro es insoluble, se hace hervir con una solución concentrada de K O H que lo trasformará en K I, que se titrará como se acaba de explicar.

Se puede también, como en otros procedimientos volumétricos, dosificar por diferencia, echando desde luego el licor de S<sup>2</sup> O<sup>3</sup> N a<sup>2</sup>, 5 H<sup>2</sup> O en exceso, y determinar éste por medio del líquido décimo de normal de I<sup>2</sup>. De operar así la disolución que se vá á titrar, quedará incolora desde el primer momento, y se irá adicionando licor yodídrico hasta que la última gota le dé el color azul característico. Como esto es más fácil de reconocer que la decoloración completa, se prefiere ordinariamente este método al anterior.

Las materias orgánicas, así como la presencia de algunas sales, impiden frecuentemente la reacción del I<sup>2</sup> sobre el C<sup>6</sup> H<sup>10</sup> O<sup>5</sup>; se puede en casos tales sustituir este último compuesto, por otros como el C S<sup>2</sup> el C H C l<sup>3</sup> y la C<sup>6</sup> H<sup>6</sup> que se coloran en violeta.

62. *Aplicaciones A. Dosisficación del H<sup>2</sup> S, de los sulfuros alcalinos y del S O<sup>2</sup>.* Dejamos dicho que la acción del I<sup>2</sup> sobre estos cuerpos viene espresada por las fórmulas:  

$$\begin{aligned} \text{H}^2\text{S} + \text{I}^2 &= 2 \text{H I} + \text{S}. \quad \text{N a}^2\text{S} + \text{I}^2 + n \text{H}^2\text{O} = 2 \text{N a I} + \\ &+ \text{S} + n \text{H}^2\text{O}. \quad \text{S O}^2 + n \text{H}^2\text{O} + \text{I}^2 = \text{S O}^4 \text{H}^2 + \\ &+ 2 \text{H I} + (n - 2) \text{H}^2\text{O}. \quad (\text{X}) \end{aligned}$$

Es necesario para que el análisis dé buenos resultados que los compuestos sulfurosos estén muy diluidos (0'04 á 0'05 en peso de ellos, por 100 de H<sup>2</sup>O) pues de ser concentrados, el I<sup>2</sup> trasforma el H<sup>2</sup>S ó el Na<sup>2</sup>S, en SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> ó SO<sup>4</sup>Na<sup>2</sup> respectivamente y el S O<sup>2</sup> no se convierte por completo SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>.

Para el H<sup>2</sup>S ó el Na<sup>2</sup>S, el modo de operar es como sigue. El líquido que se va á titrar se echa en un globo de vidrio, se dilúe convenientemente en H<sup>2</sup>O destilada y en ebullición, y se deja enfriar. Se la unen unas gotas de la solución de C<sup>6</sup>H<sup>10</sup>O<sup>5</sup>, y se deja escurrir gota á gota el licor titrado de I<sup>2</sup> décimo del normal. Interin haya S<sup>2</sup> por precipitar, el líquido ensayado continuará incoloro, pero en el momento en que esto no se verifique, una gota de I<sup>2</sup> le dará el color azul del (C<sup>6</sup>H<sup>10</sup>O<sup>5</sup>)<sup>10</sup> I. Se leerá en la bureta el número N de cm<sup>3</sup> del licor yodídrico gastados y como según expresa la fórmula (X) cada átomo de S<sup>2</sup> sustituye á 2 de I<sup>2</sup> resulta que 32 gramos de S<sup>2</sup> reemplazan á 127 × 2 de I<sup>2</sup> ó lo que es lo mismo, 16 gramos del primero á 127 del último. Pero como el licor décimo del normal de I<sup>2</sup>, tiene en cm<sup>3</sup> 0'0127 gramos de I<sup>2</sup>, cada uno corresponderá á 0'0016 gramos de S<sup>2</sup>: se vé pues que los N darán un peso de este representado por N × 1'6 mg.

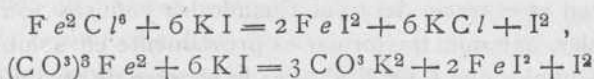
Como puede suceder que en una misma solución esté el S<sup>2</sup> combinado con H<sup>2</sup> y con el alcali (que es lo que ocurre en las aguas minerales) se comprende que por el modo de operar que se acaba de exponer, se obtendrá la cantidad total de S<sup>2</sup> existente, pero no las proporciones en que está combinado al hidrógeno y al metal alcalino. En este caso, una vez determinado el peso total de S<sup>2</sup> se agita una nueva porción del líquido, con A g<sup>2</sup> en polvo: el H<sup>2</sup>S se trasforma en A g<sup>2</sup>S insoluble y se desprende el H<sup>2</sup>. Se decanta el líquido que solo tendrá en disolución los sulfuros

alcalinos, y se titra con el licor yodídrico décimo del normal. El peso del  $S^2$  ahora obtenido será el del que estaba combinado con los alcalis y su diferencia con el primitivamente hallado, indicará la parte que estaba unido al  $H^2$  formando  $H^2 S$ .

Para determinar la cantidad de  $SO^2$  que hay en una disolución acuosa se procede de la misma manera que se acaba de exponer. La única diferencia consiste en que cada  $cm^3$  de la solución de  $I^2$  empleado, representará 6'4 mg. de  $SO^2$ .

B. *Dosificación de sales férricas.*—El ensayo de las sales ferrosas se efectúa ordinariamente por los métodos oxidimétricos que se dejan expresados, por el de las férricas puede hacerse por los yodométricos.

Uno de estos, está fundado en que el  $Fe^2 Cl^6$  y las sales férricas en general, se reducen por medio del KI, á sales ferrosas. Las reacciones son las siguientes:



Por consiguiente, cada molécula de  $I^2$  en libertad, con corresponde á dos de  $Fe$ .

Prácticamente se opera como se indica á continuación.

Se introduce un peso dado de la sal férrica (exenta de  $AzO^3H$  y de  $Cl^2$ ) en un pequeño frasco de vidrio *d* figura 85, se le une una gran cantidad de la disolución acuosa de KI (privada de  $IO^3H$ ) y se adiciona una pequeña cantidad de  $HCl$ . El frasco *d* se pone en comunicación por *l* intermedio de un tubo de caoutchout *a a* con una retorta *b* de cuello largo en el que haya sopladas tres bolas. En *b* se echa una solución de KI destinada á absorber el  $I^2$  que se desprenda.

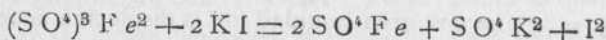
Se calienta el recipiente *d* por medio de una lámpara,



hasta que los vapores que lleguen á la retorta sean incoloros. Entonces se vacía el contenido de ésta en un globo de vidrio y se titra el  $I^2$  por medio de una disolución décima de la normal de  $S^2 O^3 N a^2$ ,  $5 H^2 O$ , determinando así el peso  $P$  de aquél metaloide. El del  $Fe$  se deduce de la proporción:  $127 : 56 :: P : x$ . (6)

Aún se puede simplificar más la dosificación yodométrica del  $Fe$ . En un frasco herméticamente cerrado por un tapón de vidrio, se coloca la sal y el  $KI$ , y se calienta el todo durante media hora al baño de maría. Después se deja enfriar, se titra el  $I^2$  libre como de ordinario por medio del  $S^2 O^3 N a^2$ ,  $5 H^2 O$  y al  $C^5 H^{10} O^5$ ; queda tan solo deducir del peso hallado de  $I^2$  el del  $Fe$ , según la proporción (6).

Este procedimiento puede servir también para titrar el  $I^2$  que forma parte de los yoduros alcalinos (aún en presencia del  $Cl^2$  y del  $Br^2$ ) por cuanto el  $I^2$  puesto en libertad es el tercio del total. Cuando los yoduros son insolubles, hay que transformarlos previamente en solubles, fundiéndolos con  $CO^3 N a^2$ . Puede hacerse de otro modo la dosificación de los yoduros. Se les hierve en una solución de  $(SO^4)^3 Fe^2$ , se titra luego el  $Fe$  del  $SO^4 Fe$  así obtenido por medio del camaleón, y se liga el peso de  $Fe$  encontrado con el del  $I^2$  que se busca, por medio de la ecuación:



### Artículo 2.º—Análisis por precipitación.

63. *Generalidades.*—Dejamos dicho al clasificar los diversos procedimientos volumétricos, que en uno de ellos se operaba por precipitación. Indicamos también la nece-



sidad de poseer un medio por el que se pueda conocer con exactitud el final del titrado y agregamos que un cambio súbito de coloración era el fenómeno más apropiado y seguro para conocer el fin de la operación.

Sin embargo, el cambio de color indicado, no es absolutamente necesario para reconocer el momento en que termina el titrado. La dosificación de la  $A g^2$  por el  $N a C l$ , del  $C u$  por el  $N a^2 S$  y de los compuestos del  $P b$  por el  $C r O^4 K^2$ , pueda hacerse por precipitación (puesto que por doble descomposición se forman sales completamente insolubles en el  $H^1 O$ ) y no obstante no hay variación de color; pero se requiere operar con todo esmero y á cada adición del licor titrado, esperar el tiempo necesario para que el precipitado se deposite, volviendo después á comprobar si nueva cantidad del líquido precipitante, produce ó no enturbiamiento todo ello: resulta pesado y enojoso.

De lo dicho, se deduce que para que sea realmente práctico un análisis por precipitación, es preciso que se pueda reconocer el final del titrado, por un cambio súbito de color, fácil de observar. Este cambio puede producirse, bien por la adición de un reactivo apropiado, bien ligando este método con otros por oxidación ó saturación que conduzcan á este resultado. De no ser así, todos los titulados que pueden efectuarse por precipitación, pero en los que la terminación es larga é incierta, deben sustituirse por alguno de los otros procedimientos ya explicados, pues son más expeditos y seguros.

Así, por ejemplo, acabamos de decir que se puede dosificar el  $P b$  existente en un compuesto por medio del  $C r O^4 K^2$  pero es mucho más exacto utilizar el procedimiento indicado en los párrafos 53 y 55. Análogamente el ensayo del  $C r O^4 K^2$  puede hacerse por medio de una solución normal de  $(C^2 H^3 O^2)^2 P b$ , pero es más fácil y se-

guro efectuarlo por medio de los agentes indicados en los métodos yodométricos.

Por otro lado: un gran número de análisis por precipitación, (que á pesar de sus inconvenientes serían obligados si fuesen insustituibles) son innecesarios desde el momento en que se han ideado otros procedimientos más fáciles que conducen al mismo resultado. Así el uso del  $\text{Na}^2\text{S}$  para analizar las sales de

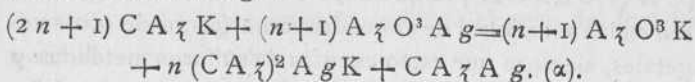
*Zn, Pb, Cu, Cd, Co, Ni, Bi, y Ag*

van cayendo en desuso, puesto que se puede efectuar el ensayo más rápidamente y aún en presencia de otros cuerpos, lo que es imposible por medio de el  $\text{Na}^2\text{S}$  ya nombrado. Además la disolución titulada de esta sal se descompone con facilidad y es difícil determinar el final de la operación. A pesar de estas deficiencias aún se usa el  $\text{Na}^2\text{S}$  en algunos establecimientos metalúrgicos, pero tiende á desaparecer; así es que el reconocimiento de las sales de *Cu*, se hace actualmente descomponiendo sus soluciones en  $\text{H}^2\text{O}$  por medio de la electricidad; análogamente el de las sales de *Zn* se hace trasformándolas en  $\text{ZnS}$ , y tratándolas por el  $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$ .

Esto dicho, indicaremos algunas aplicaciones de este procedimiento.

*a Dosificación de los cianuros alcalinos.*— Estos cuerpos, de igual modo que los compuestos similares del  $\text{Cl}^2$ ,  $\text{Br}^2$  y  $\text{I}^2$  efectúan con las soluciones de  $\text{A}\zeta\text{O}^3\text{Ag}$  la doble descomposición, formándose un precipitado de  $\text{CA}\zeta\text{Ag}$ : pero como éste reacciona y se combina directamente con los cianuros alcalinos, resultará que á medida que se vaya formando, se irá combinando con la parte de aquellos que aún no entró en reacción, formándose un cianuro doble soluble en el  $\text{H}^2\text{O}$ : de modo que solo en el momento en que se neutralice la mitad del cianuro alcalino

por el  $A \zeta O^3 A g$  y la otra mitad por el  $CA \zeta A g$ , ocurrirá que una nueva gota del licor titrado al formar  $CA \zeta A g$ , producirá enturbiamiento, pues esta sal no teniendo ya  $CA \zeta K$  con quien unirse, se precipitará. La reacción es como sigue:



Para hacer el titrado, se mezcla á la disolución en que se encuentra el cianuro alcalino, pequeña cantidad de  $NaCl$  que tiene por objeto asegurar mejor el final de la operación y se agregan unas gotas de  $KOH$ , que facilita la solución del cianuro doble. Se vierte enseguida gota á gota una solución centésima de la normal de  $A \zeta O^3 A g$ , hasta que se presente una ligera nube que no desaparezca por la agitación.

El licor centésimo del normal de  $A \zeta O^3 A g$  contendrá en un litro de  $H^2 O$  destilada, 1'7 gr. de aquella sal, y cada  $cm^3$  de él, 1'7 mg. que neutralizarán 0'52 mg. de  $(CA \zeta)^2$ . Se lee en la bureta el número  $N$  de  $cm^3$  gastados de la solución nitro-argéntica y se establece la siguiente proporción, para determinar qué peso  $P$  de  $A g^2$  hay en los  $N$   $cm^3$  empleados del licor tipo de  $A \zeta O^3 A g$ .

$$170 : 108 :: N \times 1'7 : P$$

$$\text{de aquí } P = \frac{108 \times N \times 1'7}{170} = N \times 1'08 \text{ mg.}$$

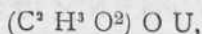
Conocido el peso  $P$  de  $A g^2$ , si se tiene en cuenta la ecuación  $(\alpha)$ , se vé que un átomo de plata cuyo peso es 108, se ha unido en el cianuro doble con un radical de cianógeno que pesa 52; por consiguiente se podrá escribir:

$$108 : 52 :: P : x. \text{ De donde } x = \frac{52}{108} P = 0'4815 \times P.$$

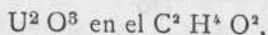
Del peso del  $(C A \zeta)^2$  así obtenido, se pasa por otra proporción al de cianuro potásico que existía en la disolución ensayada.

Este método es aplicable también á la dosificación del  $(C A \zeta)^2$  ó del  $C A \zeta H$  que haya en las materias orgánicas, sea en las soluciones de almendras amargas, ó de otros vegetales, siempre que estén exentas de sulfuros metálicos y de cianuros dobles. Si contienen los primeros, para hacerlos desaparecer, se trata la solución antes del titrado, por el  $S O^4 Z n$ , se filtra para separar el precipitado obtenido de  $Z n S$ , y en el líquido resultante se dosifica el  $(C A \zeta)^2$  como se deja dicho anteriormente. En el caso en que haya cianuros dobles se descomponen haciendo hervir la disolución en presencia del  $H g O$ , así se formará  $(C A \zeta)^2 H g$  y otro cianuro sencillo; se trata el líquido resultante (á fin de eliminar la pequeña cantidad que contenga de  $H g O$ ) por el  $H^2 S$  y se filtra. Como en la solución podrá existir algo de  $H^2 S$ , es preciso aún tratarla por el  $S O^4 Z n$  que dará lugar al  $Z n S$ . Filtrando de nuevo, se podrá proceder como en el caso ya explicado de los cianuros alcalinos.

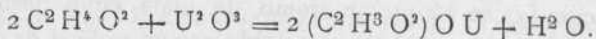
$\beta$  *Dosificación de los fosfatos ácidos alcalinos ó alcalino-terrosos.*—Entre las diversas maneras de operar, una de las mejores se funda en el empleo de un licor titrado de



sal que se obtiene por disolución del



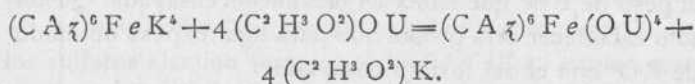
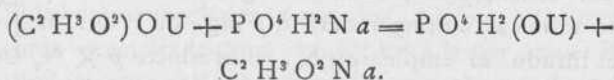
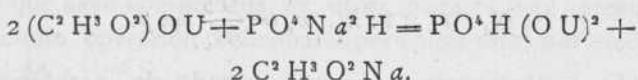
según la reacción:



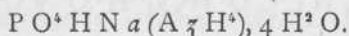
La sal fosfórica que se vá á ensayar se disuelve en  $H^2 O$  acidulada con  $C^2 H^4 O^2$  y se hace hervir: luego se vierte en ella gota á gota el líquido aceto-uránico, que formará un precipitado amarillo de fosfato de uranio. Para

conocer el momento preciso en que termina la doble descomposición, se agregan á la solución fosfórica unas gotas de  $(C A \zeta)^6 F e K^4$ : la primera gota sobrante del licor titrado, dará con esta sal una coloración rojo-oscura. El número de  $cm^3$  de la solución de  $(C^2 H^3 O^2) O U$  empleados en obtener este resultado, indicará el peso del fosfato que había en solución.

Las reacciones son las siguientes:

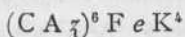


Para titrar el licor aceto-uránico de ensayo, se forma otro décimo de normal de



Esta sal se puede obtener fácilmente en estado de pureza y no es ávida del  $H^2 O$  ni del  $C O^2$ . Siendo su peso molecular 209, el líquido décimo del normal contendría en un litro de  $H^2 O$  destilada, 20'9 gr. y cada  $cm^3$  20'9 mg, correspondiendo cada uno de ellos á 9'5 mg. de  $P O^4$ .

Obtenido el líquido, se toman de él  $N cm^3$ , se les agrega  $H^2 O$  acidulada con  $C^2 H^4 O^2$ , se les hace hervir y se les agrega gota á gota la solución uránica, procediendo por tanteos hasta que una gota dé con el



el color rojo oscuro antes indicado. Se lee el número  $N'$  de  $cm^3$  gastados en saturar los  $N$  del fosfato. Por lo tanto,

para determinar cuantos  $\text{cm}^3$  del líquido aceto-uránico corresponden á uno del fosfato ácido, estableceremos:

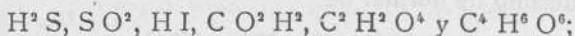
$$N : N' :: 1 : x. \quad x = \frac{N'}{N} = N_1.$$

Como por otro lado cada  $\text{cm}^3$  del licor fosfórico contiene 9'5 mg. del radical  $\text{P O}^4$  y acabamos de ver que es saturado por  $N_1$  del uránico. sentaremos la nueva proporción:

$$N_1 : 9'5 :: 1 : x_1. \quad x_1 = \frac{9'5}{N_1} = p.$$

En consecuencia, cada  $\text{cm}^3$  gastado de la solución aceto-uránica, corresponderá á  $p$  mg. de  $\text{P O}^4$ : luego si en el titrado se emplearon  $N_2$ , el producto  $p \times N_2$  será el peso de  $\text{P O}^4$  que había en la solución ensayada. Queda solo establecer otra proporción para ligar el peso obtenido de  $\text{P O}^4$  con el del fosfato ensayado.

Para que este método dé resultados rigurosos, es preciso que la sal examinada esté exenta de compuestos de



de contenerlos es preciso efectuar una separación preliminar.

Finalmente, las sales cuya dosificación se acaba de indicar, son las derivadas del ácido ortofosfórico, las que proceden de los otros compuestos oxigenados del  $\text{P}^4$ , deben trasformarse previamente (por una ebullición prolongada en ácidos fuertes) en las anteriormente dichas.

γ *Dosificación de las sales de B a.*—El procedimiento reposa en la insolubilidad del  $\text{S O}^4\text{B a}$  en el  $\text{H}^2\text{O}$ .

Obtenida la solución acuosa de un peso dado de la sal que se quiere ensayar, se le agrega un número  $N$  de  $\text{cm}^3$  del licor normal de  $\text{S O}^4\text{H}^2$  en exceso, y se titra este exceso  $N'$  por medio de una solución normal de  $\text{B a C l}^2$ ; la

diferencia  $N - N'$  expresará los  $\text{cm}^3$  del  $\text{SO}_4\text{H}^2$  normal que se unieron al  $Ba$  de la sal analizada. Bastará efectuar el producto  $N - N'$  por el peso atómico del  $Ba$ , para deducir el peso en  $\text{mg.}$  de este metal que existe en la sal analizada. Por una proporción se deducirá el de la sal de que formaba parte.

Este metodo es particularmente aplicable cuando la sal barítica solo está unida con otras alcalinas; en el caso en que haya compuestos de otros metales será preciso —como operación preliminar—precipitar estos por medio del  $(\text{A} \zeta \text{H}^4)^2 \text{S}$ .

Si las sales mezcladas fuesen de  $Ca$  ó  $Sr$ , estos metales serán precipitados por el  $\text{SO}_4\text{H}^2$  á la par que el  $Ba$ , bajo la forma de sulfatos: pero aún en este caso el análisis no presenta dificultad, pues basta dosificar la mezcla de los sulfatos alcalino-terrosos y del  $\text{SO}_4\text{H}^2$  en exceso, por medio del  $\text{BaCl}^2$  en caliente, pues este compuesto descompone facilmente, en estas condiciones, á los sulfatos de  $Ca$  y  $Sr$  formados.

64. *Hidrotimetría.*—*Generalidades*—Las aguas existentes en la naturaleza están rara vez exentas de sustancias sólidas, ya minerales, ya orgánicas. Contienen también cuerpos gaseosos en disolución ó en suspensión, y se clasifican según la naturaleza y la cantidad de estas materias y según sus usos, en tres grandes grupos que son: *aguas potables, aguas minerales ó medicinales y aguas del mar.*

Son aguas potables las que pueden beber el hombre y los animales y tienen distintas procedencias. Según sean éstas, se subdividen en aguas de lluvia, de fuente ó manantial, de arroyo, de río, de lago, de pozos ordinarios y de pozos artesianos. Todas ellas para ser propias para la nutrición, deben presentar los caracteres siguientes: ser airea-

das, frescas y límpidas, no tener más que medio gramo por litro de sustancias minerales (particularmente de  $\text{CO}^3\text{Ca}$  ó de  $\text{CO}^3\text{Mg}$ ) estar exentas de materias orgánicas que las dén olor ó color, y sobre todo estar privadas de cuerpos organizados.

Se llaman aguas minerales á aquellas que por su riqueza en compuestos salinos, por la naturaleza de estos, ó por la temperatura á que brotan, pueden servir de medicamento. Se las divide de ordinario en frías y termales; éstas últimas tienen una temperatura superior á  $20^{\circ}$ . Su constitución química varía notablemente, y se encuentran en ellas además de los elementos mineralizadores generales, las sustancias existentes en los terrenos por donde atraviesan, las que pasan al agua por el poder disolvente de este líquido, favorecido por la temperatura, la presión y la presencia del  $\text{CO}^2$ . Entre los gases que contienen figuran el



Según las sales que en ellas predominen, reciben diferentes nombres que se estudian en la medicina.

Las aguas de mar, son también muy variables en su composición; pero siempre contienen como elemento principal el  $\text{NaCl}$  que les dá el sabor salado; y el  $\text{SO}^4\text{Mg}$  que las hace amargas y que es el cuerpo que en cantidad sigue al cloruro ya citado. Poseen además  $\text{SO}^4\text{Ca}$ ,  $\text{XCl}$ ,  $\text{XBr}$ ; y algunas otras materias no tan estudiadas. Los diversos mares tienen distinta proporción de sustancias sólidas en disolución y esto se atribuye yá á que la evaporación es mas activa en el Ecuador, yá á las corrientes submarinas, yá á la afluencia de ríos de caudal considerable.

65. *Determinación de la dureza del  $\text{H}^2\text{O}$ .*—A las propiedades que dan á las aguas potables la presencia de las



sales de *Ca* y *Mg* se llama *dureza* ó *crudeza*. Si estos compuestos entran en gran cantidad, las aguas se denominan *duras* ó *crudas*, y *dulces* en caso contrario. Se consideran como crudas aquellas aguas que contienen más de una milésima de sales de calcio ó magnesio.

Se distinguen la dureza total (que es la del  $H^2 O$  no hervida): la dureza persistente (la del  $H^2 O$  hervida y vuelta á su volúmen primitivo por adición de  $H^2 O$  destilada): y la dureza temporal (diferencia entre las dos anteriores) que es debida á la presencia de los bicarbonatos alcalino-terrosos.

66. Antes de indicar el procedimiento *hidrotimétrico* daremos á conocer un ensayo rápido y aproximado de un agua potable ó mineral, que se efectúa del modo siguiente

$\alpha$ . Se evapora lentamente (en el baño-maría) un litro del líquido que se analiza, colocado en una cápsula de porcelana y mejor de platino, y adicionado de medio dg. de  $CO^2 N a^2$  puro y calcinado. Terminada la operación, se pesa el recipiente y se resta del peso obtenido, el del crisol vacío y el del  $CO^2 N a^2$ : la diferencia representará la cantidad total de materias sólidas que á cien grados contiene el agua.

$\beta$ . Se toma otro litro del líquido y se le hace hervir en una retorta de vidrio, agregando de tiempo en tiempo agua destilada en sustitución de la que se evapora. En estas condiciones los bicarbonatos terrosos (de *Ca* y *Mg*) y particularmente el primero, se descomponen en carbonatos neutros que se precipitan, y anhídrido carbónico que se desprende; se filtra, se deseca el residuo sólido á  $120^0$  y se pesa. Este peso corresponde, como queda dicho, á los carbonatos ácidos que existían en disolución en el litro de agua ensayado, y constituye la materia incrustante que tiende á depositarse y formar cuerpo en los tubos de con-

ducción, calderas de vapor, y en general en todos los receptáculos en que se hierve el agua.

γ. Se concentra el líquido procedente de la operación anterior hasta un décimo de su volúmen primitivo; al licor que queda (que podrá contener un nuevo precipitado formado durante la evaporación) se le agrega un volúmen igual de alcohol á 80°. De este modo los sulfatos de calcio y magnesio que lleve el agua en disolución, se precipitan; se filtra, se lava el residuo con alcohol, se deseca á 160°, y se pesa. El peso P que se obtenga, será la suma de los de los sulfatos antes mencionados: si se lava rápidamente con agua próxima á la ebullición, éste líquido disolverá el sulfato magnésico que aquél contenga, y solo quedará sobre el filtro el sulfato cálcico. Finalmente se deseca y pesa este, y restando su peso del P antes citado, se deducirá el de  $S O^4 M g$  que había en la cantidad tratada de agua.

δ. El líquido resultante de la operación que se acaba de indicar, puede contener cloruros y azoatos terrosos, así como sales alcalinas. Para reconocer la presencia de los compuestos espresados primeramente, se trata el licor por el  $C O^3 (A \zeta H^4)^2$  que formará por doble descomposición  $(A \zeta H^4) C l$ ,  $A \zeta O^3 (A \zeta H^4)$ ,  $C O^3 C a$  y  $C O^3 M g$ . Se evapora á sequedad y se calienta después al rojo naciente para eliminar el exceso del reactivo empleado; el residuo se trata por el agua y se filtra. Quedará sobre el filtro una mezcla de carbonatos cálcico y magnésico: en el líquido que pasa se dosifican el cloruro y el nitrato de amonio, por los procedimientos anteriormente explicados. Las sales alcalinas se determinan por diferencia.

67. El método llamado *hidrotimétrico* está fundado en que las aguas que tengan en disolución sales de calcio y magnesio, no ablandan las legumbres, ni hacen espuma

persistente con el jabón (aunque se agiten fuertemente) en tanto los metales terrosos antes citados, no hayan sido precipitados por cantidades equivalentes de los cuerpos alcalinos que hay en el jabón, quedando libre un pequeño exceso de este.

Para operar se necesita obtener un licor titrado de una sal cálcica (generalmente el cloruro) y una disolución alcohólica valorada de jabón; es decir de la que se sepa la cantidad necesaria para precipitar el calcio de un volúmen conocido del primero.

Para preparar el líquido titrado del  $CaCl^2$ , se pesan 0'25 gr. de esta materia pura y seca, y se disuelven en un litro de agua destilada: de este modo cada  $cm^3$  de la solución, contendrá 25 cienmiligramos de aquella sal. Formado así el licor, se toma un *hidrotímetro* que es sencillamente un frasco de vidrio de 60  $cm^3$  de cabida (fig. 86) graduado de diez en diez  $cm^3$ ; se echan en él 40  $cm^3$  de la disolución cloruro-cálcica, que contendrán un centígramo del cloruro mencionado.

Para preparar la solución jabonosa, llamada licor *hidrotimétrico* ó de *prueba*, se pesan 50 gr. de jabón blanco de Marsella ó de Mora, desecados previamente á 100° y se disuelven en 800 gr. de alcohol á 90° centesimales: se filtra y se agregan al líquido resultante 500 gr. de agua destilada. Este licor se titra por medio de la solución cálcica anteriormente indicada, empleando una bureta *hidrotimétrica*, que consiste (fig. 86) en un tubo estrecho de 7 á 8  $cm^3$  de capacidad, que lleva en su parte superior un trazo circular *a a*: á partir de él se miden 2'4  $cm^3$  que se dividen en veintitres partes iguales, llamados *grados hidrotimétricos*. Se numeran estas partes, poniendo el cero en el trazo que existe inmediatamente debajo del *a a* y el 22

á la altura del que marca los 2'4 cm<sup>3</sup>: así se sigue la graduación de manera que el grado 44 corresponderá á 4'8 cm<sup>3</sup>, el 66 á 7'2 cm<sup>3</sup>.

A primera vista parece que el cero de la graduación debiera estar en el trazo *aa*, y por consiguiente, el primer grado hidrotimétrico vendría dado por el volúmen comprendido entre *aa* y el cero; pero si se considera que 40 cm<sup>3</sup> de agua destilada necesitan una cierta cantidad de licor hidrotimétrico para formar, por agitación, espuma persistente, y si se piensa que precisamente aquella cantidad es la que ocupa el espacio *aa* O, se comprende sin dificultad que esta primera división no puede acusar cantidad alguna de sales de *Ca* y de *Mg*. En efecto: cualquiera que sea la composición del agua ensayada (al tomar cuarenta centímetros cúbicos de ella) siempre se la podrá considerar descompuesta en dos partes; una la formada por el agua pura, resultado de su destilación, y la otra por el conjunto de las sustancias extrañas que la acompañan. Para hacer espumosa el agua destilada, se necesita la primera división de la bureta: y para reaccionar sobre las sales terrosas, se emplean las demás graduaciones.

Una vez descrita la bureta, veamos la manera de operar. Se llena el aparato hasta el trazo *aa* de la solución jabonosa, y se vá vertiendo ésta poco á poco en el hidrotimétrico antes indicado, en el que suponemos existen cuarenta centímetros cúbicos del licor cloruro-cálcico. Se agita constantemente el frasco hasta que se forme espuma persistente. Si al obtener este resultado, marca la bureta veintidos divisiones, el licor hidrotimétrico tiene la riqueza debida; por el contrario si la espuma se presenta antes ó después de aquel grado, hay que proceder por tanteos, agregando agua al licor de prueba en el primer caso, ó concentrándole en el segundo, hasta lograr la neutralización

perfecta entre los 40 cm<sup>3</sup> del líquido contenido en el frasco, y el existente en las 22 partes de la bureta.

Valorado así el líquido jabonoso, resulta que 22 grados hidrotimétricos producen espuma persistente con 0'01 gr. de cloruro de calcio disueltos en 40 cm<sup>3</sup> de agua; luego si tomamos un litro de un líquido de idéntica composición al anterior (que contendrá por lo tanto 0'25 gr. de cloruro) se verificará que cada grado de la bureta corresponderá á  $\frac{0'25}{22}$  gr. = 0'0114 gr.: és decir que si para

producir espuma en un litro del agua que se ensaya, se gasta un solo grado hidrotimétrico, en aquél volumen hay 0'0114 gr. de CaCl<sub>2</sub>; y análogamente si para obtener la espuma se necesitaron N divisiones, és evidente que el peso del cloruro contenido en el litro de agua, será N X 0'0114 gr.

Esto sentado, fácil es determinar la dureza del agua procedente de una fuente ó un rio cualquiera; pues basta echar 40 cm<sup>3</sup> de aquella sustancia en el hidrotímetro, y verter sobre ella licor jabonoso de la bureta hidrotimétrica, hasta que por agitación se presente espuma duradera. Entónces se lee el número N de divisiones ó grados que fueron precisos para obtener este resultado, y multiplicando N por 0'0114 gr. se tendrá el peso de cloruro-cálcico, ó el equivalente de otra sal, que hay en un litro del líquido objeto del exámen.

Si los 40 cm<sup>3</sup> del agua ensayada, colocados en el frasco necesitasen para formar la espuma más de 30° hidrotimétricos, se prescindiría de este primer ensayo, y se echarían en el hidrotímetro diez ó veinte cm<sup>3</sup> del líquido y se agregaría agua destilada hasta completar 40 cm<sup>3</sup>. Luego se efectúa la dosificación como queda dicho anteriormente y

por un sencillo cálculo se determina la verdadera riqueza en cloruro, del líquido que se examina.

Si el agua ensayada contiene como única impureza el tantas veces citado  $CaCl^2$ , el procedimiento explicado sería exacto; pero como ordinariamente posee —aparte de aquél compuesto— sulfato y carbonato de  $Ca$  y sulfato y cloruro de  $Mg$  (además de pequeñas cantidades de sales alcalinas) resulta que el método no es rigurosamente exacto. Para aproximarse á la verdadera composición del líquido, puede hervirse este durante una hora, á fin de descomponer los bicarbonatos cálcico y magnésico que pueda contener: después se agrega agua destilada hasta restablecer el volúmen primitivo, se filtra y quedarán sobre el filtro los carbonatos neutros de calcio y magnesio, derivados de los bicarbonatos de estas materias que el agua contenía. Si el líquido que pasó al través del papel filtrante, se titra por medio del licor jabonoso, los grados de éste gastados en el titrado, corresponderán al conjunto de sales terrosas que había en el agua, escepción hecha de los carbonatos ácidos de calcio y magnesio. Por ejemplo: si al dosificar el agua antes de la ebullición se invirtieron  $24^{\circ}$  hidrotimétricos, y después de aquella calefacción se gastan  $14^{\circ}$ , hay que admitir teóricamente que estos últimos corresponden á los cloruros y sulfatos de  $Ca$  y  $Mg$ . Pero como la práctica ha demostrado que la ebullición del agua no transforma la cantidad total de los bicarbonatos que aquella contiene en neutros, sino que queda sin descomponer un peso tal de aquellos que corresponde á  $3^{\circ}$  hidrotimétricos, resulta que hay que restar los  $3^{\circ}$  indicados de los  $14^{\circ}$  anteriormente obtenidos. En consecuencia  $11^{\circ}$  representarán la dosis de cloruros y sulfatos calcáreos y magnesianos, y  $13^{\circ}$  corresponderán á los bicarbonatos de calcio y de magnesio.

Si en otra muestra se precipitan los compuestos cálcicos por medio del oxalato de amonio, y si después se filtra, se deseca, y se calcina el residuo sólido, y si luego se disuelve este de nuevo en agua, podrá dosificarse en el líquido así obtenido, por medio del licor hidrotimétrico, la cantidad total de sales de magnesio que contenía el agua analizada. Respecto á las sales alcalinas, puede prescindirse de ellas, pues de ordinario existen en pequenísimas cantidades en las aguas potables.

Si el resultado del titrado acusa menos de 30° hidrotimétricos, el agua es buena para beber, para los usos domésticos, y para generadores de vapor. Si las divisiones empleadas en la dosificación están comprendidas entre 30 y 60, el líquido no debe emplearse ni para los usos culinarios, ni para beber ni para lavar; sólo puede usarse para alimentar calderas. Pasado aquél límite, no sirve para ninguno de los usos antes indicados.



## Capítulo 6.º

### ANÁLISIS DE PRODUCTOS FERREOS.

#### Artículo 1.º—Ensayo de los minerales de hierro.

68, *Generalidades.*—Siendo el hierro el metal que más múltiples y complejas aplicaciones tiene, hay que obtenerlo en grande escala y tender á que los productos siderúrgicos reunan aquellas propiedades que los hacen aptos para los usos industriales. Siendo las sustancias férreas, primera materia obligada para la fabricación de armas-montajes, proyectiles, etc.; y estando en España encomendada su obtención al cuerpo de Artillería, se comprende la excepcional importancia que para nosotros tiene, todo lo que con aquél metal se relacione.

En la Siderurgia se deja dicho que los productos allí estudiados, no pueden ni deben contener *Fe* químicamente puro, por las razones allí apuntadas. Se deja también especificado cuales son los minerales de hierro que pueden ser considerados como menas.

Sabido és, por otro lado, que para el tratamiento de aquellas en el horno alto, es preciso agregar fundentes apropiados, á fin de escorificar las impurezas y obtener hierros colados más ó menos puros, que luego, por alguno de los procedimientos de afinó allí estudiados, se transforman en hierros ó en aceros.



Ahora bien; para elegir convenientemente los fundentes, así como para determinar la riqueza en *Fe* de la mena, es preciso efectuar un análisis de ésta. Puede llevarse á cabo por los dos métodos generales que dejamos estudiados en el comienzo de estas Nociones. Vamos á hacer aplicación de ellas á los óxido; y carbonatos de hierro.

69. *Análisis por vía húmeda de un mineral de hierro*— Se empieza por tomar la muestra de la mena, procurando represente su composición media. Para, ello y puesto que su constitución no es homogénea, se reduce primeramente á polvo grueso una porción de aquella, tomada de diferentes partes; se mezcla bien el conjunto y después se coge una porción que se tritura hasta obtener un polvo ténue. Para quebrantar y moler imperfectamente las menas, se hace uso de un yunque de acero, y para pulverizar las arenas finas, se emplea primero un mortero de acero, y después otro de ágata.

Obtenida así la muestra, se divide en siete porciones de tres á cinco gr. de peso cada una: en la 1.<sup>a</sup> se dosifica el *Si*, *Al*, *Mn*, *Ca* y *Mg*: en la 2.<sup>a</sup> el  $S^2$ : en la 3.<sup>a</sup> el  $P^4$ : en la 4.<sup>a</sup> el  $CO^2$ : en la 5.<sup>a</sup> el  $H^2O$ : en la 6.<sup>a</sup> las sustancias orgánicas y en la 7.<sup>a</sup> el *Fe*.

*a. Disolución.*— Las menas férreas son suficientemente atacadas por los ácidos enérgicos, para poder, en las soluciones obtenidas, determinar la cantidad de los diferentes cuerpos simples que las constituyen. Más para ello es preciso que estén los minerales en grado extremo de división, que los ácidos sean concentrados y que se agite el conjunto con gran frecuencia; además hay que favorecer la disolución elevando la temperatura á un grado variable según la naturaleza del ácido empleado ( $50^0$  si es el  $HCl$ , y á la de ebullición si es el  $SO^4H^2$ ).

Si el residuo sólido de la solución es coloreado, se

evapora aquella á sequedad en el baño-maría, se le agrega nueva cantidad de ácido, se dilue en agua y se filtra: el depósito que reste sobre el filtro, se lava, deseca, y calcina en un crisol de *Pt*.

Si después de la calcinación, el residuo no es aún blanco, lo que induce á creer que no hubo disolución completa de los metales en el ácido primitivo, se funde aquél con cinco veces su peso de  $\text{CO}^3\text{Na}^2$  y  $\text{CO}^3\text{K}^2$ , hasta que cese el desprendimiento gaseoso. Se toma por el agua, se le une nueva cantidad del ácido para disolver la parte de los metales que no lo hayan sido anteriormente, y á fin de eliminar la sílice y las demás sustancias insolubles se vuelve á evaporar á sequedad, se agrega algo de ácido y de agua, y se filtra. El líquido que pasa á través del filtro, se une al procedente de la primera solución.

$\beta$  *Dosificación del Si*.—Se pesan exactamente dós gramos de polvo fino del mineral, siguiendo las reglas que quedan indicadas en el párrafo 26, y se echan en un vaso de vidrio: se tratan por el  $\text{HCl}$  puro y en éxceso y mejor por el agua régia, ó por una mezcla de  $\text{HCl}$  y  $\text{ClO}^3\text{K}$ . Se favorece la disolución elevando la temperatura y agitando de tiempo en tiempo con una varilla de vidrio.

De este modo, la parte de  $\text{S}^2$  y de  $\text{P}^4$  que haya en el mineral formando sulfuros y fosfuros, desaparece en forma de  $\text{H}^2\text{S}$  y  $\text{H}^3\text{P}$ ; la otra parte que constituye sulfatos y fosfatos no sufre alteración. El *Si* que exista se trasforma en sales de la forma de  $\text{SiO}^4\text{X}^4$ , y los metales en los cloruros correspondientes.

Terminada la solución, se evapora á sequedad y se vuelve á tratar por el  $\text{HCl}$ , á fin de descomponer los  $\text{SiO}^4\text{X}^4$ , en  $\text{SiO}^2$  y  $\text{XCl}$ . Se facilita la reacción por medio del calor y cuando se ha verificado aquella, se agre-

ga agua destilada y se filtra, echando también en el filtro las aguas de lavado del recipiente en que se llevó á cabo la operación.

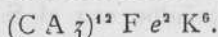
El residuo sólido que queda sobre el filtro, se lava con  $H^2O$  acidulado con  $HCl$ , para lograr que los vestigios de  $XCl$  que estén mezclados con el  $SiO^2$  desaparezcan: luego se lava con agua pura hasta lograr que una última gota del lavado, tratada por el  $AzO^3Ag$  no dé enturbiamiento. Esto demostrará que no se forma  $AgCl$  insoluble, y por consiguiente, que no existen ya  $XCl$  sobre que obrar.

Sobre el filtro habrán quedado las materias insolubles: se desecan, se separan del filtro, se incinera éste, y sus cenizas se echan en un crisol de  $Pt$  con aquellas sustancias. El conjunto se calcina al rojo en una mufla, primero moderadamente, y luego á mayor temperatura. Si después de la calcinación el residuo es muy blanco y, si solo se trata de un ensayo ordinario, se pesa, y restando del peso así obtenido el de las cenizas del filtro, se obtiene el peso  $P$  de  $SiO^2$  que había en los dos gr. de la muestra de que se partió.

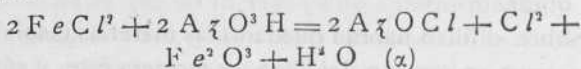
Pero si el producto de la calcinación es coloreado, ó si se trata de un análisis muy exacto, se le agrega siete veces su peso de  $CO^3Na^2$  y  $CO^3K^2$  mezclando éstos cuerpos en proporciones equimoleculares: se funde el conjunto al soplete durante diez minutos, y así todo el  $SiO^2$  formará  $SiO^4K^4$  y  $SiO^4Na^4$ . Se deja enfriar en  $H^2O$  y luego se agregan  $HCl$  y  $H^2O$  para descomponer los silicatos anteriormente indicados, y esto logrado se filtra. El depósito que queda sobre el filtro, se deseca, calcina y pesa. El nuevo peso  $P'$  obtenido es de sílice pura.

$\gamma$  *Dosificación del Al.*—El líquido que pasó á través del filtro al obtener en la operación anterior el  $SiO^2$ , contendrá los metales al máximun de cloruración. Pero

por si existe alguna cantidad de  $Fe$  en forma de  $FeCl^2$ , se hierva la disolución con  $AzO^3H$ , lográndose así que el cloruro ferroso se convierta en férrico: se termina la operación cuanto unas gotas del licor colocadas sobre una placa de porcelana, no den reacción con el



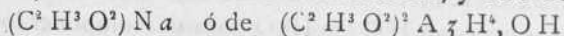
Respecto á la acción del  $AzO^3H$  sobre el  $FeCl^2$ , que dá como resultado la trasformación de este último en  $Fe^2Cl^6$ , hay diversas opiniones: unos admitiendo la reacción:



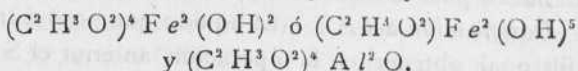
dicen que parte del  $Cl^2$  en estado nascente, reacciona sobre el  $FeCl^2$  que haya en exceso, trasformándose en  $Fe^2Cl^6$ , y la otra parte de aquél metalóide lo hace sobre el  $Fe^2O^3$  desplazando el  $O^2$  y ocupando su lugar.

Otros suponen que el  $Cl^2$  libre de la ecuación  $(\alpha)$  obra sobre el  $H^2O$ , formando  $HCl$ , y como también existe  $AzO^3H$  en exceso, se formará agua régia, la que perclorurará el  $Fe$ .

Se deja enfriar la solución y en ella se neutraliza el el exceso de  $AzO^3H$  por medio del  $AzH^3, OH$ : una vez esto conseguido y comprobado por el tornasol, se precipita el  $Fe$  y el  $Al$ , agregando por cada gr. de mineral disuelto, un  $cm^3$  de  $C^2H^4O^2$  concentrado, y otro de



y elevando la temperatura á la de ebullición durante algunos minutos en una cápsula de porcelana. Así se formarán sub-acetatos insolubles de  $Fe$  y  $Al$  cuyas fórmulas son:



Si el producto contenía  $P^3$ , este se habrá oxidado y

unido al  $F e$  dando lugar al  $P^2 O^3 F e^2$ , sal insoluble que se precipitará en unión de las dos anteriores.

El  $M n C l^2$  se transformará en  $(C^2 H^3 O^2)^3 M n$  soluble; los demás cloruros no sufren alteración.

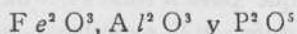
Se deja reposar el residuo sólido y se filtra: se lava el precipitado repetidas veces con agua en ebullición mezclada con el acetato empleado, hasta que las aguas del lavado no den reacción con el  $A \zeta O^3 A g$ . Se disuelve después en pequeña cantidad de  $H C l$ , se calienta hasta la ebullición y así se transformarán los sub-acetatos férrico y aluminico en percloruros: el  $P^2 O^3 F e^2$  hará la doble descomposición con el  $H C l$  dando lugar á  $P O^3 H^3$  y  $F e C l^2$ ; se agrega  $A \zeta H^4$ ,  $O H$ , para formar



continuando la ebullición durante algunos minutos. Además el  $M g C l^2$  se habrá convertido en  $M g C l^2$ ,  $A \zeta H^4 C l$ .

Cuando se ha depositado el residuo sólido, se filtra y se lava con agua en ebullición hasta que la del lavado no dé reacción con el  $A \zeta O^3 A g$ . Se deseca el precipitado, se separa con precaución del filtro, el que se incinera aparte, y el conjunto se calcina en un crisol de porcelana, hasta obtener un peso invariable  $P$ .

Este, representa las cantidades de



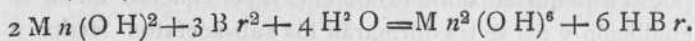
que había en la sustancia ensayada. Como en operaciones aparte, y que luego se detallan, se dosifica el  $F e$  y el  $P^4$ , y como fácilmente se deducen los pesos  $p$  y  $p'$  de  $F e^2 O^3$  y  $P^2 O^5$  que pueden formarse con aquellas cantidades de  $F e$  y de  $P^4$ , resulta que la diferencia  $P - (p + p')$  será aproximadamente el peso de  $A l^2 O^3$  que se busca.

δ *Dosificación del Mn, Ca y Mg.*—Acabamos de decir al dosificar el  $A l$ , que cuando se separaban aquél me-

tal y el  $F e$  en forma de acetatos básicos, pasaban al través del filtro el

$(C^2 H^3 O^2)^2 M n$ , el  $C a C l^2$  y el  $M g C l^2$ ,  $A \zeta H^4$ ,  $C l$ .

Para determinar el peso del  $M n$ , se trata esta mezcla por el  $A \zeta H^4$ ,  $O H$  que hará la doble descomposición con el acetato manganeso: los cloruros no sufren variación. Se agrega  $B r^2$  ó agua de  $B r^2$ . se agita con cuidado, y así el  $M n (O H)^2$  se peroxidará según la ecuación:



Por la formación de éste último cuerpo, la solución será ácida: se le unen unas gotas de  $C O^3 N a^2$  para neutralizarla en parte, se calienta moderadamente primero y luego hasta la ebullición para expulsar el  $B r^2$  libre y después se filtra. Se lava el precipitado que será de  $M n^2 (O H)^6$ , con  $H^2 O$  acidulada con un uno por 100 de  $H C l$ , se deseca, se separa é incinera el filtro, y se calcina fuertemente el conjunto en un crisol de  $P t$  que se coloca en una mufla. Así se deshidratará el hidrato mangánico, obteniéndose el  $M n^3 O^4$ . Se enfría el crisol en un desecador y se pesa: si del peso obtenido se resta el peso del recipiente, se obtendrá el del óxido rojo, y por una proporción se pasa al de  $M n O$  que existía en la mena analizada.

En el líquido que pasó á través del filtro al separar el  $M n^2 (O H)^6$  se dosifica el  $C a$  existente bajo la forma de  $C a C l^2$ , agregando á aquél en caliente primero  $A \zeta H^4$ ,  $C l$  y después  $C^2 O^4 (A \zeta H^4)^2$ : de este modo se habrá formado  $C^2 O^4 C a$  insoluble. Se deja en reposo el precipitado durante doce horas, se filtra y lava durante mucho tiempo: después se deseca y calcina moderadamente quedando un residuo sólido de  $C O^3 C a$  que se pesa.

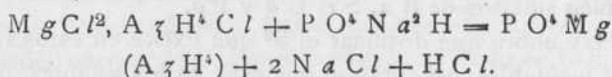
También puede dosificarse el  $C a$  en forma de  $C^2 O^4 C a$  por medio del camaleón: para ello basta recordar lo dicho

en el párrafo 58 de estas Nociones. Allí vimos que 8 unidades ponderales de *F e* corresponden á 9 de  $C^2 O^4 H^2$ ,  $2 H^2 O$ : por lo tanto, una parte de *F e* equivale á  $\frac{9}{8}$  de  $C^2 O^4 H^2$ ,  $2 H^2 O$ . Además una parte de  $C^2 O^4 H^2$ ,  $2 H^2 O$  contiene  $\frac{4}{7}$  de  $C^2 O^3$ , y como por otro lado la cantidad de *C a O* que se une al  $C^2 O^3$  para formar  $C^2 O^4 C a$  está en la relación  $\frac{7}{9}$  resulta que á la unidad de *F e*, corresponderá de *C a O* el producto fraccionario

$$\frac{9}{8} \times \frac{4}{7} \times \frac{7}{9} = \frac{1}{2}.$$

Es decir, que si un  $cm^3$  de la solución permangánica de que se disponga, titra por ejemplo 10 mg. de *F e*, cada  $cm^3$  de ella titrará 5 mg. de *C a O*.

Finalmente para dosificar el *M g* que en forma de *M g C l<sup>2</sup>*, *A  $\zeta$  H<sup>4</sup> C l*, pasó al través del filtro al separar el  $C^2 O^4 C a$ , se agrega al líquido en frío, una solución de  $P O^4 N a^2 H$ , se agita con una varilla sin tocar las paredes del vaso y se verificará:



Se deja reposar durante doce horas, se filtra y lava el precipitado con *A  $\zeta$  H<sup>4</sup>*, *O H* diluido, hasta que el  $H^2 O$  del lavado acidulado con *A  $\zeta$  O<sup>3</sup> H* no se enturbie por una gota de una solución de *A  $\zeta$  O<sup>3</sup> A g*. Se deseca, se separa del filtro, se incinera este por separado, se unen las cenizas al residuo sólido, y el conjunto se calcina en un crisol con tapadera, primero moderadamente y después muy fuertemente: y así se habrá transformado el  $P O^4 M g A \zeta H^4$ , en  $P^2 O^7 M g$ . De este peso se pasa por un sencillo

cálculo al de  $MgO$  que había en los dos gr, del mineral de que se partió.

Σ *Dosificación del  $S^2$* .—Se toman cinco gr. de la mena reducida á polvo fino y se mezclan en un gran recipiente de vidrio, con una solución concentrada de  $ClO^3K$  (10 gr. de la sal pura, por  $200\text{ cm}^3$  de  $H^2O$ .) Se eleva la temperatura á la de ebullición y en este estado se agregan á la mezcla  $60\text{ cm}^3$  de  $HCl$  de 1.12 de densidad. El hervor debe durar sin interrupción durante una hora: en su transcurso se puede agregar otro poco de  $HCl$ : después se evapora á sequedad en una cápsula de porcelana calentada en el baño-maría. Una parte de los metales habrán formado cloruros y los metalóides sus anhídridos: parte de éstos reaccionará sobre aquella porción de los metales que esté libre, dando lugar á las sales oxigenadas correspondientes.

El residuo sólido obtenido se humedece con  $10\text{ cm}^3$  de  $HCl$  y  $30\text{ cm}^3$  de  $H^2O$  y se calienta al baño-maría hasta lograr la disolución de los compuestos solubles: se unen otros  $20\text{ cm}^3$  de  $H^2O$  destilada, y se decanta el líquido en un filtro, dejando en la cápsula el residuo sólido que estará formado de  $SiO^2$  y silicatos insolubles: podrá contener también sulfatos de  $Ba$ ,  $Sr$ ,  $Ca$  y  $Pb$ .

Hay ahora que dosificar el  $S^2$  que existe en estos sulfatos insolubles, así como el que está en los solubles, que habrán pasado á través del filtro.

El azufre existente en estos últimos, se precipita, bajo la forma  $SO^3Ba$  empleando gota á gota un licor titrado de  $BaCl^2$  hasta que no se forme precipitado y efectuado las operaciones numéricas que repetidas veces quedan indicadas.

Respecto al  $S^2$  que haya en los sulfatos insolubles, se procede como sigue. Se les unen  $5\text{ cm}^3$  de  $HCl$  y  $15\text{ cm}^3$  de  $H^2O$  y agitando con cuidado, se calienta el conjunto al



baño-maría durante tres horas, á fin de disolver por completo el  $\text{SO}^4 \text{Ca}$ . Después se filtra y se lava con  $\text{H}^2 \text{O}$  en ebullición hasta que las del lavado no den reacción de  $\text{Fe}$  con el  $\text{CA} \zeta \text{SK}$  ni con el  $(\text{CA} \zeta)^6 \text{FeK}^4$ . El líquido filtrado que contendrá el  $\text{SO}^4 \text{H}^2$  que formaba parte del  $\text{SO}^4 \text{Ca}$ , se hace hervir durante algunos minutos en unión de  $\text{BaCl}^2$ . Luego se deja enfriar y se le une  $\text{AZH}^+$ ,  $\text{HO}$ . Al cabo de 24 horas se filtra y se dosifica el  $\text{SO}^4 \text{Ba}$  obtenido.

Finalmente se deseca el residuo que quedó sobre el filtro en la operación anterior (que contendrá los demás sulfatos insolubles y los silicatos) y se le funde con cinco veces su peso de  $\text{CO}^3 \text{Na}^2$  y  $\text{CO}^3 \text{K}^1$ . El resultado de la fusión se trata por el  $\text{H}^2 \text{O}$  y el  $\text{H}^2 \text{S}$  para precipitar el  $\text{Pb}$  en forma de  $\text{PbS}$ . Se filtra, y en el residuo sólido se dosifica el sulfuro de plomo, y en el líquido los de  $\text{Ba}$  y  $\text{Sr}$ .

ψ *Dosificación del C.*—La poca importancia que tiene la mayor ó menor cantidad de  $\text{CO}^2$  que contengan las menas, tanto en el valor de éstas, como en su tratamiento, hace que no sea preciso una dosificación muy exacta de aquél anhídrido: así es que se calcula ordinariamente por la pérdida de peso que experimenta la muestra, al tratarla por un ácido enérgico. Entre los diversos aparatos que pueden usarse, describiremos el representado en la fig. 87 que es muy sencillo y apropiado al objeto.

Consta de un globo  $\text{A}$  de  $50 \text{ cm}^3$  de capacidad, en el que se coloca un gr. del mineral y  $15 \text{ cm}^3$  de agua en ebullición. Se cierra herméticamente con un tapón de caoutchout que tenga dos orificios: por el uno pasa el tubo de vidrio  $a$  que llega hasta el fondo y va cerrado en su parte superior por una varilla de vidrio rodeada por un tubo de caoutchout  $b$ . Por el otro orificio  $m$  del tapón, pasa un segundo tubo  $c$  de vidrio recurvado que llega al fondo de

otro matr z B de 40 cm<sup>3</sup> de cabida y que v  lleno hasta su mitad de S O<sup>4</sup> H<sup>2</sup> concentrado; en el caoutchout que tapa el recipiente B, existe otro tubo *d* que comunica con la atmósfera.

Montado el aparato se pesa y luego se aspira con precaución por el tubo *d*: algunas burbujas de aire pasarán de A   B y al cesar en la aspiración, el S O<sup>4</sup> H<sup>2</sup> se elevará en la rama izquierda del tubo *c*. Se espera algún tiempo para ver si el nivel de el líquido permanece constante, asegurándose así de que los tapones cierran hermeticamente.

Esto comprobado, se vuelve   aspirar por *d* hasta que se logre que pase   A una pequeña cantidad de S O<sup>4</sup> H<sup>2</sup>. Entónces se desprenderá una cierta dósis de C O<sup>2</sup> que pasa   B y deja, al atravesar el ácido sulfúrico, el H<sup>2</sup> O que pudiera arrastrar. Cuando cese el desprendimiento, se repite la succión y así se continúa hasta que no se desprendan gases, cuidando de que B no se vacíe del todo. Después se calienta poco   poco el globo A hasta la ebullición; habrá un nuevo desprendimiento de C O<sup>2</sup> y así se continúa hasta que terminen de pasar burbujas.

Llegado este momento, se deja de calentar el depósito A: se quita el tapón del tubo *b* y se une el extremo de éste, por el intermedio de otro de goma, con un tercero en forma de U que tenga en una de sus ramas C a C l<sup>2</sup> y en la otra piedra pómez empapada en S O<sup>4</sup> H<sup>2</sup>. Por efecto del enfriamiento el aire desecado entra por *b* en A: durante este tiempo se tapa el tubo *d* con una varilla de vidrio recubierta por un tubito de caoutchout. Cuando el enfriamiento es completo y no se desprenden burbujas en el líquido contenido en A, se aspira durante algunos instantes por *b* con objeto de espulsar el resto de C O<sup>2</sup> que queda aún en el aparato. Resta solo volver   poner en *b* el tapón primitivo; y pesar de nuevo el conjunto de globos

y tubos. La diferencia entre la pesada que se hizo al empezar el experimento y la actual, será aproximadamente el peso de  $\text{CO}_2$  que existía en la muestra.

λ *Dosificación del  $\text{P}^4$* .—Se toman cuatro gr. de la sustancia reducida á polvo y se tratan por  $50 \text{ cm}^3$  de agua régia formada por cantidades iguales de  $\text{HCl}$  y  $\text{A}\zeta\text{O}^3\text{H}$ ; la disolución (que debe durar largo tiempo) se favorece por el calor y luego se evapora á sequedad en el baño-maría. El residuo sólido se humedece con  $20 \text{ cm}^3$  de  $\text{A}\zeta\text{O}^3\text{H}$ , se calienta durante algún tiempo, se dilúe en  $\text{H}^2\text{O}$ , se filtra, y se lava en tan poca agua como sea posible.

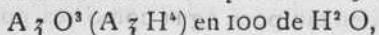
En el líquido obtenido los metales estarán en forma de cloruros y los metalóides formarán los ácidos correspondientes: pero si se teme que en el depósito que quedó sobre el filtro haya aún  $\text{P}^4$ , se desagrega aquél por fusión y la masa obtenida se trata por el  $\text{H}^2\text{O}$  acidulada por el  $\text{A}\zeta\text{O}^3\text{H}$  y se evapora. Se vuelve á disolver en el  $\text{A}\zeta\text{O}^3\text{H}$ , se filtra y el líquido que atraviesa el filtro, se une al anteriormente obtenido. El conjunto se concentra hasta reducirlo á  $80 \text{ cm}^3$  y en él se dosifica el  $\text{PO}^4\text{H}^3$  por precipitación, tratándolo por el molibdato de amonio, para obtener fosfomolibdato insoluble.

Para preparar el reactivo se disuelven en un litro de  $\text{H}^2\text{O}$  destilada,  $150 \text{ gr.}$  de  $\text{MoO}^4(\text{A}\zeta\text{H}^3)^2$  del comercio, y el líquido obtenido se vierte poco á poco en un litro de  $\text{A}\zeta\text{O}^3\text{H}$  de  $1.2$  de densidad: se deja reposar durante algunos días, y luego se filtra.

Por otro lado á la disolución de la mena antes indicada, se le agrega  $\text{A}\zeta\text{O}^4, \text{OH}$ , evitando se produzca un enturbiamiento persistente.

Después se echan en un frasco de vidrio  $25 \text{ cm}^3$  del licor molibdénico, se calientan hasta  $40^\circ$  y se les agrega—removiendo constantemente—la disolución del mineral,

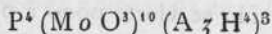
calentada también á aquella temperatura. Se deja la mezcla en reposo doce horas, manteniendo el calor á 45° y luego para comprobar la completa precipitación del  $\text{P O}^4 \text{H}^3$ , se toma una pequeña cantidad del líquido y se mezcla con un volúmen igual de la solución del molibdato: se deja la mezcla en reposo durante algunas horas, y se observa al cabo de ellas si se formó ó no nuevo precipitado. Comprobado así que no queda ácido fosfórico por precipitar, se filtra y lava repetidas veces, se humedece con  $\text{A } \zeta \text{ O}^3 \text{H}$ , se le agrega una disolución compuesta de 15 á 20 partes de



continuando la loción hasta que todo el  $\text{F e}$  haya desaparecido.

El precipitado se echa en un crisol de porcelana, se evapora á sequedad, y se sigue calentando hasta alcanzar la temperatura de 200° á fin de eliminar el  $\text{H}^2 \text{ O}$  y el  $\text{A } \zeta \text{ O}^3$ ,  $\text{A } \zeta \text{ H}^4$ : después se deja enfriar el crisol cubierto, y se pesa. Como en el filtro quedarán siempre adheridas algunas partículas del precipitado, se echa en aquél  $\text{A } \zeta \text{ H}^4$ ,  $\text{O H}$ , que las disolverá y pasarán á través del papel: la solución se acidula con  $\text{A } \zeta \text{ O}^3 \text{H}$  en exceso y se evapora á sequedad. El residuo sólido se une al precipitado anterior.

Del peso de.



obtenido se pasa por una sencilla proporción al de  $\text{P}^4$  ó al del  $\text{P}^2 \text{ O}^5$  que había en los cuatro gr. del mineral de que se partió.

$\gamma$  *Dosificación del agua y de las sustancias orgánicas.*—En los minerales que están exentos de  $\text{CO}^2$  y en los que el  $\text{F e}$  está todo bajo la forma de  $\text{F e}^2 \text{ O}^3$ , se puede emplear el procedimiento siguiente, con relativa exactitud. En un crisol inclinado y descubierto, se calcina moderada-

mente primero, y fuertemente después, la muestra pulverizada, hasta que dos pesadas consecutivas no acusen variación: la pérdida de peso indicará el del agua y sustancias orgánicas que contenía aquella.

En el caso en que el mineral contenga  $\text{CO}_2$  es preciso operar en el aparato representado en la fig. 87. Consta de un tubo de bola  $d$  de vidrio poco fusible, que se calienta á la lámpara y que tiene en su interior la muestra: por su extremo  $g$  está en comunicación con un gasógeno lleno de aire, cuyo fluido (para desecarse) atraviesa el frasco  $b$  en el que hay  $\text{SO}_3 \text{H}^2$  concentrado, y la bola  $c$  que contiene  $\text{CaCl}^2$ : á falta del gasógeno, se aplica en  $O$  un aspirador. El otro extremo  $f$  se une herméticamente al tubo  $a$  en el que se pone  $\text{CaCl}^2$  y que se pesa previamente. El aumento de peso en  $a$  o indica la cantidad de agua, que hay en el mineral ensayado.

Las sustancias orgánicas pueden ser dosificadas por el  $\text{CuO}$ , según se deja dicho en el análisis elemental: pero si además de aquellas materias contuviese la mena,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}^2\text{O}$ , es necesario dosificar estos compuestos en muestras separadas y restar los pesos obtenidos, de los totales que acuse al análisis elemental. Empero: como el análisis directo de las sustancias orgánicas es algo complicado y para el caso presente no exige ser muy riguroso, es suficiente determinar aquellas indirectamente, restando de ciento la suma de los pesos centesimales de todos los demás cuerpos que constituyen la mena.

$\pi$  *Dosificación del Fe.*—Los compuestos de este metal pueden ser dosificados trasformándolos en sales ferrosas y empleando el camaleón, según queda detallado en el párrafo 58 de estas nociones. También pueden convertirse en sales férricas, ensayando después con el  $\text{KI}$  según queda manifestado en el párrafo 62, letra B.

Pero aparte de estos procedimientos, en casos como el presente, en que todo el *Fe* está en forma de sal al máximo, puede hacerse el titrado por medio del

$\text{SnCl}_2$ , el  $\text{KI}$  y el  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$ .

Para ello se colocan diez gr. de la sustancia en un matríz de un litro de capacidad, á cuyo cuello se adapta un embudo por el que se van echando poco á poco, 120  $\text{cm}^3$  de  $\text{AsO}_3\text{H}$  puro y cuya densidad sea 1.20. Cuando termine la efervescencia, se calienta la materia á una ebullición moderada, hasta que toda la masa se haya disuelto. Los metalóides se habrán oxidado y los metales habrán formado azoatos. Se vierte el contenido del matríz y las aguas del lavado del mismo, en una cápsula de porcelana y se evapora á sequedad en el baño de arena, removiendo el conjunto; hacia el final se agregan 5 gr. de  $\text{AsO}_3$  ( $\text{AsH}^4$ ). Luego se calienta directamente al fuego hasta lograr la descomposición de los azoatos en óxidos; esta transformación se facilita por la adición de  $\text{AsO}_3$  ( $\text{AsH}^4$ ).

El residuo se trata en caliente por el  $\text{HCl}$  fumante hasta que los óxidos se hayan descompuesto en percloruros y agua, se dilúe el todo en  $\text{H}_2\text{O}$  y se filtra para separar la sílice y el grafito. El líquido filtrado se evapora de nuevo con  $\text{AsO}_3\text{H}$ , ya para expulsar el exceso de  $\text{HCl}$  que pudiera haber ya para perclorurar el *Fe*. El depósito resultante, (que contendrá los cloruros al máximo de los metales existentes en el producto siderúrgico) se dilúe en un litro de  $\text{H}_2\text{O}$  y en 50  $\text{cm}^3$  de él, se dosifica el  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$  por medio de un licor titrado de  $\text{SnCl}_2$ . La cantidad de *Fe* así obtenida será la vigésima parte de la que había en los diez gramos de que se partió.

La dosificación del *Fe* existente en el  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$  por medio del  $\text{SnCl}_2$ , se funda en la propiedad que tiene éste último compuesto, de reducir el primero, al estado de

$F e C l^2$ , cambiando aquél, su color amarillento por e, verde tan ténue, que parece incoloro. Es preciso pues tener una disolución de  $S n C l^2$  conocida: ó lo que es lo mismo, de la que se sepa á qué peso de  $F e$  corresponde cada  $cm^3$  gastado de ella. Y como por otro lado, el titrado se hace ordinariamente por diferencia, se necesita otra solución de  $I^2$  en  $K I$  y  $H^2 O$ .

Para obtenerlas se puede operar como sigue. Se prepara un licor titrado de  $F e^2 C l^6$ , disolviendo 10,04 gramos de un hilo fino y limpio de hierro dulce, en  $H C l$ ; se opera en un matr az de cuello inclinado. Cuando la soluci on ha terminado y no quedan m as que algunos r esiduos de  $C$  en suspensi on en el l iquido, se le agrega por peque nas porciones  $C l O^3 K$ , y se mantiene el conjunto durante algunas horas   a una ebullici on moderada. As ı se transformar  a el  $F e C l^2$  en  $F e^2 C l^6$  y habría desaparecido el  $C$ ; cuando no se note el olor característico del  $C l^2$  libre, es preciso indagar si queda alguna cantidad de  $F e C l^2$ , y para ello se ensaya una gota del l iquido con otra de  $(C A \tau)^{12} F e^2 K^6$  presentándose una coloraci on azul, caso de existir aquella sal ferrosa. De no manifestarse la coloraci on indicada, todo el  $F e$  estará en forma de  $F e^2 C l^6$ ; y esto logrado, se deja enfriar la soluci on, se dil e en agua pura hasta obtener exactamente un litro, y se obtiene as ı un licor tipo que en cada  $cm^3$  contiene 0,01 gr. de  $F e$ .

Este l iquido es el que sirve para titrar la soluci on de  $S n C l^2$  que ha de emplearse   su vez en la dosificaci on del  $F e$  existente en los 50  $cm^3$  de la materia analizada. Para preparar el licor estanoso, se introduce en un matr az grande,  $S n$  puro en granalla, y se trata en caliente por el  $H C l$  exento de impurezas, cuya densidad sea 1,12: cuando haya cesado el desprendimiento gaseoso, se decanta la soluci on concentrada as ı obtenida (  fin de separar el  $S n$  no disuel-



to) y se la dilúe en nueve veces su volúmen de H C l cuya densidad sea 1,16. Este licor se titra por medio del anteriormente indicado de F e<sup>3</sup> C l<sup>6</sup>, deduciéndose qué peso de F e corresponde á cada cm<sup>3</sup> de él. Para ello basta ir vertiéndolo gota á gota en 10 cm<sup>3</sup> del anterior, hasta que éste pierda su color amarillento y se vuelva incoloro. Se lee el número N de cm<sup>3</sup> gastados en neutralizar los 10 cm<sup>3</sup> de la solución cloro-férrica (que contienen 0,1 gr. de F e), y por lo tanto cada cm<sup>3</sup> de la disolución cloro-estanosá corresponderá á  $\frac{0,1}{N}$  gramos de F e.

De este modo puede hacerse el titrado directo del licor tipo de S n C l<sup>2</sup>; pero como es muy difícil reconocer el momento preciso en que termina la operación, es más conveniente operar por diferencia. En este caso hace falta una tercera solución de riqueza conocida de I<sup>2</sup>. Para obtenerla se disuelven en un litro de H<sup>2</sup> O, 20 gr. de K I y á continuación 12,7 gr. de I<sup>2</sup> (el K I no juega más papel que facilitar la solución dei I<sup>2</sup> en el H<sup>2</sup> O.)

Para determinar cuantos cm<sup>3</sup> del líquido estanosá saturan un cm<sup>3</sup> del yódico, se tomán 2 cm<sup>3</sup> del primero, se dilúen en 5 cm<sup>3</sup> de H<sup>2</sup> O, y se le agregan unas gotas de la disolución en H<sup>2</sup> O de C<sup>6</sup> H<sup>10</sup> O<sup>5</sup> (esta última se obtiene mezclando una parte de almidón pulverizado, con cien de agua, haciendo hervir la mezcla, removiéndola constantemente, dejándola enfriar, y decantándola.) Por medio de una bureta de llave, se deja escurrir lentamente la solución de I<sup>2</sup>, hasta que una última gota dé al conjunto un color azul persistente. Se lee el número N' de cm<sup>3</sup> gastados en obtener este resultado, y  $\frac{2}{N'}$  será el número entero ó fraccionario de cm<sup>3</sup> del licor de S n C l<sup>2</sup>, que corresponden á un cm<sup>3</sup> del líquido yodado.



Esto sabido, se miden diez  $\text{cm}^3$  del licor cloro-férrico y se tratan por un número  $N$  de  $\text{cm}^3$  del cloro-estanso, tal que esté éste último en exceso; se titra este exceso  $N'$  por medio de la solución yódica, y  $N - N''$  será exactamente el número de  $\text{cm}^3$  del licor estanso que corresponden á 10  $\text{cm}^3$  del férrico, por lo tanto,  $\frac{N - N''}{10} \text{cm}^3$  de  $\text{SnCl}_2$  neu-

tralizarán un  $\text{cm}^3$  de la solución de  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$  ó sea 0,01 gr. de  $\text{Fe}$ .

Finalmente: si se eleva á la de ebullición la temperatura de los 50  $\text{cm}^3$  de la sustancia analizada de que anteriormente se hizo mérito, y se vierte gota á gota el licor estanso hasta obtener, por agitación, la decoloración completa; si se deja enfriar y se agregan unas gotas de la solución de  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$ , (para dosificar el exceso de  $\text{SnCl}_2$  por medio de la solución yódica), se obtendrá el número  $N_1$  de  $\text{cm}^3$  realmente gastados en la decoloración dicha. Bastará dividir

$N_1$  por  $\frac{N - N''}{10}$  para que el cociente exprese el número de centígramos de  $\text{Fe}$  que existían en los 50  $\text{cm}^3$  de la solución clorhídrica del producto siderúrgico.

La solución de  $\text{SnCl}_2$  se altera rápidamente en contacto del aire, por lo tanto, sinó se emplea recientemente preparada, es preciso conservarla en una atmósfera de  $\text{CO}_2$ , y de tiempo en tiempo comprobar su título por medio de la de  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$  que haya servido para fijarlo por primera vez.

Este procedimiento no es rigurosamente exacto si la materia analizada contiene cantidades apreciables de  $\text{Cu}$  y de  $\text{As}^3$ . En este caso es preferible proceder por medio del  $\text{MnO}^3\text{K}$ , según se deja expresado en el párrafo 58, letra  $\delta$ , de estas nociones.

70. *Análisis por vía seca de un mineral de hierro.* —

Aunque ordinariamente se analizan las menas de Fe por vía húmeda, también se pueden ensayar por vía seca, si bien este procedimiento ofrece menos ventajas. En efecto: estas consisten en que estudiando cuidadosamente las condiciones de temperatura, y las de la mezcla de minerales, fundentes y combustibles, se pueden obtener resultados bastante precisos que dan á conocer la cantidad de Fe extraíble ó utilizable; y á que para operar no se requieren conocimientos especiales y sí prácticos.

Por el contrario los ensayos por vía húmeda, aunque solo ponen de manifiesto la cantidad total de Fe que contiene la mena, necesitan menos tiempo, al extremo que en el mismo que se gasta en un ensayo por vía seca, se puede determinar por la húmeda qué cantidades de Fe están en forma de protóxido y cuáles constituyendo peróxido. Esto es importante, pues así se deduce si al tratamiento en el horno alto, debe proceder ó no una tostión. Además los gastos de un solo ensayo por vía húmeda son inferiores á los de otro por vía seca; y si se hacen varios por ambos procedimientos, resultan los estipendios muy compensados.

Los análisis de que nos estamos ocupando se lleven á cabo en crisoles (que son ordinariamente de arcilla) los que se revisten interiormente de una brasca formada por carbón molido amasado con gelatina diluída. Si son de plumbagina (mezcla de grafito y arcilla refractaria) se revisten de análoga materia. Los crisoles de arcilla pueden también emplearse sin revestir pero entónces es preciso mezclar carbón al mineral, las escorias retienen algo de Fe, y es imposible pesarlas con exactitud pues se adhieren fuertemente á las paredes del recipiente, á menos de que estas se recubran de plumbagina.

Los crisoles se calientan en hornos de viento de tiro

forzado, pudiendo utilizarse también el representado en la fig 40, que dejamos descrito anteriormente.

α. La composición del lecho de fusión, ó sea de la mezcla de minerales y fundentes, tiene gran importancia. La elección de estos últimos depende de la naturaleza de las gangas; el caso es obtener una escoria bien fluída y en suficiente cantidad para que cubra completamente el culote de fundición.

Si la ganga es arcillosa, se emplea (en pequeños trozos) como fundente la cal, ya en forma de creta, ya de mármol de Carrara, ya de castina: puede agregarse además, espato fluor ó baritina. El empleo del borax no ofrece ventajas en general, porque este cuerpo es muy fusible y tiende á escorificar el hierro; por otro lado, el borato de este metal, una vez formado, es difícilmente descomponible y requiere para ello largo tiempo y muy alta temperatura, originándose así gran gasto de combustible. Si la ganga es caliza se le agregan cuarzo y arcilla, y si fuese cuarzosa se le une dolomía.

La elección de los fundentes queda al arbitrio del ensayador; si bien en los laboratorios que se dedican á este género de trabajos, hay reglas y recetas para la formación de los lechos de fusión de los minerales que se ensayan con más frecuencia. La composición de las escorias no debe separarse mucho de dos y media partes en peso de sílice, por una de alúmina, y por tres de cal.

Cuando no es conocida la naturaleza de las sustancias estériles, se hacen simultáneamente tres ó más ensayos con otras tantas muestras del mismo mineral, empleando las proporciones siguientes; una parte en peso del mineral con cuatro de vidrio y media de cal en la primera muestra: una parte de la mena, con dos y media de vidrio y dos y media de cal en la segunda: y una del mineral con otra de

vidrio y cuatro de cal, en la tercera. La primera composición conviene á las hematites calcáreas y al hierro espático, la segunda á los minerales arcillosos, y la tercera á los siliciosos. Sin embargo, lo mejor es analizar químicamente la ganga y deducir cual es el fundente adecuado.

β. Para efectuar el ensayo se pesan de 3 á 5 gr. del mineral pulverizado, tamizado y desecado á 100°: se mezclan (en las proporciones convenientes) con el fundente adecuado: pudiendo hacerse esta incorporación sobre una hoja de papel con una varilla de vidrio, ó en una cápsula de mezclar con una espátula.

El conjunto se echa en un crisol brascado y por medio de un pincél se agregan las partículas que hayan quedado adheridas al papel ó al recipiente, procurando que la materia caiga en el eje del crisol. Se recubre aquella con una pequeña cantidad de fundentes y así se evita que pequeñas porciones de fundición se reúnan en la parte superior, á la que son arrastradas por la capa de escorias líquidas que se encuentra encima. Se echa carbón en polvo y se cierra con un tapón de carbón vegetal que ajuste bien. Se pone luego la tapadera del crisol y se toman las junturas con arcilla: después se coloca aquél recipiente sobre un disco ó soporte al que se une también con arcilla, y el conjunto se deposita sobre la parrilla de un horno de viento.

La calefacción de éste se hace de arriba á bajo: para ello se rodea el crisol de carbón, y encima se colocan algunos carbones encendidos. Conviene que el fuego se transmita lentamente con objeto de obtener la reducción completa del óxido de hierro. La combustión no debe ser muy enérgica en la primera media hora, después se eleva paulatinamente al blanco muy vivo: terminada la operación que no debe durar más de dos horas, se retira el crisol por medio de las pinzas representadas en las figs. 25 y 26, y

se golpea sobre una mesa á fin de lograr que las partículas de hierro reducido, se separen de la escoria y se reunan en el fondo del crisol. Frío ya éste recipiente se rompe, y se retira el culote metálico que estará unido á las escorias. Si en estas hay globulillos de fundición, se trituran y se separan las partículas férreas de mayor tamaño con el auxilio de unas pinzas, y las más pequeñas por medio de un imán.

Se pesan por separado el producto férreo y las materias escoriáceas. Se hacen ordinariamente dos ensayos: el directo de que se acaba de hablar, y otro de comprobación ó contra-ensayo operando sobre 500 gr. de materia; los resultados obtenidos no deben diferir en más de un uno por ciento de  $F e$ .

El aspecto de las escorias debe ser vítreo, lapídeo ó esmaltado: si tienen color verde pálido, es señal de que se escorificó pequeña parte del hierro y hay que repetir el ensayo con una cantidad mayor de caliza; si el color es verde amarillento, ó pardo, es prueba de que contienen  $F e$  y  $M n$ : la coloración negra indica la existencia del  $S^2$  ó del  $S i$ , y la gris la del  $A l$  ó del  $C$ . Además la escoria debe estar bien fundida y no simplemente aglomerada, pues esto probaría que es difícilmente fusible, ó que la temperatura alcanzada fué inferior á la debida.

El color de la fundición obtenida, depende en gran parte del modo de regular la combustión: los productos grises, negros, ó atruchados, de granos finos y que resisten bien el choque del martillo, son los más puros: por el contrario, los blancos encierran frecuentemente

$S i$ ,  $S^2$ ,  $P^4$  y  $A s^4$ .

Las menas sufren ordinariamente algunas operaciones sencillas antes de ser fundidas; éstas son una tostión para

expulsar las sustancias volátiles y combustibles, y una disolución en un ácido enérgico para dosificar las materias insolubles, y por diferencia, las que no lo son.

### Artículo 2.º—Análisis de hierros, fundiciones y aceros.

71. Sabido es que estos compuestos —que ocupan lugar preferente en la industria metalúrgica— están constituidos por varios cuerpos elementales, que se encuentran ya combinados, ya simplemente mezclados, en proporciones diversas, con el hierro. Y aún cuando no está perfectamente definida la influencia que cada uno ejerce en la calidad de las sustancias férreas, es indudable que la presencia de algunos de ellos, aún en corta cantidad, modifica notablemente sus propiedades.

Grande, es pues, la importancia del análisis de fundiciones y aceros, operación bastante complicada si se tiene en cuenta que los cuerpos extraños que acompañan el Fe son de ordinario numerosos: si bien en cantidad, solo se dosifican generalmente los que más adelante se detallan, y aún en ciertos casos la cuestión queda reducida á comprobar la ausencia ó presencia de alguno de ellos.

Hay que empezar por elegir y reducir á polvo un trozo de la materia que se vá á analizar. La fundición gris ó negra, y los hierros, se pulverizan por medio de una lima dura de las llamadas inglesas. Es preciso que la herramienta no esté oxidada, pues podrían desprenderse partículas de óxido y mezclarse con las del producto. La materia se sujeta en un torno seco y limpio, se lima y se recojen las limaduras sobre una hoja de papel. La fundición blanca no puede ser tratada de este modo y hay que triturarla en un gran mortero de acero, empleando un pilón de la misma ma-

teria. En los aceros se hacen varios taladros en diferentes puntos, empleando una barrena bien templada y sin lubricar.

Es necesario tener en cuenta, al escojer la muestra, que no es constante la composición de un mismo producto en todas sus partes; las fundiciones grises ó negras, son generalmente más ricas en C y más pobres en Si en la superficie, mientras que los hierros y aceros son de ordinario más pobres en C en la periferia. De lo expuesto se deduce que para que la muestra represente la composición media de la sustancia, no conviene tomarla exclusivamente de la superficie y sí de toda la sección del lingote. En las funciones blancas deben tomarse pequeños trozos de distintas partes y triturar el conjunto, mezclandolo todo bien. Respecto á los aceros, las virutas que arrastre la barrena, se unen bien y luego se extienden sobre una superficie plana y limpia rectangular, de manera que formen una capa de espesor uniforme. Se trazan dos diagonales y con una espátula se separan y ponen aparte las limaduras contenidas en dos triángulos opuestos por el vértice: luego se vuelven á mezclar bien y se repite con ellas la misma operación que con el total, y así se continúa hasta que se considere la mezcla suficientemente íntima.

Inútil parece advertir que hay que separar con todo esmero los cuerpos extraños, como arenas, partículas de escorias, óxidos de bataduras, etc., que la materia pudiera tener adheridos.

En la Siderurgia quedan detallados los cuerpos cuya influencia es predominante en la calidad de las sustancias férreas, y de cuyo análisis vamos á ocuparnos. Tan solo agregaremos que siendo siempre los mismos los cuerpos simples que entran en la formación de aquéllas, casi nunca



se hace el ensayo cualitativo, preliminar obligado del cuantitativo, en los análisis de otras materias.

*α Dosificación del C total.*—Nadie ignora que esta metalóide puede hallarse en los productos férreos en tres estados distintos, que son: el carbono grafitico, el combinado ó de cemento, y el disuelto ó de temple. Como es necesario conocer no solo la cantidad total de C que existe en la materia analizada, sinó también la que hay en cada estado, se dosifica primero el total, luego el que se encuentra en estado de grafito y por diferencia el amorfo: si bien éste último puede determinarse directamente, como luego veremos.

Para dosificar el C total se emplean dos procedimientos distintos; en el primero se ataca el producto de manera que quede aquél metalóide sin alteración y como residuo; en el segundo se oxida la materia á fin de trasformar el C en  $C O^2$  y medir éste.

*α* Para obtener un depósito de C, se tratan dos gramos de la sustancia, por disoluciones en  $H^2 O$  de  $B r^2$ , de  $I^2$ , ó de  $C u^2$ ,  $A z H^4$ ,  $C l^2$ : los metales se disuelven en forma de  $X B r$  ó  $X I$  ó  $X C l$  y los metalóides se trasforman en sus anhídridos: parte del *F e* podrá quedar sin ser atacado.

La solución, que necesita algunas horas, se favorece elevando la temperatura y agitando de tiempo en tiempo: una vez obtenida se filtra. El residuo sólido que queda sobre el filtro, compuesto de  $S i O^2$ ,  $T u O^3$ , C y algo de *F e* se le hace hervir con  $K O H$ , á fin de trasformar los anhídridos silícico y tusténico en las sales alcalinas correspondientes: después se filtra y se lava el depósito resultante con  $H C l$  diluído, para hacer desaparecer los vestigios de aquellos compuestos, y el *F e*. Se emplean sucesivamente como líquidos de lavado, el  $H^2 O$  en ebullición, el  $C^2 H^5$ ,  $O H$ , y el  $(C^2 H^5)^3 O$ , y finalmente se deseca y



se pesa; el peso obtenido es el del C total existente en los dos gramos de materia ensayada.

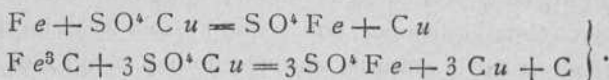
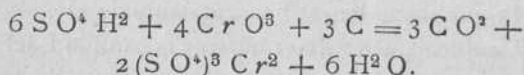
b. Para determinar el C total por *prévia oxidación*, se pueden emplear diversos agentes oxidantes. El producto pulverizado, puede calentarse en una mezcla de  $\text{ClO}_3\text{K}$  y  $\text{CrO}_4\text{Pb}$ , ó calcinarse en unión del  $\text{CuO}$ , ó en una atmósfera de  $\text{O}^2$ , y mejor aún haciendo obrar simultáneamente estos dos últimos cuerpos. Cualquiera que sea el procedimiento seguido, se recoge el  $\text{CO}^2$  formado en soluciones concentradas de  $\text{KOH}$ , colocadas en tubos de bolas y en forma de U; debe interponerse entre ellos y el de combustión ó ensayo, otro tubo en U que contenga  $\text{CrO}_3$  para recoger el  $\text{SO}^3$  y el  $\text{SO}^2$ , otro con  $(\text{AzO}^3)^2\text{Pb}$  para descomponer el  $\text{H}^2\text{S}$ , y otro con  $\text{CaCl}^2$  para absorber el  $\text{H}^2\text{O}$ . Otro modo de operar consiste en mezclar la materia con piedra pómez pulverizada, y calcinar el conjunto en una atmósfera de  $\text{O}^2$ ; este  $\text{O}^2$  debe estar fuertemente calentado, para lo que se le obliga á atravesar un tubo colocado sobre arena al rojo; los productos de la combustión antes de llegar al  $\text{KOH}$ , pasan sobre el  $\text{CuO}$  a fin de peroxidar el  $\text{CO}$  que pudiera haberse formado. Gay-Lussac empleaba como sustancia oxidante el  $\text{HgO}$ , que mezclado con la fundición en polvo, colocaba en una naveta de platino, á la que hacía llegar una corriente de  $\text{O}^2$ .

c. También puede determinarse la cantidad del C total existente en el producto examinado, utilizando la acción de la electricidad galvánica, con lo que no solo se evita tener que pulverizar la materia, sinó que no hay peligro de que se desprenda cantidad alguna de C en forma de hidrocarburo. Esta manera de operar consiste en suspender de un hilo de  $\text{Pt}$ , un trozo tarado del  $\text{Fe}$  que se ensaya, é introducirlo en un recipiente que contenga  $\text{HCl}$  diluido, estableciendo la comunicación con el polo positivo de una

pila débil. No es preciso esperar á la total disolución de la sustancia, pues al cabo de algún tiempo puede retirarse ésta, limpiar el C adherido á su superficie, y pesarla. Si del peso primitivo se resta el obtenido ahora, la diferencia P será aproximadamente la suma del Fe que pasó al estado de  $FeCl^2$  y del C retirado. Dosificando el cloruro (después de evaporar á sequedad) por medio del  $A \zeta O^3$   $A g$ , según queda dicho en el párrafo 56, se deducirá qué peso P' de Fe entró en su formación, y la diferencia  $P - P'$  será el del C.

d. Indicados sintéticamente los diversos procedimientos que pueden emplearse para la dosificación del carbono total en las fundiciones de hierro y en los aceros, vamos á detallar el método que se sigue en la fábrica de Trubia con el mismo objeto.

I.<sup>o</sup> El modo de operar corresponde á los que se acaban de explicar en la letra b de este mismo párrafo, es decir está fundado en transformar el C en  $CO^2$  y observar ésto por medio del  $KOH$ . Los agentes oxidantes empleados para ese objeto, son el  $CrO^3$  y el  $SO^4 H^2$ , y el reactivo usado para separar el Fe del C, dejando éste último en libertad, es una sal cupríca, generalmente el sulfato; las reacciones son:



En la práctica se preparan seis disoluciones. La primera formada por  $SO^4 Cu$  en cristales y  $H^2 O$  destilada, en proporciones de 400 gr. del sólido por un litro del líquido, á fin de que resulte saturada. Se filtra á través de un filtro de amianto, para separar el exceso de la sal.

La segunda solución se obtiene uniendo pesos iguales de  $\text{CrO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , generalmente 250 gr. de cada cuerpo.

La tercera está constituida por una mezcla de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  concentrado y  $\text{H}_2\text{O}$  pura; el volúmen del ácido debe ser doble de el del agua, ordinariamente dos litros del primero, por uno de la segunda.

La cuarta disolución, se forma uniendo en caliente ( $475^\circ$ ) cien  $\text{cm}^3$  de la tercera solución con diez  $\text{cm}^3$  de la segunda.

La quinta está compuesta por cien  $\text{cm}^3$  de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  concentrado, y ochocientos cincuenta  $\text{cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.

Y la sexta, se prepara disolviendo gran cantidad de  $\text{KOH}$  en  $\text{H}_2\text{O}$ , de modo que resulte una disolución muy concentrada.

2.º Esto dicho, vamos á describir el aparato en que se lleva á cabo la operación. Consta, figura 88, de un matrás de vidrio *M*, en el qué se coloca el metal que se quiere analizar, y las cinco primeras soluciones que se acaban de indicar, en las proporciones que luego diremos. El recipiente *M* (que vá colocado sobre una tela metálica y un trípode, y que puede calentarse por medio de una lámpara de gás) vá cerrado por medio de un tapón de cauchout que tiene dos agujeros; por el de la izquierda pasa un tubo *p* de vidrio, que llega cerca del fondo y que termina por la parte superior en otro de goma y una pinza *P*, que interrumpe ó comunica á voluntad con la admósfera por medio del orificio *O*; en el agujero de la derecha entra el tubo  $t_1 t_1$  que sirve para conducir (según la posición de la llave *Ll*) el  $\text{CO}_2$  formado en la reacción, yá al gran depósito *T*<sub>1</sub>, yá de éste al *H*, yá para impedir el paso del gás á ámbos. El tubo  $t_1 t_1$  pasa á través del cilindro *T* que está lleno de agua, á fin de mantener constante la temperatura del  $\text{CO}_2$ . El líquido que se encuentra en *Z* se renueva, pues como se vé en la figura, llega por *R*, sigue la tubería *tt*

según las flechas, sube por  $T$ , continúa por  $t' t'$ , y sale libremente á la atmósfera, por  $S$ .

Como queda dicho, el canal  $t_1 t_1$  puede comunicar en una de las posiciones de la llave  $Ll$  con el depósito  $T_1$ , formado en su parte superior por un ensanchamiento cilíndrico de ciento cincuenta  $\text{cm}^3$  de capacidad y continuado por su parte inferior en un tubo de cincuenta  $\text{cm}^3$  de capacidad y que aprecia décimas de  $\text{cm}^3$ . Termina esta parte del aparato en un conducto  $T_2$  que comunica por medio del tubo barométrico  $t_2$  con el aire ambiente, y por medio de la llave  $Ll_1$  con el receptáculo móvil  $D$  lleno de mercurio.

El  $T_1$  vá encerrado en un recipiente  $T$  de cristal, madera, ó bronce y cristal, que guarda también un termómetro. Como se observa en la figura, el agua procedente de  $R$  atraviesa de abajo arriba el depósito  $T$ , antes de pasar por  $t'$  á  $Z$ .

Si se gira la llave  $Ll$  de manera que impida la comunicación entre  $t_1$  y  $T_1$ , el  $\text{CO}_2$  pasa por  $t_3 t_3$  á  $H$ , que es otro conducto ensanchado en su parte media en la que hay pequeños tubitos lleno de  $\text{KOH}$ . El extremo inferior del  $H$  entra en el depósito  $F$ , que contiene una disolución de potasa cáustica concentrada.

3.º Descripto así el aparato, veamos el modo de funcionar. Ante todo, es preciso eliminar el aire contenido en los recipientes  $T_1$  y  $H$ ; á este objeto se retira el matrás  $M$ , se gira la llave  $Ll$  de manera que quede en comunicación  $T_1$  (por el intermedio de  $t_1 t_1$ ) con la atmósfera, y manteniendo el depósito  $D$  lleno de mercurio en su meseta  $m$ , se abre la  $Ll_1$ . Entónces, por la ley de los vasos comunicantes, el  $\text{Hg}$  ascenderá por  $T_1$  y espulsará el aire que saldrá al exterior por el tubo  $t_1 t_1$ . Hecho el vacío en  $T_1$  se gira el grifo  $Ll$ , de modo que se interrumpa la comuni-

cación entre  $t_1, t_1$  y  $T_1$ , y se establezca entre este receptor y el H: enseguida se desciende el frasco mercurial D de su primitiva posición  $m$  á la  $m''$ . El mercurio bajará en  $T_1$  y el aire que llenaba el H vendrá á ocupar su lugar, en tanto que la solución potásica que existe en F subirá por H hasta un cierto trazo ó marca  $r$ : esto logrado, se cierra la comunicación entre H y  $T_1$  y se abre la de éste con  $t_1, t_1$ : todo por medio de la llave Ll.

El objeto es espulsar el aire que ha pasado á  $T_1$ , y para conseguirlo se vuelve á poner el depósito D en su posición inicial  $m$ .

En este estado se procede á echar en M la muestra metálica que se desea analizar. Si es fundición ó acero cuya dosis de carbono fluctúe entre un uno y un uno y medio por ciento, se pone medio gramo; si el acero contiene de medio á uno por ciento de carbono, se opera con un gramo; y si es un hierro acerado con un cuarto á un medio por ciento de aquel metalóide, debe pesar la muestra, gramo y medio á dos gramos.

Sobre la muestra ferrea, se vierten diez  $\text{cm}^3$  de la primera de las soluciones anteriormente indicadas y se agita ligeramente el conjunto. Luego se agregan siete  $\text{cm}^3$  de la segunda disolución, cien  $\text{cm}^3$  de la cuarta y la cantidad necesaria de la quinta para lavar las paredes del matrás y hacer que desciendan á su fondo, las partículas metálicas que hubiese adheridas á aquellas.

Se enchufa el depósito M en el tubo  $t_1$ , se pone este en comunicación con T, abriendo la llave Ll, y se mantiene abierta la Ll<sub>1</sub>: se enciende la lámpara de gas á fin de obtener en M una ebullición moderada y se establece la corriente de agua desde R hasta S. Se mantienen cerradas las pinzas P, á fin de impedir la entrada del aire por O.

Consecuencia de lo dicho, se efectúa la reacción de

que antes se hizo mérito y el  $\text{CO}_2$  que se desprende hace descender en  $T_1$  la columna mercurial: con objeto de que la presión ejercida no sea excesiva se baja el depósito D de la posición  $m$  á la  $m'$ .

Terminada la reacción, lo que se reconoce en que cesa la producción de burbujas en la superficie libre del líquido, se retiran el foco calorífico y la tela metálica y por medio de un espejo de mira por reflexión el fondo del matrás, á fin de comprobar la ausencia de partículas del metal en las paredes y en el fondo del receptáculo; si aún existiesen aquellas, habría que continuar la ebullición hasta que desaparezcan del todo.

Esto logrado, se baja el recipiente B á la posición  $m''$  y se abre la pinza P: por lo primero el nivel del Hg en  $T_1$  descenderá, disminuirá la presión del  $\text{CO}_2$  en aquel depósito contenido, y en consecuencia parte de este gas que se hallaba en  $t_1$  pasará á  $T_1$ ; por lo segundo, la corriente de aire exterior arrastrará el resto de  $\text{CO}_2$  que había en M y  $t_1$  á  $T_1$ : Debe girarse oportunamente la llave  $L_1$ , para impedir que la presión en  $T_1$  llegue á igualarse con la atmosférica, y un momento antes se habrá cerrado la  $L_1$ .

En este estado, todo el  $\text{CO}_2$  producido en M se hallará en  $T_1$  (á presión inferior á la atmosférica) mezclando con alguna cantidad de aire que haya podido entrar por O. Entonces se pone el frasco D en la posición intermedia  $m'$  se abre lentamente la llave  $L_1$  hasta lograr que el nivel del Hg en  $T_1$  y en  $t_2$  sea el mismo y esto obtenido se cierra de nuevo  $L_1$ . Así se verificará que la presión del  $\text{CO}_2$  en  $T_1$  será igual á la atmosférica.

Enseguida se lee esta presión en un barómetro, se observa la temperatura en el termómetro que hay dentro de T, y se ve la graduación del mercurio en el tubo  $T_1$ ; tomando nota de estas lecturas.



Después se abren de nuevo las llaves  $L_1$  y  $L$  de manera que esta última permita la comunicación entre  $T_1$  y  $H$ , por el intermedio de  $t_3$   $t_2$ , y se eleva el frasco  $D$  hasta la posición  $m$ . De este modo el  $Hg$  ascenderá por  $T_1$  y obligará al aire y al  $CO_2$  á pasar á  $H$  en donde este último será absorbido por el  $KOH$ .

Cuando el mercurio haya llegado á la parte superior  $D_1$ , se vuelve á bajar el depósito  $D$  á la posición  $m''$ ; por efecto de ello el  $Hg$  descenderá en  $T_1$  y vendrá á ocupar su lugar el aire que había en  $t_3$  y  $H$ ; enrarecido de éste modo el aire en  $H$ , subirá por él la disolución potásica. Se observa esta ascensión hasta que llegue al trazo  $r$  y en éste instante se vuelve á colocar el recipiente  $D$  en la posición  $m$ ; de este modo el aire que había en  $T_1$  volverá á  $H$  en el que descenderá la disolución potásica. Esta operación se repite cuatro ó cinco veces para tener evidencia de que todo el  $CO_2$ , que estaba mezclado con el aire, ha sido absorbido por potasa.

Esto conseguido, se baja por última vez el frasco  $D$  á su posición inferior  $m''$ , para observar el ascenso de la potasa y cuando esta llega á  $r$  cerrar la llave  $L_1$  y girar después la  $L$  de manera que queden sin comunicar  $T_1$  y  $H$ . Seguidamente se coloca  $D$  en  $m'$ , se abre poco á poco  $L_1$  y no se cierra hasta que se logre que el  $Hg$  tenga el mismo nivel en  $T_1$  y en  $t_3$ . Se lee la graduación mercurial en  $T_1$ , que será menor que la anteriormente lograda, y la diferencia corresponderá precisamente á la desaparición del  $CO_2$  que en  $H$  se combinó con el  $KOH$ .

Como se admite que la presión y temperatura han permanecido constantes durante la experiencia, la diferencia entre ambas lecturas, será el número de  $dm^3$  de  $CO_2$  que se desprendieron del matrás en las circunstancias en que se opera.

Finalmente hay unas tablas, correspondientes al aparato, que dán á conocer el peso de un  $\text{cm}^3$  de  $\text{C O}^2$ , á la temperatura y presión observadas. Multiplicando este peso por el número de  $\text{cm}^3$  de  $\text{C O}^2$  obtenidos, se tendrá el peso total del gas desprendido, y por una sencilla proporción el de C que entra en su formación. Fácilmente se pasará al tanto por ciento.

$\beta$ . *Dosificación del grafito.*— Se trata un peso exacto (tres á cinco gr.) de la materia reducida á limaduras ó virutas, por los ácidos clorídrico ó sulfúrico diluidos, á una temperatura moderada, hasta que cese el desprendimiento gaseoso: de esta manera los metales se trasformarán en cloruros ó en sulfatos, el carbono amorfo en hidrocarburos, y el grafitico no se alterará y se precipitará en unión del  $\text{S i O}^2$  y demás anhídridos insolubles que la materia pueda contener. Se filtra, se lava, se deseca y se pesa el depósito que queda sobre el filtro, luego se calcina y pesa de nuevo: la diferencia entre las dos pesadas expresará el peso del grafito existente, aumentado en el del C que contenga el filtro.

$\gamma$  *Determinación del C amorfo.*—Acabamos de decir que al atacar la fundición por el  $\text{H C l}$  ó el  $\text{S O}^4 \text{ H}^2$ , el C que en ella esté combinado y disuelto, se desprende en forma de hidrógeno carburado; dirigiendo éste sobre una columna de  $\text{C u O}$  calentada al rojo se formarán  $\text{C O}^2$  y  $\text{H}^2 \text{ O}$ . Esta última se recoge en tubos en U llenos de  $\text{S O}^4 \text{ H}^2$  concentrado y el primero sobre disoluciones concentradas de  $\text{K O H}$ : del peso obtenido para el  $\text{C O}^2$  se pasa fácilmente al del carbono amorfo. Es conveniente hacer que el anhídrido carbónico antes de llegar á la potasa cáustica, pase por los tubos que quedan indicados en la letra  $\alpha$ , al tratar de la dosificación del C total, por oxidación.

Puede seguirse otro método, fundado en el color que



toma la fundición al disolverse en el  $A \zeta O^3 H$ : está colocación es tanto más subida, cuanto más carburado es aquél producto. Se procede por comparación entre la solución ensayada y otra de una fundición tipo. Como el  $A \zeta O^3 H$ , no ataca al grafito, este ensayo se refiere exclusivamente al  $C$  disuelto y combinado.

δ. *Dosificación del  $S^2$* .—Esta operación puede efectuarse trasformando este metalóide en  $S O^4 H^2$  ó en  $H^2 S$ .

Para lo primero se pesan exactamente cinco gr. del producto férreo que se ensaya, y se tratan á temperatura moderada y al abrigo del aire, por una solución concentrada de  $C u C l^2$ ; los metales pasarán al estado de  $X C l$  y si se filtra cuando esté terminada la disolución, quedará sobre el filtro un residuo compuesto de  $C u S, C u, C, S i, A s^4$  y  $P^4$ . Se deseca ésta mezcla y se echa en un crisol de porcelana en el que se funde en unión del  $C O^3 N a^2$  y  $A \zeta O^3 K$  puros. El  $O^2$  que ceden estas sales convertirá el  $C u S$  en  $S O^4 C u$ , el  $C u$  en  $C u O$ , el  $C$  en  $C O^2$ , el  $S i$  en  $S i O^2$  y en silicatos alcalinos, el  $A s^4$  y el  $P^4$  en arseniatos y fosfatos potásico y sódico: habra además un sobrante de  $N a^3 O$  y  $K^2 O$ . Después de enfriado el crisol se dilúe en  $H^2 O$  su contenido, se filtra para separar el  $C u O$  y el  $S i O^2$  se lava el precipitado con  $H C l$  diluído y el líquido que pasa al través del filtro, se trata gota á gota por el  $H C l$ , hasta que no dé reaccion alcalina: de este modo se habrán trasformado los  $K^2 O$  y  $N a^2 O$  en cloruros y los fosfatos y arseniatos se habrán también clorurado.

Resta solo descomponer á la temperatura de ebullición el  $S O^4 C u$  por el  $B a C l^2$ , para obtener  $S O^4 B a$  insoluble, que podrá ya dosificarse por cualquiera de los métodos ponderal ó volumétrico. Si durante la saturación por el  $H C l$  el líquido se enturbia será señal de que existe algo de  $S i O^3 H^2$ ; entónces debe evaporarse á sequedad,

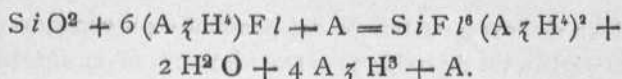
volver á disolver en el  $H^2 O$  y filtrar de nuevo para separar el  $SiO^2$ .

Para dosificar el  $S^2$  por pr vía trasformación en  $H^2 S$ , se disuelve un peso exacto de la sustancia en polvo — en una atmósfera de  $H^2$  y   una temperatura moderada — en  $HCl$  concentrado y se dirigen los gases que se desprenden sobre una solución de  $(C^2 H^3 O^2)^2 Pb$ ; se formará  $PbS$ , que se recoge y pesa por los métodos conocidos.

$\Sigma$  *Dosificación del Si.*—La primera parte de la operación es idéntica   la que se acaba de explicar para dosificar el  $S^2$ , en forma de  $SO^4 H^2$  por medio del  $CuCl^2$ . Cuando (como all  se dijo) se filtra, quedan sobre el filtro el  $SiO^3$  y el  $CuO$ : estos compuestos se tratan con precaución por el  $HCl$ , para trasformar el  $CuO$  en  $CuCl^2$  soluble. Esto logrado, se evapora   sequedad, se vuelve   diluir en  $H^2 O$  acidulada y se filtra de nuevo, quedará sobre el papel el  $SiO^3$  que se lava, se deseca, se calcina al rojo y se pesa; del peso así obtenido se pasa fácilmente al de  $Si$  que había en la cantidad de sustancia ensayada.

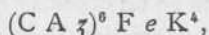
Para asegurarse de que el peso  $P$  de que se acaba de hablar es exclusivamente de  $SiO^2$  puro, se puede operar como sigue: se le mezcla con un peso de  $A \zeta H^4$ ,  $Fl$  décuplo del suyo, se humedece con  $H^2 O$ , se calienta ligeramente en un crisol hasta que la materia está bien seca, y luego se fuerza la temperatura hasta el rojo sombrío manteniendo ésta hasta que cese el desprendimiento gaseoso. El  $SiO^3$ , en estas condiciones, reacciona sobre el  $A \zeta H^4$   $Fl$  formándose  $SiFl^6 (A \zeta H^4)^2$  volátil y las impurezas, de existir, quedarán como residuo; si se pesa éste y llamamos  $P'$    su peso,  $P - P'$  será el del  $SiO^2$ .

La reacción será —representando por  $A$  el conjunto de cuerpos extraños que acompañan al  $SiO^2$ — la siguiente:



Los cuerpos que aparecen en el segundo miembro, excepción de los indicados por la letra A, se habrán volatilizado; en consecuencia según sea ó nó pura la sílice, quedará ó nó residuo en el crisol.

Otro método consiste en tomar dos gr. de fundición en polvo tamizado, y echarlos en un globo de vidrio lleno de  $SO^4 H^2$  diluído; se tapa al frasco, y se favorece la disolución al baño-maria hasta que aquella sea completa; después se evapora á sequedad, se toma por el agua destilada, y se calienta de nuevo en el baño antes citado, hasta que los sulfatos se hayan disueltos. Se filtra y se lava el residuo con agua en ebullición acidulada con  $A \zeta o^3 H$ , hasta que las aguas del lavado no den reacción de hierro con el



ó lo que es lo mismo, hasta que no cambien el color amarillo de éste, en el azul. El residuo de  $SiO^2$  que queda en el filtro, se deseca, se calcina y se pesa.

$\gamma$ . *Dosificación del  $P^4$* .—El líquido que pasó al través del filtro al dosificar el  $Si$  (y que contiene según queda ya dicho,  $SO^4 Cu$ ,  $PO^4 Na^3$  ó  $PO^4 K^3$ ,  $ArO^4 Na^3$  y otros compuestos de  $Na^2$  y de  $K^2$ ) se evapora á sequedad y luego se trata por el  $H^2 O$  acidulada por el  $A \zeta O^3 H$ : el  $SO^4 Cu$  no sufre alteración, los fosfatos alcalinos neutros, se trasforman en ácidos, y los óxidos alcalinos en los azoatos correspondientes. Se concentra para expulsar el exceso de  $A \zeta O^3 H$  que pudiera existir, y ya se puede determinar el  $P^4$  existente en los fosfatos, por medio de un licor titrado de  $(C^2 H^3 O^2) O U$ , exactamente como se dijo en el párrafo 63, letra  $\beta$ .

Se puede también operar del modo que sigue. Se di-

suelven de tres á cuatro gr. del producto pulverizado en agua régia á fin de oxidarle y trasformar el  $P^4$  en  $P O^4 H^3$  el  $A s^4$  en  $A s O^4 H^3$ , el  $S i$  en  $S i O^2$ , y los metales en sales solubles (cloruros). Para separar el anhídrido silícico de los otros cuerpos, se evapora á sequedad, y si se quiere eliminar también el carbono se calienta el residuo al rojo sombrío en un crisol de porcelana. El depósito después de frío, se trata por el agua acidulada con ácido nítrico, se calienta moderadamente en el baño-maria para favorecer la solución, y ésta lograda, se filtra. Quedará sobre el filtro el  $S i O^2$  que se lava repetidas veces con agua destilada y fría; las aguas de lavado se agregan al líquido que pasó á través del filtro el cual contiene  $P O^4 H^3$ ,  $A s O^4 H^3$  y sales solubles. El ácido ortofosfórico se transforma por medio del  $C O^3 K^2$  en ortofosfato potásico: la solución se evapora á sequedad, se calcina en un crisol de plata con  $K O H$ , se toma por el agua. se neutraliza el exceso de potasa cáustica por medio de un ácido, y se precipita el  $P O^4 K^3$  tratándole por el  $S O^4 M g$ , el  $A \zeta H^4$ ,  $C l$  y el  $A \zeta H^4$ ,  $O H$ , para formar  $P O^4 M g$ , ( $A \zeta H^4$ ) y  $A s O^4 M g$ , ( $A \zeta H^4$ ). Se filtra, se lava repetidas veces y se calcina el precipitado, obteniéndose así  $P^2 O^7 M g^2$  y  $A s^2 O^7 M g^2$ : se pesan y sea  $P$  su peso. Como estas sales son muy difíciles de separar, es más conveniente dosificar el  $A s^4$  existente, en otro peso igual del producto, deducir qué cantidad  $P'$  de diarseniato magnésico se puede formar con aquél metalóide, y la diferencia  $P - P'$  será el peso del ortofosfato. Queda solo ver qué peso de  $P^4$  hay en el  $P - P'$  de  $P^2 O^7 M g^2$ .

ψ. *Dosificación del  $A \zeta^2$* .—Aparte del azóe que en estado gaseoso se encuentra encerrado mecánicamente entre las partículas del metal, existe este metalóide, en los productos siderúrgicos en dos estados diferentes, ó sea en dos combinaciones distintas que aún no han sido bien de-

finidas; el que se halla en una de estas combinaciones, y el que está en libertad, se trasforma en  $A \zeta H^3$  al atacar la sustancia por el  $HCl$ : el otro no sufre alteración alguna al reaccionar el hidrácido mencionado, y queda unido al residuo carbonoso.

Fácil es dosificar el que se trasforma en  $A \zeta H^3$ , que uniéndose al  $HCl$  sobrante, dá lugar al  $A \zeta H^3 Cl$ . Para ello se coloca un peso exacto del producto y el  $HCl$  en un globo cuyo tapón tiene dos orificios; por el uno se hace llegar una corriente de  $H^2$  y al otro se adapta un tubo de desprendimiento que comunica con otro en  $U$ , en el que hay  $HCl$  diluído y que tiene por objeto absorber la pequeña cantidad de  $A \zeta H^3$  que arrastre el  $H^2$ . Terminada la solución se filtra, se unen los líquidos del globo y del tubo, y se les destila con  $CaO^2 H^2$  en exceso; éste cuerpo descompone el  $A \zeta H^3$ ,  $Cl$  formado, dando lugar al  $CaCl^2$  y al  $A \zeta H^3, OH$ , según se vió en química mineral al estudiar el  $A \zeta H^3$ . Para dosificar el hidrato de amonio, se puede proceder de dos maneras distintas. Consiste la una en hacerle pasar por una série de frascos lavadores en los que pone un licor titrado de  $SO^4 H^2$ , formándose así  $SO^4 (A \zeta H^2)^2$ : medir después el  $SO^4 H^2$  en exceso por medio de un licor titulado de  $A \zeta H^3, OH$ , y deducir por diferencia qué cantidad del ácido entró en reacción con el  $A \zeta H^3$  de la fundición. El otro modo de operar se reduce á desecar el  $A \zeta H^3, OH$ , ó sea á absorber la molécula de agua que contiene, haciéndole atravesar un tubo con  $KOH$ , y recojer el  $A \zeta H^3$ , en la cuba hidrógironeumática; del volúmen en ella medido, se pasa al peso del  $A \zeta^2$  que había en la sustancia analizada.

Para medir el  $A \zeta^2$  que existe en el residuo carbonoso, se puede colocar éste (convenientemente desecado y mezclado con cal sódica) en un tubo de combustión; lográndo-

se así por elevación de temperatura, convertir el  $A \zeta^2$  en  $A \zeta H^3$ . La operación se efectúa idénticamente igual á como se deja dicho al tratar de la dosificación de aquél metalóide, en el Análisis de los combustibles. Pero el resultado no es rigurosamente exacto, pues el grafito exige para oxidarse á espensas del  $O^2$  del  $N a O H$ , una temperatura muy elevada y superior desde luego á aquella á la que se descompone el  $A \zeta H^3$ . Es más conveniente emplear como oxidante el  $S O^4 H g$ , pues en este caso no se forma  $A \zeta H^3$  y sí  $A \zeta^2$  libre que se dosifica en volúmen. El tubo de ensayo debe cargarse del modo siguiente: en el extremo cerrado se pone  $C O^2 H N a$  que calentado, producirá  $C O^2$  el cual expulsará el aire atmosférico: luego un tapón de amianto, enseguida una mezcla de 0,1 gramo de la materia carbonosa y de 3 á 4 gramos del  $S O^4 H g$  puro (esta mezcla se efectúa en un mortero de ágata). Se coloca después un segundo tapón de amianto, y piedra pómez impregnada en una solución de  $S O^4 H g$  y desecada después. Finalmente se cierra con un tercer amianto y á continuación se echa piedra pómez hmedecida en una solución concentrada de  $C r^2 O^7 K^2$ , que tiene por objeto detener el  $S O^3$  ó  $S O^2$  que puedan formarse. El tubo de combustión comunica por medio de otro aductor con un tercero graduado que se introduce en la cuba de  $H g$  y en el que se pone  $K O H$  para absorber el  $C O^2$  y el  $H^2 O$ .

En vez de dosificar por separado el  $A \zeta^2$  que existe en los estados antes indicados, se puede medir en totalidad, calcinando un peso dado del producto muy dividido con  $C u O$ , operando exactamente como se dijo en el análisis elemental orgánico. También se pueda hacer pasar sobre el producto férreo calentado al rojo, vapor de  $H^2 O$ , que convierte el  $A \zeta^2$  en  $A \zeta H^3$ , el que se puede ya dosificar por los procedimientos alcalimétricos.



ω. *Dosificación del A s<sup>4</sup>.*—Al dosificar el P<sup>4</sup> por medio del agua régia, dejamos indicadas las trasformaciones que sufrirán los distintos cuerpos que constituyen las sustancias siderúrgicas. Entonces se dijo que el P<sup>4</sup> se convertía en P O<sup>4</sup> H<sup>3</sup> y el A s<sup>4</sup> en A s O<sup>4</sup> H<sup>3</sup>, los que se trataban por el C O<sup>3</sup> K<sup>2</sup> para obtener orto-fosfato y orto-arseniato potásicos, dosificando luego el P<sup>4</sup> como allí queda explicado: cuando se trata de determinar el A s<sup>4</sup>, se emplea como reactivo el S O<sup>2</sup> que reacciona sobre el A s O<sup>4</sup> H<sup>3</sup> según expresa la ecuación siguiente:

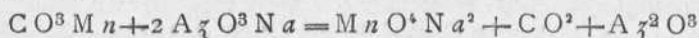


Resta solo convertir el A s<sup>2</sup> O<sup>3</sup> en A s<sup>2</sup> S<sup>3</sup> insoluble, haciendo obrar sobre la solución el H<sup>2</sup> S, verificándose entonces:



El precipitado de A s<sup>2</sup> S<sup>3</sup> se separa por filtración, se lava, se deseca, y se pesa. Fácil es ya determinar qué peso de A s<sup>4</sup> contiene.

π *Dosificación del M n.*—Para comprobar la presencia del M n en el producto siderúrgico, se puede operar como sigue. Se disuelven 10 ó 12 gramos de aquél, en A z O<sup>3</sup> H; los metalóides se oxidarán y los metales pasarán al estado de azoatos. Lograda la disolución, se dilúe en agua, y se filtra; el líquido obtenido se trata por el C O<sup>3</sup> N a<sup>2</sup> en exceso; los azoatos harán la doble descomposición con esta sal, formándose A z O<sup>3</sup> N a y varios carbonatos insolubles, entre ellos el de M n (caso que exista este cuerpo.) Se evapora á sequedad y se funde el residuo en un crisol de plata, verificándose entonces la reacción siguiente:



Bastará tomar por el agua el residuo y de haberse forma-

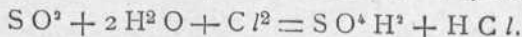
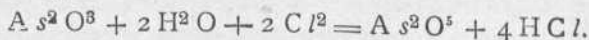
do el manganato que expresa la fórmula anterior, se coloreará aquél líquido de verde, mientras que no se alterará su color, de no existir aquél compuesto.

Demostrada la existencia en la sustancia examinada del  $Mn$  puede hacerse el análisis cuantitativo como se expresa á continuación. Se tratan cinco ó seis gr. del producto por el agua régia, con lo que los metalóides se oxidarán, y los metales formarán los cloruros correspondientes. Se dilúe la solución en agua destilada y se filtra para separar el carbono y los anhídridos insolubles. Al líquido filtrado se le agrega  $A \zeta H^4, OH$ ; los ácidos formarán sales de amonio y los cloruros harán con el hidrato la doble descomposición, formando hidratos insolubles. Se filtra de nuevo y el precipitado obtenido, compuesto como se acaba de decir, de hidratos, se lava, se deseca y se calcina; el  $MnO^6H^6$  se habrá trasformado en  $Mn^3O^4$ , el  $Fe^2O^6H^6$  en  $Fe^3O^3$  y los demás hidratos en sus óxidos. Se pulveriza la masa y se trata por el  $HCl$ , que trasformará los  $XO$  en cloruros y  $H^2O$ , pero el  $Mn^3O^4$  a la par que sufrirá la misma variación dejará  $Cl^2$  libre, según la fórmula:



Fijándose en esta ecuación se vé que si se dosifica y obtiene el peso  $P$  de  $Cl^2$  en libertad,  $3P$  será la cantidad de este metalóide que entró en combinación con el  $Mn$ , y ya por un simple cálculo podrá determinarse el peso de éste último.

Para dosificar el  $Cl^2$  puede aplicarse una de las fórmulas siguientes:



Por la primera se vé que 198 gr. de  $As^2O^3$  requieren

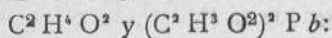


para su trasformación en  $A s^2 O^5$ , 142 gr. de  $C l^2$ . Por la segunda que 64 gramos de  $S O^2$  necesitan para cambiarse en  $S O^4 H^2$ , 71 gr. de  $C l^2$ .

0 *Dosificación del Cu.*—Se tratan cinco gramos de la sustancia por el  $A z O^3 H$ ; los metalóides se oxidarán y los metales formarán los azoitos correspondientes. Cuando ha terminado la reacción, se filtra, se evapora á sequedad y el residuo se trata por el  $A z H^4, O H$ ; los nitratos harán la doble descomposición, dando lugar á  $A z O^3 (A z H^4)$  y á hidratos insolubles. Se evapora de nuevo para expulsar el exceso de hidrato amoniacal, y se hace hervir el depósito con  $A z H^4, C l$ ; el  $C u O^2 H^2$  se desdoblará en  $H^2 O$  y  $C u O$ ; éste último reaccionando sobre el cloruro amoniacal, formará un cloruro doble. Se filtra de nuevo y quedarán sobre el filtro los hidratos metálicos y en el líquido filtrado se precipita el cobre por el  $H^2 S$ , obteniéndose  $C u S$  que se dosifica del modo siguiente. Se coloca el precipitado con su filtro en una cápsula y se deseca en una estufa; terminada la desecación, se incinera el filtro; sus cenizas en unión de sulfuro se humedecen con  $A z O^3 H$  y se calcinan. El  $C u S$  se trasformará primero en  $S O^4 C u$  y luego en  $S O^3$  que se desprende y  $C u O$ ; se deja enfriar y se pesa éste último.

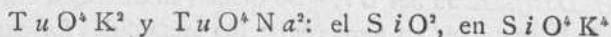
λ *Dosificación del Cr.*—Se disuelven de tres á cuatro gr. de la sustancia en agua régia; los metalóides formarán los anhídridos correspondientes, y los metales, cloruros. Se filtra y se precipitan los compuestos clorurados por el  $A z H^4, O H$ ; así se formarán hidratos metálicos insolubles, entre ellos el  $C r O^6 H^6$ . Se evapora á sequedad, se fuerza la temperatura durante media hora, se deja enfriar, se pulveriza el residuo y se echa en un crisol de  $P t$  agregándole partes iguales de  $C O^3 K^2$  y  $A z O^3 K$ . Se calcina y se formará  $C r O^4 K^2$ . Cuando el compuesto está en fusión,

se deja enfriar, se toma por el agua hirviendo, se filtra de nuevo y se agregan al líquido filtrado



La sal crómica se precipitará bajo la forma de  $CrO^4 Pb$ , que se recoge sobre un filtro, se lava, se deseca á  $100^\circ$  y se pesa. Fácil es ya deducir el peso de  $Cr$  existente en el de la sal formada.

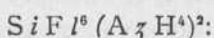
$\rho$  *Dosificación del Tu ó W*—Este cuerpo se encuentra en los aceros en proporciones que varían de uno á nueve por 100; esta proporción puede llegar á un 40 por 100, en las aleaciones de  $Fe$  y  $Tu$  que se emplean para obtener aquél producto siderúrgico. Para dosificar el  $Tu$  en las sustancias antedichas, se toman de ella dos gramos se tratan por el agua régia, y se eleva la temperatura durante algún tiempo; los metalóides formarán anhídridos ácidos (entre ellos el  $TuO^3$ ), y los metales, cloruros. Se evapora á sequedad, se agrega  $HCl$ , se filtra y se lava con este hidrácido diluído: como el  $TuO^3$  es insoluble en el agua y en los ácidos, quedará sobre el filtro unido al  $SiO^2$  al  $C$  y á la parte de  $Fe$  que no haya sido atacada por los ácidos. Se deseca el residuo formado por estos cuerpos y se funde con  $CO^3 K^2$ ,  $CO^3 Na^2$  y una pequeña cantidad de  $AzO^3 K$ ; el  $TuO^3$  se trasformará en



y  $SiO^4 Na^4$ , el  $C$  en  $CO^2$ , y el  $Fe$  en óxido.

Se disuelve la masa fundida en  $H^2O$ , se evapora dos ó tres veces á sequedad con  $HCl$ , se calienta en el baño de aire á  $120^\circ$ ; se vuelve á tratar por el  $HCl$ ; se filtra y lava de nuevo. El  $Fe$  habrá desaparecido en forma de cloruro, el  $SiO^4 K^4$  se habrá cambiado en  $SiO^2$  que quedará sobre el filtro á la par que el  $TuO^4 H^2$  obtenido por doble descomposición entre el  $TuO^4 K^2$  y el  $HCl$ .

Se deseca el filtro, se retira de él lo más completamente posible el precipitado, se incinera aquél, y sus cenizas se agregan al residuo separado; el compuesto se calcina y se pesa. El peso P obtenido es suma de los de  $SiO^2$  y  $TiO^2$  que hay; para determinar el P' de este último, se coloca el conjunto en un crisol, se agrega un trozo de  $AzH^3$ ,  $Fl$  y unas gotas de  $H^2O$ . Se calienta gradualmente hasta alcanzar la temperatura del rojo; en estas condiciones el  $SiO^2$  desaparecerá en forma de



por consiguiente el peso de la materia que queda en el crisol sera el P' antes indicado, y  $P - P'$  el del  $SiO^2$  descompuesto.

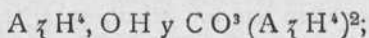
¶ *Dosificación del Ti.*—En una pequeña cápsula de porcelana, cuya forma es la de una naveta, se ponen dos gramos de la sustancia en polvo, y el recipiente se coloca en un tubo de ensayo que se calienta al rojo, y al que se hace llegar una corriente de  $Cl^2$  seco y puro. Se prolonga la operación el tiempo necesario para transformar los cuerpos que constituyen el producto siderúrgico, en los cloruros correspondientes. El extremo libre del tubo de combustión, se hace comunicar con tres tubos en U llenos de  $H^2O$ , destinada á detener los  $SiCl^4$  y  $TiCl^4$ , puesto que los demás cloruros quedarán condensados en las partes más frías del tubo.

En presencia del agua los compuestos clorurados del  $Si$  y del  $Ti$  se cambian en



Terminada la disolución de la materia, se vierte el contenido de los tubos en U en una cápsula de porcelana, se le agrega  $HCl$  y  $SO^4H^2$  y se evapora hasta la expulsión completa del  $HCl$ . Quedarán  $SiO^2$  y  $TiO^2$ , este último

disuelto en el  $\text{SO}^4 \text{H}^2$ ; se separa la sílice por filtración: y por ebullición del líquido filtrado y diluído en agua, se precipita el  $\text{TiO}^2$  que se deseca, calcina y pesa. Puede también tratarse la solución sulfúrica del  $\text{TiO}^2$  por pequeñas cantidades de



se deja depositar el precipitado, que se separa por decantación y filtración: se deseca, se calcina y se pesa.

*η Dosificación del Fe.*— Se hace por cualquiera de los procedimientos explicados en los párrafos 58, 59, 62, ó 69.

FIN.



# *Indice de materias.*

## PRÓLOGO.

### CAPÍTULO 1.º—NOCIONES PRELIMINARES,

*Artículo 1.º—Definiciones.*

*Artículo 2.º—Aparatos y utensilios empleados para el ensayo por vía húmeda.*

|   | <u>Páginas.</u> |
|---|-----------------|
| Balanza. . . . .                          | 10              |
| Globos, frascos y matraces. . . . .       | 10              |
| Probetas graduadas. . . . .               | 10              |
| Pipetas graduadas. . . . .                | 11              |
| Buretas graduadas. . . . .                | 12              |
| Id. de pinzas. . . . .                    | 13              |
| Id. de llave. . . . .                     | 15              |
| Id. de Gay-Lussac y de Geissler. . . . .  | 16              |
| Frascos de densidad. . . . .              | 17              |
| Tubos de ensayo. . . . .                  | 19              |
| Probetas para volúmenes gaseosos. . . . . | 20              |
| Endiómetro de Bunsen. . . . .             | 21              |

### CAPÍTULO 2.º—ENSAYOS POR VÍA SECA.

*Artículo 1.º—Instrumentos y útiles.*

|   |    |
|---|----|
| Artesas y cuezos de madera ó palastro. . . . .    | 22 |
| Espátulas y cucharas de diversos tamaños. . . . . | 22 |
| Tamices de mallas diversas. . . . .               | 22 |

|  | <u>Páginas.</u> |
|--|-----------------|
| Morteros y placas de distintas materias. . . . .           | 22              |
| Cinceles, taladros, limas, gubias y yunques. . . . .       | 22              |
| Tornos y placas horadadas. . . . .                         | 22              |
| Cucharones, cápsulas, pinzas, tenazas y escorificadores. . | 23              |
| Agitadores, hurgones, lingoteras y pantallas. . . . .      | 23              |
| Fuelles, vasos, frascos, crisoles y vasijas tapadas. . . . | 23              |

*Artículo 2.º—Aparatos de calefacción directa.*

|   |    |
|---|----|
| Hornillos ordinarios.. . . . , . . . . .      | 24 |
| Id. de barro ó de lebrillo. . . . .           | 24 |
| Id. de mango ó de cola. . . . .               | 25 |
| Id. de rebervero. . . . .                     | 25 |
| Id. de tubos. . . . .                         | 26 |
| Id. de análisis. . . . .                      | 27 |
| Id. de mufla ó de copela. . . . . , . . . . . | 27 |
| Id. de viento de tiro natural. . . . .        | 28 |
| Id. de viento de tiro forzado. . . . .        | 29 |
| Lámparas de gás. . . . .                      | 31 |
| Id. ordinaria con llama. . . . .              | 32 |
| Id. de Bunsen. . . . .                        | 33 |
| Id. de alcohol. . . . .                       | 34 |

*Artículo 3.º—Utensilios.*

|                            |    |
|----------------------------|----|
| Soplete. . . . .           | 34 |
| Termo-reguladores. . . . . | 37 |
| Gasómetros. . . . .        | 39 |

CAPÍTULO 3.º—PRÁCTICA DE LAS MANIPULACIONES.

---

*Artículo 1.º—Determinación de pesos.*

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| Pesadas: reglas generales. . . . . | 42 |
|------------------------------------|----|

*Artículo 2.º—Operaciones mecánicas.*

|                         |    |
|-------------------------|----|
| Pulverización. . . . .  | 45 |
| Desagregación. . . . .  | 48 |
| Desecación. . . . .     | 49 |
| Evaporación. . . . .    | 58 |
| Destilación. . . . .    | 62 |
| Cristalización. . . . . | 63 |

|  | Páginas. |
|--|----------|
| Precipitación. . . . .                               | 65       |
| Id. seguida de decantación. . . . .                  | 67       |
| Id. seguida de filtración. . . . .                   | 68       |
| Id. reglas para filtrar. . . . .                     | 70       |
| Id. seguida de decantación y filtración. . . . .     | 72       |
| Lavado de los precipitados. . . . .                  | 72       |
| Tratamiento ulterior de los precipitados. . . . .    | 73       |
| Desecación de los mismos. . . . .                    | 74       |
| Calcinación de los mismos. . . . .                   | 75       |
| Diálisis. . . . .                                    | 79       |
| Sublimación. . . . .                                 | 80       |
| Maceración, digestión, infusión y decocción. . . . . | 80       |
| Reducción. . . . .                                   | 81       |

## CAPÍTULO 4.º—ANÁLISIS CUANTITATIVO.

### *Artículo 1.º—Generalidades.*

|  |    |
|--|----|
| Método ponderal. . . . .                                   | 82 |
| Método volumétrico. . . . .                                | 85 |
| Preparación de licores títrados en general. . . . .        | 90 |
| Ventajas del método volumétrico sobre el ponderal. . . . . | 96 |
| Condiciones necesarias para el método volumétrico. . . . . | 97 |
| Procedimientos volumétricos en general. . . . .            | 97 |

### *Artículo 2.º—Análisis por saturación.—Alcalimetría y Acidimetría.*

|   |     |
|---|-----|
| Licores normales ácidos. . . . .  | 100 |
| Licores normales básicos. . . . .   | 103 |
| Preparación de licores, ácidos y alcalinos. . . . .                           | 104 |
| Id. de la disolución normal de carbonato-potásico . . . . .                   | 108 |
| Sustancias colorantes. . . . .  | 109 |
| Aplicaciones: dosificación de bases libres y de carbonatos alcalinos. . . . . | 111 |
| Id. dosificación de sales de plomo. . . . .                                   | 112 |
| Id. Id. de ácidos libres. . . . .   | 112 |

### *Artículo 3.º—Análisis por doble descomposición de sales neutras.*

|   |     |
|---|-----|
| Dosificación de sales de plata. . . . . | 114 |
| Id. de cloruros. . . . .                | 118 |



## CAPÍTULO 5.º—ANÁLISIS POR OXIDACIÓN, REDUCCIÓN Y PRECIPITACIÓN.

### *Artículo 1.º.—Oxidimetría y Yodometría.*

|  | Páginas |
|--|---------|
| Generalidades. . . . .   | 120     |
| Oxidimetría: titrado por el camaleón. . . . .  | 121     |
| Titrado de la solución de camaleón por el hierro metálico. . . . .                                     | 122     |
| Id.  íd.  íd.      íd.  por el sulfato doble<br>de hierro y amonio. . . . .                            | 125     |
| Id.  íd.  íd.      íd.  por el ácido oxálico. . . . .  | 126     |
| Marcha de la operación. . . . .  | 127     |
| Caso en que el hierro forme sales al máximun y al mínimun . . . . .                                    | 128     |
| Id.  íd.  el compuesto ferroso sea soluble en el ácido<br>clorídrico. . . . .                          | 129     |
| Preparación y titrado del bicromato-potásico. . . . .  | 130     |
| Dosificación de azoatos. . . . .   | 132     |
| Yodometría; generalidades. . . . .   | 134     |
| Preparación y titrado de los líquidos necesarios. . . . .  | 136     |
| Manera de operar. . . . .  | 138     |
| Aplicaciones: dosificación del ácido sulfúrico, sulfuros al-<br>calinos y anhídrido sulfuroso. . . . . | 139     |
| Id.      dosificación de sales férricas. . . . .   | 141     |

### *Artículo 2.º.—Análisis por precipitación.*

|   |     |
|---|-----|
| Generalidades. . . . .  | 142 |
| Aplicaciones: dosificación de los cianuros alcalinos. . . . . | 144 |
| Id.      íd.      de los fosfatos ácidos alcalinos. . . . .   | 146 |
| Id.      íd.      de las sales de bario. . . . .              | 148 |
| Hidrotimetría: generalidades. . . . .                         | 149 |
| Id.      determinación de la dureza del agua. . . . .         | 150 |
| Id.      ensayo rápido del agua. . . . .                      | 151 |
| Id.      método hidrotimétrico. . . . .                       | 154 |

## CAPÍTULO 6.º—ANÁLISIS DE PRODUCTOS FÉRREOS.

### *Artículo 1.º.—Ensayo de los minerales de hierro.*

|                        |     |
|------------------------|-----|
| Generalidades. . . . . | 158 |
|------------------------|-----|



|   | Páginas. |
|---|----------|
| Análisis por vía húmeda de un mineral de hierro. . . . .        | 159      |
| Disolución. . . . .   | 159      |
| Dosificación del silicio. . . . .                               | 160      |
| Id. del aluminio. . . . .                                       | 161      |
| Id. del manganeso. . . . .                                      | 163      |
| Id. del calcio. . . . .   | 164      |
| Id. del magnesio. . . . .                                       | 165      |
| Id. del azufre. . . . .   | 166      |
| Id. del fósforo. . . . .  | 169      |
| Id. del anhídrido carbónico. . . . .                            | 167      |
| Id. del agua y de las sustancias orgánicas. . . . .             | 170      |
| Id. del hierro. . . . .   | 171      |
| Análisis por vía seca de un mineral de hierro. . . . .          | 175      |
| <i>Artículo 2.º.—Análisis de hierros, fundiciones y aceros.</i> |          |
| Dosificación del carbono total. . . . .                         | 182      |
| Id. del grafitico. . . . .                                      | 190      |
| Id. del amorfo. . . . .   | 190      |
| Id. del azufre. . . . .   | 191      |
| Id. del silicio. . . . .  | 192      |
| Id. del fósforo. . . . .  | 194      |
| Id. del ázoe. . . . .   | 194      |
| Id. del arsénico. . . . .                                       | 196      |
| Id. del manganeso. . . . .                                      | 197      |
| Id. del cobre. . . . .  | 198      |
| Id. del cromo. . . . .  | 199      |
| Id. del tungsteno. . . . .                                      | 200      |
| Id. del titano. . . . .   | 201      |
| Id. del hierro. . . . .   | 202      |

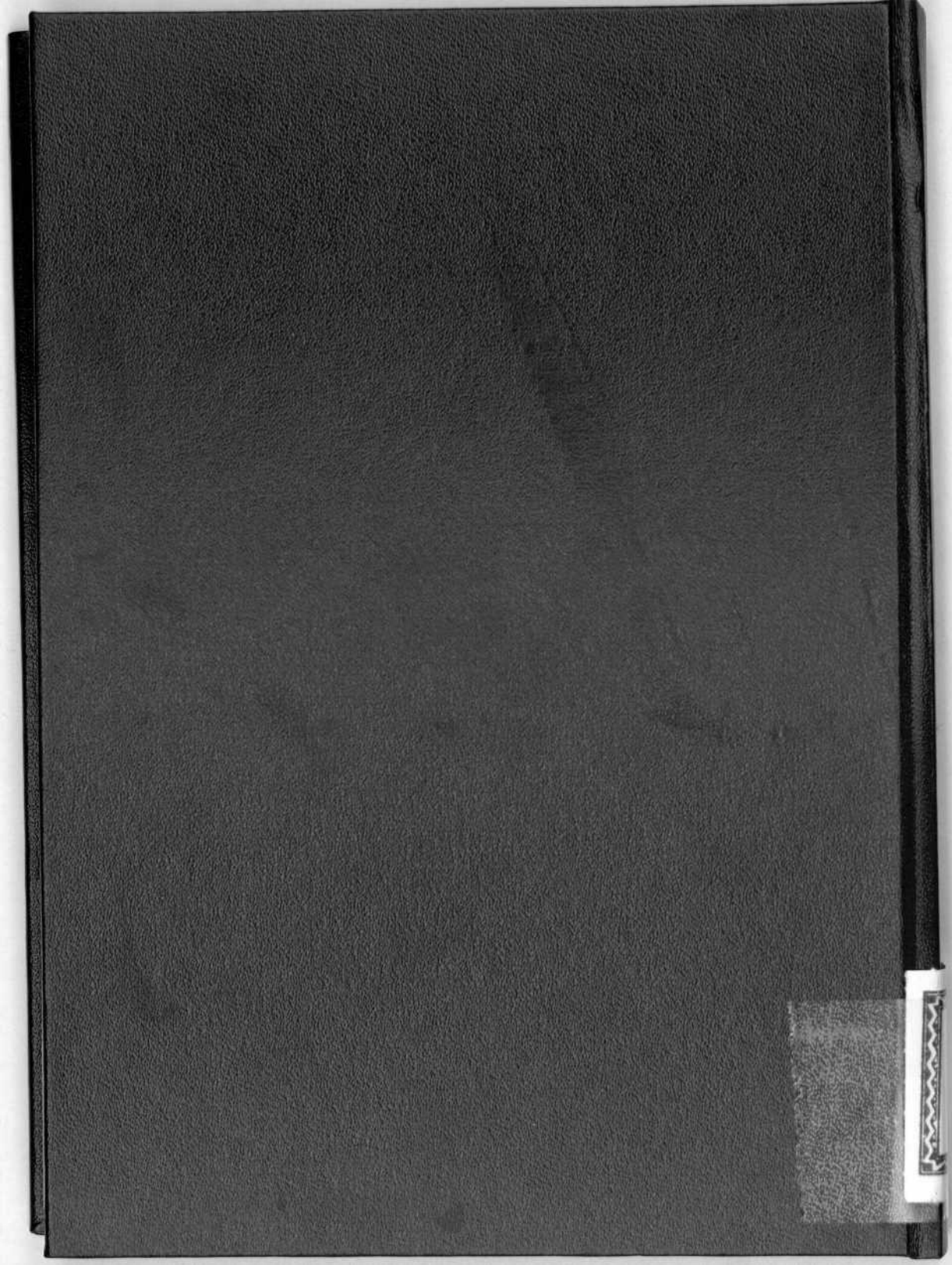


|     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 101 | 102 | 103 | 104 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 | 119 | 120 | 121 | 122 | 123 | 124 | 125 | 126 | 127 | 128 | 129 | 130 | 131 | 132 | 133 | 134 | 135 | 136 | 137 | 138 | 139 | 140 | 141 | 142 | 143 | 144 | 145 | 146 | 147 | 148 | 149 | 150 | 151 | 152 | 153 | 154 | 155 | 156 | 157 | 158 | 159 | 160 | 161 | 162 | 163 | 164 | 165 | 166 | 167 | 168 | 169 | 170 | 171 | 172 | 173 | 174 | 175 | 176 | 177 | 178 | 179 | 180 | 181 | 182 | 183 | 184 | 185 | 186 | 187 | 188 | 189 | 190 | 191 | 192 | 193 | 194 | 195 | 196 | 197 | 198 | 199 | 200 |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|









1812 EE

DE QUIMICA ANALITICA  
EVARISTO DE MONTE NEGRO