V. Villavecchia

QUÍMICA ANALÍTICA APLICADA

I



5826

D-34.179

QUÍMICA ANALÍTICA APLICADA

I

PROF. VÍCTOR VILLAVECCHIA
DIRECTOR DE LOS LABORATORIOS QUÍMICOS DE LAS ADUANAS DE ITALIA

TRATADO
DE
QUÍMICA ANALÍTICA
APLICADA

MÉTODOS Y NORMAS
PARA EL EXAMEN QUÍMICO DE LOS PRINCIPALES PRODUCTOS
INDUSTRIALES Y ALIMENTICIOS

CON LA COLABORACIÓN DE LOS DOCTORES
G. FABRIS - A. BIANCHI - G. ARMANI - G. ROSSI - G. SILVESTRI
G. BOSCO - R. BELASIO - F. BARBONI - A. CAPPELLI

TOMO I

Aguas. – Productos químicos. — Abonos. — Cales y cementos. — Metales y aleaciones. — Combustibles. — Alquitrán de hulla y sus productos. — Aceites minerales y derivados. — Substancias grasas y sus productos.

TOMO II

Carnes. — Leche y sus derivados. — Harina, almidón y sus productos. — Azúcares y materias sacarinas. — Cerveza. — Vinos. — Alcoholes y licores. — Aceites esenciales. — Trementina y sus productos. — Barnices. — Caucho y Gutapercha. — Productos tánicos. – Tintas. — Cuero. — Substancias colorantes. — Fibras textiles, hilados y tejidos.

BARCELONA
GUSTAVO GILI, EDITOR, ENRIQUE GRANADOS, 45
MCMXXXV

PROF. VÍCTOR VILLAVECCHIA

R. 1873

TRATADO

DE

QUÍMICA ANALÍTICA

APLICADA

JUNTA DE INTERCAMBIO DE LIBROS Y REVISTAS PARA BIBLIOTECAS PÚBLICAS

VERSIÓN DEL

DR. JOSÉ ESTALELLA

CATEDRÁTICO DEL INSTITUTO DE GERONA

BIBLIOTECA PROVINCIAL BURGOS

TOMO I

SEGUNDA TIRADA

BIBLIOTECA PÚBLICA BURGOS

SUMARIO:

AGUAS. — PRODUCTOS QUÍMICOS. — ABONOS. — MATERIALES AGLOMERANTES DE CONSTRUCCIÓN. — METALES Y ALEACIONES. — COMBUSTIBLES. — ALQUITRÁN DE HULLA Y SUS PRODUCTOS. — ACEITES MINERALES Y DERIVADOS. — SUBSTANCIAS GRASAS. — PRODUCTOS INDUSTRIALES DE LA ELABORACIÓN DE LAS SUBSTANCIAS GRASAS.

B.P. BURGOS
N.R.
N.T. 11645
C.D.
22796
1

BARCELONA

GUSTAVO GILI, EDITOR, ENRIQUE GRANADOS, 45

MCMXXXV

1935

ES PROPIEDAD

Impresión «Manul».—Talleres Offset.—San Sebastián

PREFACIO

El análisis químico aplicado al conocimiento de los productos industriales y alimenticios tiene extraordinaria importancia en la adquisición de primeras materias, en la investigación de la fabricación y en el comercio de los productos ya terminados, para fijar su valor, sus impurezas y sus sofisticaciones. Puede, pues, afirmarse que constituye un campo importantísimo de la Química, que ha de ser cultivado con asiduidad por los químicos técnicos que pretendan conocer de un modo racional las primeras materias empleadas y los productos con ellas fabricados, por los químicos higienistas que deseen darse cuenta exacta de las alteraciones sufridas por los alimentos o los fraudes en ellos realizados, por los químicos mercólogos que necesiten caracterizar y fijar el valor de los productos comerciales, y en general, por los peritos y verificadores cuyo cometido sea hacer observar de un modo riguroso las condiciones impuestas en los contratos de adquisición y aprovisionamiento celebrados por el Estado.

Los métodos seguidos en estos análisis industriales y comerciales son aplicaciones de la Química general analítica y de la Físicoquímica a casos particulares: a veces no son tan rigurosos ni tienen la absoluta precisión de los métodos científicos; otras, por el contrario, reúnen la exactitud de las más delicadas investigaciones. Adoptar uno u otro método tiene gran importancia en la práctica, porque ésta exige que se siga el procedimiento que dé la mayor exactitud compatible con la consecución del dato deseado, pero siempre con la menor pérdida posible de tiempo y de trabajo.

El gran número de métodos de análisis publicados sobre un mismo asunto hace que sea muy difícil determinar a cuál se ha de dar la preferencia, mucho más cuando puede afirmarse que a menudo

sólo se diferencian entre sí por detalles de escasa importancia, y que el analista, ante un nuevo problema, no puede saber, sin un previo estudio que lo determine, qué medio puede serle más útil a su propósito.

Añádase a esto que, dados los medios de que actualmente dispone la ciencia, nunca se podrá obtener resultados absolutos en el análisis de algunos productos, sino muy relativos teniendo en cuenta el procedimiento empleado, y que en estos casos lo más importante es seguir siempre un mismo procedimiento para que los datos conseguidos por los diferentes analistas concuerden entre sí, condición esencial para las necesarias deducciones y para poder establecer los contratos comerciales. De esto precisamente ha surgido la necesidad de establecer en los diferentes Estados normas oficiales a las cuales han de sujetarse todos para el análisis de determinados productos de interés general, y la costumbre que se va extendiendo en la industria y el comercio de prefijar los métodos que se han de seguir como base para evaluar los productos objeto de contratación.

De estos razonamientos se deduce claramente la utilidad que reporta al químico disponer de una recopilación de métodos y normas para los análisis industriales y comerciales, procedimientos que, por estar oficialmente impuestos y reiteradamente comprobados, dan segura confianza para ponerlos en práctica sin vacilación alguna.

Los laboratorios químicos de las aduanas italianas trataron de contribuir con su esfuerzo a la recopilación de estos métodos, y los resultados de una larga práctica en el examen de los más diversos productos fueron consignados en 1904 en un *Manual de Química analítica tecnológica,* obra ya agotada.

El mismo intento me condujo a la publicación del presente Tratado. Si los métodos en él seguidos no tienen la pretensión de ser de un modo definitivo los mejores—propósito de momento irrealizable porque falta mucho que hacer en esta especialidad—, pueden, sin embargo, aceptarse, porque dado el estado actual de la ciencia responden suficientemente a las exigencias de la práctica.

La mayor parte de los procedimientos expuestos han sido reiteradamente probados y muchos de ellos casi a diario estudiados y seguidos, en los laboratorios dirigidos por mí, por especialistas bien conocidos que se han prestado a colaborar eficazmente en esta obra. Aprovecho la oportunidad para rendir público testimonio de mi agradecimiento a estos colaboradores y a cuantos compañeros y amigos han enriquecido mi recopilación con noticias inéditas de métodos y datos analíticos recogidos en su práctica.

Esta obra se divide en dos volúmenes. En el primero se trata del análisis del agua potable, de los productos químicos, de los abonos, de los materiales aglomerantes de construcción, de los metales y sus aleaciones, de los combustibles, del alquitrán y sus derivados, de los aceites minerales y de las substancias grasas y sus productos industriales. En el segundo se estudian las carnes, los productos lácteos, las harinas y almidones, el azúcar y los productos azucarados, la cerveza, el vino, los alcoholes y licores, los aceites esenciales, las trementinas, los barnices, el caucho, las substancias curtientes, el cuero, las substancias colorantes y las fibras textiles y tejidos.

Para cada uno de los productos que se consideran se indica ante todo sumariamente cuáles son los casos y problemas analíticos que se suelen presentar y cuáles las investigaciones y determinaciones a que se debe proceder para resolverlos. Después se describen minuciosamente los métodos más indicados, que a veces se presentan reunidos comprendiendo grupos de substancias afines a las cuales convienen los mismos procedimientos de análisis; pero, generalmente, sólo se describen uno o dos métodos para cada investigación o determinación, razonando e indicando claramente en qué casos convienen unos u otros, cuando son varios los procedimientos expuestos.

A veces la descripción de un procedimiento analítico va seguida de observaciones y noticias que han de tenerse en cuenta para determinados casos, o de indicaciones sobre las dudas que se tienen todavía respecto a su exactitud, con expresión de los elementos y condiciones que pueden influir en los resultados definitivos, además de recordar en cada caso si los métodos descritos son los adoptados oficialmente o por ciertas entidades.

Finalmente, se hace indicación de las normas que se han de adoptar en cada caso para deducir de los datos analíticos el valor de los productos, considerados según los diversos aspectos (industrial, comercial, higiénico, etc.), finalidad esencial de la práctica del análisis químico. Con el mismo objeto, se dan tablas en las que, como ejemplo, aparecen consignados datos analíticos relativos a los productos que generalmente se encuentran en el comercio.

PROF. G. VÍCTOR VILLAVECCHIA.

Advertencia del traductor

Muy pocas adiciones se han introducido en esta edición, y todas ellas, referentes a la legislación u otros datos españoles, se han señalado comprendiéndolas entre paréntesis rectos [ ].

Como en la edición italiana, el índice alfabético de los dos tomos irá al final del tomo II.

CAPÍTULO PRIMERO

AGUAS

AGUAS POTABLES

Para apreciar la potabilidad de un agua se practica, según las circunstancias, el *análisis sumario* o el *análisis completo*.

Comprende el primero las investigaciones cualitativas del amoniaco, de los nitratos, de los fosfatos, y las determinaciones del residuo fijo, de la dureza, de las substancias orgánicas. Un análisis completo requiere, además de las rebuscas y determinaciones señaladas, las determinaciones de los gases disueltos y de los diversos componentes minerales (cloro, ácido sulfúrico, sílice, cal, magnesia, álcalis, etc.).

En ambos casos tienen suma importancia la toma de la muestra y el examen de los caracteres físicos del agua.

Toma de la muestra.—La muestra de un agua que deba someterse a análisis hay que recogerla en botellas de vidrio incoloro, de tapón esmerilado, nuevas, lavadas primero con ácido clorhídrico puro, después repetidamente con agua común (llenándolas del todo un par de veces) y por fin con agua destilada, y en el momento de tomar la muestra, enjuagadas bien con la misma agua que se ha de analizar.

Pueden usarse también tapones de corcho, con tal de que sean nuevos y estén bien lavados con la misma agua que se ha de analizar, o mejor parafinados. Deben excluirse en absoluto las botellas de vidrio de color, especialmente las usadas, y los recipientes de barro o de metal.

Para recoger la muestra en un estanque, en un río, en un depósito, en un pozo, hay que sumergir, si es posible, el recipiente en el agua, enteramente por debajo de la superficie libre, evitando recoger tanto el agua del estrato superficial como del inmediato al fondo.

Cuando haya que servirse de otra vasija para transvasar el

agua a las botellas, ha de elegirse una bien limpia y enjuagada con la misma agua.

Si el agua mana de un grifo o de una bomba, se deja fluir primero toda el agua que se hallaba en la bomba o en las tuberías.

Tratándose de manantiales, deben inspeccionarse atentamente el sitio en que se encuentran y sus alrededores, la naturaleza del terreno y sobre todo si hay en su proximidad tierras cultivadas, casas habitadas, cementerios, en fin, todas aquellas causas que pudieren contaminar el agua del manantial.

Cuando se trate de ríos, se observará la distancia de las fuentes y las condiciones de su curso (si pasan por caseríos, barrios industriales, etc.), y la naturaleza geológica de los terrenos atravesados.

Si se trata de pozos o depósitos, hay que tener en cuenta la naturaleza del subsuelo, la profundidad, la constitución de sus paredes, la distancia a las cloacas u otras causas de contaminación.

Para el análisis sumario son suficientes unos tres a cuatro litros de agua; el análisis completo requiere una veintena de litros.

Las muestras hay que conservarlas en sitio fresco y obscuro, y analizarlas lo más pronto posible.

Caracteres físicos.—Examínese el color, el estado de limpidez. el olor, el sabor del agua.

Mientras se recoja la muestra se anotará la temperatura del agua y la del aire ambiente.

Se ensayará la reacción del agua sobre el papel de tornasol.

Si el agua está turbia, se deja en reposo la muestra hasta que quede clara, luego se filtra por filtro seco y se procede al análisis del agua filtrada. Si el residuo sólido fuese considerable, podría ser conveniente pesarlo, recogiéndolo sobre filtro tarado. y examinarlo para conocer su naturaleza.

1. Análisis sumario

El análisis sumario de un agua potable comprende, además del citado examen de los caracteres físicos, las siguientes investigaciones y determinaciones:

1. **Residuo fijo.**—En una cápsula o crisol de platino se evaporan al baño maría o al de aire caliente, 200 cm^3 de agua, o mayor volumen si el agua fuese muy pobre en substancias minerales. El residuo se seca en la estufa, primero a 100°-105°, hasta peso constante, y después a 180°, también hasta peso constante.

El residuo, secado a 180°, se calienta después a fuego directo hasta el rojo obscuro y se observa si se ennegrece y si despide olor de

substancias orgánicas en combustión. Cuando aparece un ennegrecimiento notable, se prosigue la calcinación hasta que se haya quemado todo el carbón, se humedece el residuo con solución de carbonato amónico, se calcina otra vez al rojo obscuro y se vuelve a pesar. La diferencia de peso entre el residuo secado a 180° y el calcinado al rojo obscuro da aproximadamente la cantidad de substancia orgánica no volátil contenida en el agua.

De ordinario, en los resultados del análisis, se da el residuo seco a 180° expresado en gramos por 100 litros de agua o en miligramos por litro.

2. Dureza (Hidrotimetría).—Dícese que un agua es *dura* cuando disuelve mal el jabón y no cuece bien las legumbres, propiedades dependientes esencialmente de las sales de cal y de magnesia contenidas en el agua; el grado de dureza o grado hidrotimétrico representa, pues, el conjunto de sales de cal y de magnesia contenidas en el agua y calculadas todas como carbonato o como óxido de cal, según los diversos sistemas. Llámase *dureza total* la debida a todas las sales de cal y de magnesia disueltas en el agua; *dureza permanente* la debida a la porción de esas sales que se mantiene disuelta aún después de haberse hervido el agua; *dureza temporaria* la debida a la porción de aquellas sales que precipita del agua por la ebullición, por hallarse primitivamente disuelta en estado de bicarbonato.

Para la determinación de la dureza se siguen comúnmente los dos métodos que se describen a continuación:

a) Método de Boutron y Boudet. Precisan:

1.° Solución de cloruro de calcio puro y seco, en la proporción de 0,25 gramos de $CaCl_2$ por litro (1).

2.° Solución de jabón, preparada disolviendo en caliente 50 gr de jabón blanco de Marsella en 800 gr de alcohol de 90°, filtrando y agregando al filtrado medio litro de agua destilada.

3.° Bureta hidrotimétrica. Su capacidad es de unos 5 cm^3, y el volumen ocupado por 2,4 cm^3 está dividido en 22 divisiones iguales, cada una de las cuales vale un grado hidrotimétrico; más allá del cero hay otra señal, hasta la cual debe llenarse la bureta con líquido jabonoso, y que representa la pequeña cantidad de este líquido que en todo caso es necesaria para la producción de espuma y que no debe ser tenida en cuenta en el cálculo.

4.° Frasco de tapón esmerilado con señales que corresponden a los volúmenes de 10, 20, 30, 40 cm^3.

Ante todo hay que fijar el título de la solución de jabón: viértense en la botella 40 cm^3 de la solución de cloruro cálcico y se deja caer en ella, poco a poco, por medio de la bureta hidrotimétrica

(1) Se puede preparar disolviendo 0,2253 gramos de carbonato de calcio purísimo en ácido clorhídrico y evaporando varias veces a sequedad para expulsar el exceso de ácido clorhídrico.

(llenada hasta la división de encima del cero), la solución de jabón. De vez en cuando se cierra la botella y se sacude enérgicamente de abajo arriba. Cuando después de sacudir se forma en la superficie del líquido una espuma de 5 a 6 milímetros de altura y que persiste a lo menos durante unos 5 minutos, se da por terminada la adición de solución de jabón. Ésta es normal cuando para la obtención de la espuma persistente se necesitan 22 divisiones de la bureta, además de la comprendida entre ambos ceros, o sea, en conjunto, 23 divisiones. Si bastan menos, hay que diluir con agua el licor jabonoso; si se necesitan más, habrá que añadir jabón.

Cuando se ha logrado dar al líquido jabonoso el grado de dilución requerido, es decir, cuando 40 cm^3 de la solución cálcica requieren exactamente 22 divisiones hidrotimétricas de solución jabonosa, puede determinarse la *dureza total* de un agua procediendo de un modo semejante al que acabamos de describir.

Viértense en el frasco 40 cm^3 del agua en examen y se valoran con el líquido jabonoso hasta formación de la espuma persistente por 5 minutos. El número de divisiones de la bureta, a contar desde el cero, representa los *grados hidrotimétricos franceses* del agua ensayada. Un grado francés representa 1 gramo de $CaCO_3$ por 100 litros de agua; así, un agua que tenga 10 grados de dureza contiene 10 gramos por 100 litros de sales de cal y de magnesia, calculadas todas como carbonato de cal.

Si al practicar el ensayo se forman grumos de jabón, será debido a que el agua contiene muchas sales cálcicas y magnésicas, y probablemente tendrá más de 30 grados de dureza. En tal caso se repite el ensayo con 20 cm^3 de agua, o con 10, o hasta con sólo 5, es decir, con una cantidad tal, que una vez obtenida la espuma persistente, el líquido se presente opalino, mas sin grumos: pero siempre debe diluirse con agua destilada la porción tomada, hasta formar 40 cm^3. En el cálculo, esa dilución debe ser tenida en cuenta, y así, para conocer el verdadero grado de dureza de un agua cuando se han empleado 20 cm^3, habrá que multiplicar por 2 los grados hallados; cuando se hayan empleado 10 cm^3 habrá que multiplicar el resultado por 4; y por 8 si se ha partido de 5 cm^3.

Para determinar la *dureza permanente,* se hierven 100 cm^3 del agua en una cápsula de porcelana o en un matraz, durante 20 a 30 minutos; déjase enfriar, se completa el volumen primitivo con agua destilada, se filtra y en el filtrado se determina la dureza del modo antes indicado.

La *dureza temporaria* viene dada por la diferencia entre los grados de dureza total y los de dureza permanente.

b) Método de Clark, modificado por Faisst y Knauss. Precisan:

1.° Una bureta ordinaria de 50 cm^3.

2.° Un frasco de unos 200 cm^3 con tapón esmerilado y con señal indicadora de un volumen de 100 cm^3.

3.° Solución de cloruro bárico cristalizado que contenga por litro 0,523 gramos de $BaCl_2 . 2H_2O$.

4.° Solución de jabón; 150 gramos de jabón de plomo ordinario (emplasto diaquilón) y 40 gramos de carbonato potásico puro y seco, se trituran en un mortero hasta obtener una masa homogénea, que luego se agota con alcohol de 96°. La solución alcohólica, filtrada, se destila con objeto de eliminar el disolvente; el residuo de jabón se seca al baño maría, y 20 gr del jabón seco se disuelven en 1000 partes de alcohol de 56°. El líquido jabonoso así obtenido se valora del siguiente modo: Viértense en el frasco 100 cm^3 de la solución de cloruro bárico, y después, poco a poco, por medio de la bureta, se agrega la solución jabonosa; de vez en cuando se cierra el frasco, se sacude fuertemente de abajo arriba y se observa si se produce espuma persistente. Cuando, después de un sacudimiento, queda formada una espuma de 5 a 6 mm de altura y persistente por más de 5 minutos, se deja de agregar jabón. Entonces es preciso diluir con alcohol de 56° o concentrar la solución de jabón hasta que se necesiten exactamente 45 cm^3 para formar la espuma sobre 100 cm^3 de la solución barítica.

Para la determinación de la dureza de un agua se procede del mismo modo, tomando 100 cm^3 del agua en cuestión y agregando la solución hasta obtención de espuma persistente. Si el agua es muy dura, en cuyo caso el jabón produce un precipitado grumoso, se emplean 50, ó 20, ó 10 cm^3 de agua, o en general, una cantidad tal que requiera de 20 a 45 cm^3 del líquido jabonoso, perc diluyendo siempre con agua destilada hasta formar 100 cm^3 (1). En estos casos, el número de cm^3 de licor jabonoso empleados se multiplica por 2. por 5 ó por 10, según la dilución efectuada.

Si el agua es muy rica en sales de magnesia, después de cada adición de líquido jabonoso conviene aguardar algunos minutos antes de sacudir, para dar a la magnesia tiempo de combinarse con el jabón (2).

Del número de cm^3 de solución jabonosa empleados para producir la espuma persistente con 100 cm^3 del agua en examen, se viene en conocimiento del *grado hidrotimétrico alemán*, mediante la siguiente tabla I.

---

(1) Para saber la cantidad de agua que conviene tomar, se practica un ensayo preliminar agitando en un tubo de ensayo 20 cm^3 del agua en examen con 6 cm^3 de la solución de jabón; si el líquido se vuelve opalino, puédense emplear 100 cm^3 de agua; si se enturbia fuertemente se tomarán 50; si aparece un precipitado, según su cantidad se tomarán 20 ó 10 cm^3 del agua para el ensayo definitivo.

(2) MAGNANINI: Observaciones sobre la determinación de la dureza de las aguas (*Gazz. chim. ital.*, 1906, I, pág. 369).

Tabla I

Tabla de las durezas, según Clark, compilada por Faissl y Knauss

Solución de jabón empleada, en cm³	Grado de dureza correspondiente	Grados correspondientes a 1 cm³ de la solución de jabón	Solución de jabón empleada, en cm³	Grado de dureza correspondiente	Grados correspondientes a 1 cm³ de la solución de jabón
3,4	0,5	0,250	26,2	6,5	0,277
5,4	1,0		28,0	7,0	
7,4	1,5		29,8	7,5	
9,4	2,0		31,6	8,0	
11,3	2,5	0,260	33,3	8,5	0,294
13,2	3,0		35,0	9,0	
15,1	3,5		36,7	9,5	
17,0	4,0		34,8	10,0	
18,9	4,5		40,1	10,5	
20,8	5,0		41,8	11,0	
22,6	5,5	0,277	43,4	11,5	0,310
24,4	6,0		45,0	12,0	

De no hallarse en la tabla el número de cm³ de jabón consumido, el grado de dureza correspondiente se calcula del siguiente modo: se busca el número de centímetros que figure en la tabla más próximo al resultante del ensayo. Réstanse uno de otro y se multiplica la diferencia por el grado correspondiente a 1 cm³ de jabón, y el producto se resta o suma al grado de dureza correspondiente al número de cm³ de la tabla, según sea mayor o menor que éste el dado por el experimento.

Ejemplos: 1.° Habiéndose necesitado para un agua 39,8 cm³ de jabón, se partirá en la tabla del valor más próximo a 39,8, que es 40,1, al cual corresponde el grado de dureza 10,5; y siendo

$$40{,}1 - 39{,}8 = 0{,}3$$
$$0{,}3 \times 0{,}294 = 0{,}0882$$

tendremos

$$10{,}5 - 0{,}0882 = 10{,}4118$$

y por lo tanto el grado de dureza buscado será 10,41.

2.° Habiéndose consumido para otra agua 32 cm³ de jabón, se partirá en la tabla del número 31,6, al cual corresponde la dureza 8: pero como

$$32{,}0 - 31{,}6 = 0{,}4$$
$$0{,}4 \times 0{,}277 = 0{,}1108$$

la dureza buscada será

$$8 + 0.1108 = 8{,}1108$$

o sea 8,11.

Un grado alemán representa 1 gr de Ca O por 100 litros de agua. Luego un agua de 10 grados de dureza alemanes o de Clark, contendrá por 100 litros una cantidad de sales de calcio y de magnesio (carbonatos, sulfatos, cloruros, nitratos) equivalente a 10 gramos de óxido cálcico (1).

Así la dureza permanente como la temporaria se evaluan de la manera descrita en *a*.

Para transformar grados de dureza franceses en alemanes o en ingleses, se puede emplear la siguiente tabla de equivalencia:

	GRADOS		
	Franceses	Alemanes	Ingleses
Un grado francés. . . . . =	1	0,56	0,70
» » alemán. . . . . =	1,79	1	1,25
» » inglés. . . . . =	1,43	0,80	1

3. Alcalinidad.—Entiéndese por *alcalinidad* de un agua la cantidad de carbonatos de calcio y de magnesio (y a veces carbonatos alcalinos) contenidos en ella. Por lo tanto, la alcalinidad está relacionada con la dureza.

Su determinación, propuesta por Wartha y Pfeiffer, puede substituir a la de la dureza, en especial cuando se deban comparar rápidamente varias muestras de agua o comprobar las variaciones, aun pequeñas, que un agua determinada pueda experimentar.

Según Gigli, la alcalinidad de un agua (total, permanente y temporaria) se determina con facilidad del siguiente modo (2):

Agréganse a 100 cm^3 del agua en examen 2 gotas de solución acuosa de anaranjado de metilo al 1 $^0/_{00}$, y se valoran con ácido clorhídrico $\frac{N}{20}$. El resultado se expresa en $CaCO_3$ por litro (1 cm^3 de $HCl\ \frac{N}{20} = 0{,}0025$ gr de $CaCO_3$) y representa la alcalinidad total, es decir, el conjunto de carbonatos alcalinotérreos y alcalinos del agua.

Otros 100 cm^3 del agua en examen se hierven durante 12 minutos con refrigerante de reflujo, se deja enfriar, se filtra, se lava con un poco de agua destilada hervida y se valora el filtrado como en el caso anterior. Pero del número de cm^3 de ácido $\frac{N}{20}$ empleados en esta segunda determinación hay que restar los necesarios para neutralizar la alcalinidad que el vidrio comunica al agua durante la ebullición y que se determinan mediante una prueba en blanco con agua destilada. Un buen cristal de Jena, a los 12 minutos de contacto

(1) Usanse en Inglaterra los *grados hidrotimétricos ingleses* que representan 1 grano de CaO por gallon de agua, o sea 0,0648 gramos por 4,543 litros, o sea 1 gramo de CaO por 70 litros.

(2) *L' industria chimica, mineraria e metallurgica*, 1914, pág. 289.

con 100 cm^3 de agua hirviente, produce una alcalinidad correspondiente a unos 0,25 cm^3 de HCl $\frac{N}{20}$.

El resultado, expresado también en gramos de $CaCO_3$ por litro, representa la *alcalinidad permanente*, debida al carbonato de magnesia y a los carbonatos alcalinos.

Por fin, la diferencia entre las dos alcalinidades determinadas experimentalmente, representa la *alcalinidad temporaria,* debida al calcio en estado de bicarbonato, que se precipita como carbonato durante la ebullición.

4. Amoníaco.—Investígase con el *Reactivo de Nessler,* que se prepara del siguiente modo: disuélvense 50 gr de yoduro potásico en 50 cm^3 de agua caliente; sobre la solución obtenida, se vierte poco a poco una solución concentrada de cloruro mercúrico, hasta que el precipitado rojo comienza a no disolverse (necesítanse 20 a 25 gr de cloruro mercúrico). Fíltrase, y al filtrado se agregan 150 gr de potasa cáustica, disueltos en 150 cm^3 de agua; dilúyese hasta un litro con agua destilada, se agregan otros 5 cm^3 de la solución concentrada de sublimado, se agita, se deja posar, y por fin se decanta el líquido límpido en un frasco que se mantendrá bien cerrado con tapón de goma y en la obscuridad.

Viértense 100 cm^3 del agua en examen en una probeta de vidrio con tapón esmerilado, se agregan 0,5 cm^3 de solución de sosa cáustica (1 : 2) y 1 cm^3 de solución de carbonato sódico (2,7 : 5), se agita, se deja posar el precipitado formado y luego se decanta el líquido límpido en otra probeta y se le agregan 1 a 2 cm^3 de reactivo de Nessler. Si aparece un enturbiamiento o un precipitado amarillo rojizo, el agua contiene amoníaco, y en tanta mayor cantidad cuanto más intenso es el enturbiamiento o más abundante el precipitado (1).

5. Acido nitroso (Nitritos).—Búscanse los nitritos con el *Reactivo de Griess*, que consiste en: 1.°, solución saturada de clorhidrato de naftilamina α; 2.°, solución saturada de ácido sulfanílico; 3.°, ácido clorhídrico o sulfúrico purísimo al 10 por 100.

Introdúcense 10-50 cm^3 del agua en examen en una probeta de tapón esmerilado; agréganse 3 gotas de ácido sulfanílico, 1 gota de ácido clorhídrico o sulfúrico y 3 gotas de clorhidrato de naftilamina. Si el agua contiene nitritos, aparece una coloración entre rosada y roja intensa, según la proporción en que los contenga (2).

6. Acido nítrico (Nitratos).—La investigación cualitativa de los

---

(1) Practicando ensayos paralelos con soluciones valoradas de cloruro amónico, se puede también determinar la cantidad de amoníaco (o sales amoniacales) contenida en el agua.

(2) También este método puede convertirse en cuantitativo practicando ensayos de confrontación.

nitratos puede practicarse con el reactivo ordinario de sulfato ferroso y ácido sulfúrico, ya sobre el agua sin concentrar, ya sobre el agua previamente concentrada hasta pequeño volumen.

Indicios de ácido nítrico se descubren también con la brucina. En una capsulita de porcelana se tratan 2 a 3 cm^3 de agua con un cristalito de brucina y algunas gotas de ácido sulfúrico concentrado, completamente exento de ácido nítrico: si el agua contiene nitratos, aparece una coloración rosada que vira pronto al amarillo verdoso.

Para la determinación cuantitativa del ácido nítrico, véase Análisis completo, n. **5.**

7. Acido fosfórico (Fosfatos).—Acidúlanse con ácido nítrico 10 cm^3 de agua sin concentrar o concentrada; agrégase un exceso de solución de molibdato amónico, se calienta a unos 40°, agitando, y se observa si aparece el enturbiamiento o precipitado amarillo característico de los fosfatos.

8. Substancias orgánicas.—Indicio de su presencia en el agua es el ennegrecimiento del residuo seco cuando se calcina, lo cual ocurre si aquellas substancias se hallan en cantidad notable. Para su determinación cuantitativa, recúrrese de ordinario a un método indirecto, oxidándolas con permanganato potásico y calculando la cantidad de oxígeno que ha sido necesaria para su combustión.

Los métodos más comúnmente usados son los siguientes:

a) Método de Kubel.—Para aplicarlo precisan:

1.° Agua destilada privada de substancias orgánicas, obtenida así por redestilación con un poco de permanganato potásico.

2.° Acido sulfúrico purísimo diluído 1 : 3.

3.° Solución de permanganato $\frac{N}{100}$, que contiene 0,3163 gr de $K\,Mn\,O_4$ por litro.

4.° Solución de ácido oxálico $\frac{N}{100}$, que contiene 0,63 gr de $C_2H_2O_4.2H_2O$ por litro.

Los dos últimos líquidos deben corresponderse volumen por volumen. Para comprobarlo, se toman 20 cm^3 del ácido oxálico y se agregan 5 cm^3 de ácido sulfúrico, caliéntase hasta casi hervir, y se valoran con el permanganato hasta persistencia de la coloración rosada; deben haberse consumido exactamente 20 cm^3 del último líquido.

A 100 cm^3 del agua en examen se agregan 5 cm^3 del ácido sulfúrico, luego 10 ó más cm^3 del permanganato, de manera que el líquido se mantenga colorado aun después de hervido, se hierve durante 5 minutos, se agrega un volumen de ácido oxálico igual al del permanganato, con lo que el líquido se decolora, y se valora en caliente, con permanganato, hasta persistencia de la coloración rosada.

Restando del número de centímetros cúbicos de permanganato

total, los necesarios para la oxidación del ácido oxálico agregado, o más sencillamente, tomando nota del número de centímetros cúbicos de permanganato consumido en la última valoración, se tendrá el número de centímetros cúbicos de permanganato consumido por la oxidación de la materia orgánica. Y como 1 cm^3 de permanganato $\frac{N}{100}$ equivale a 0,00008 gr de oxígeno, basta multiplicar por 0,08 el número de centímetros cúbicos de permanganato consumido para conocer el oxígeno consumido en la oxidación de la materia orgánica de 100 litros de agua.

Hay quien multiplica por 1,58 los cm^3 de permanganato empleado, para calcular empíricamente la materia orgánica como tal contenida en 100 litros de agua, admitiendo que 1 parte de permanganato oxide aproximadamente 5 partes de substancia orgánica.

b) Método de Schulze-Trommsdorff.—Precisan los mismos reactivos que para el método anterior y además una solución concentrada de sosa cáustica purísima 1 : 2.

A 100 cm^3 de agua se agregan 0,5 cm^3 de sosa y luego 10 cm^3 de camaleón; hiérvese durante 10 a 15 minutos; déjase enfriar hasta unos 60°, se agregan 5 cm^3 de ácido sulfúrico, luego 10 de ácido oxálico, y por fin se valora con permanganato hasta coloración roja persistente. Del número de centímetros cúbicos de camaleón empleados en esta última valoración se deduce el oxígeno consumido o la materia orgánica, de igual manera que en *a*.

Cualquiera que sea el método adoptado, siempre es necesario hacer una prueba en blanco con agua destilada, para asegurarse de que no hay con ella consumo de permanganato, o para tenerlo en cuenta en caso contrario.

2. Análisis completo

El análisis completo de un agua, además de las investigaciones y determinaciones que constituyen el análisis sumario, comprende las siguientes:

1. Gases disueltos.—Los gases que ordinariamente se encuentran disueltos en las aguas son el oxígeno, el nitrógeno y el anhídrido carbónico. Determínanse extrayéndolos del agua mediante una bomba o por ebullición, recogiéndolos en una campana graduada, midiendo el volumen total, y absorbiendo sucesivamente el gas carbónico con potasa y el oxígeno con pirogalato potásico: lo que queda es nitrógeno.

Los aparatos y procedimientos para la determinación de los gases en las aguas son numerosos y se pueden hallar detalladas

descripciones en los tratados especiales (1). Uno de los procedimientos más sencillos consiste en servirse de un nitrómetro ordinario (fig. 1).

El agua en examen se recoge al pie del manantial en un matracito *A* de medio litro, tarado, llenándolo totalmente, y se cierra con un tapón de goma atravesado por un tubo de vidrio cerrado por su extremo inferior y provisto lateralmente de un orificio que durante el transporte del matraz queda oculto en el espesor del tapón para que el cierre sea hermético.

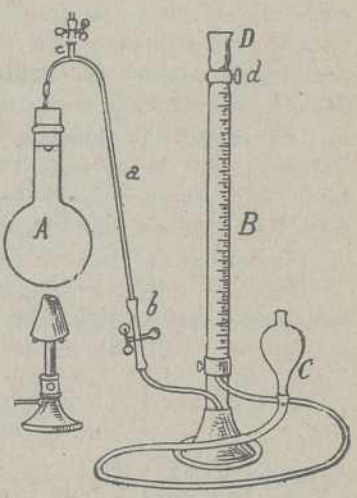


Fig. 1.

Para proceder a la determinación, se pesa el matraz lleno para conocer la cantidad de agua de que se parte y se enlaza al nitrómetro mediante el tubo *a*. El nitrómetro se habrá llenado con solución de cloruro sódico previamente hervida, y con la misma solución se habrán llenado el tubito que atraviesa el tapón de goma, y el mismo tubo *a*, de manera que no quede burbuja alguna de aire en todo el aparato. Para conseguirlo con mayor comodidad sirve el tubito *c*; manteniendo abiertas las pinzas *b* y *c* se puede llenar todo fácilmente con la solución salina contenida en el nitrómetro.

Cuando todo está dispuesto, se hunde el tubito en el tapón de manera que por su orificio lateral se halle en comunicación con el agua del matraz, y se calienta éste sobre tela metálica, abriendo al mismo tiempo la pinza *b*. Los gases se desprenden y pasan al nitrómetro. Durante este tiempo, la cubeta *C* del nitrómetro debe mantenerse baja. Terminado el desprendimiento gaseoso, se cierra la pinza *b*, se eleva la cubeta *C* hasta igualar en ella y en el nitrómetro el nivel del líquido, y se lee el volumen ocupado por el gas, anotando al mismo tiempo la temperatura y la presión atmosférica. Bájase de nuevo *C* y por el embudito *D* se hace penetrar en el nitrómetro solución concentrada de potasa cáustica, procurando no dejar

(1) V., por ejemplo, Frankland, *Water analysis* (London, 1880); Tiemann u. Gaertner, *Die chemische und bakteriologische Untersuchung des Wassers*, 4.ª ed. (Braunschweig, 1893); Ohlmueller, *Guide pratique pour l'analyse de l'eau*, traducción Gautier de la 2.ª ed. alemana (París, 1898); Pearmain and Moor, *The chemical and biological Analysis of Water* (London, 1899); Lunge und Berl, *Chem. techn. Untersuchungsmethoden*, 6.ª ed. (Berlín, 1910); Fresenius, *Traité d'analyse quantitative*; Guareschi, *Nuova enciclopedia di chimica*, vol. III (Torino, 1901).

caer todo el líquido del embudo para evitar la entrada de aire en el nitrómetro. Agítase el aparato en todas direcciones para que la potasa absorba todo el gas carbónico, y se lee el volumen de gas que ha quedado después de haber igualado nuevamente los niveles del líquido dentro y fuera del nitrómetro, mediante elevación del globo *C*. Repítese la operación, introduciendo en el nitrómetro una solución concentrada de ácido pirogálico en un exceso de potasa cáustica, preparada en el momento de ir a usarla; agítase y déjase en contacto por una hora, para que todo el oxígeno sea absorbido. Léese, por fin, con las debidas precauciones, el volumen restante.

La primera lectura da el volumen total de los tres gases $CO_2 + O + N$; la segunda lectura da el volumen $O + N$, y por lo tanto, por diferencia, se tendrá el volumen del CO_2; la tercera lectura da el volumen del N, y por diferencia con la segunda se tendrá el volumen del O.

Hay que reducir a la temperatura de 0° y a la presión de 760 mm los volúmenes gaseosos leídos en el nitrómetro, para lo cual sirve la fórmula

$$V = \frac{v\,(P - p - f)}{760\,(1 + 0{,}00367\,t)}$$

en la que V = volumen gaseoso a 0° y 760 mm; v = volumen leído directamente; P = presión; p = corrección de la presión debida a la temperatura t (se halla en tablas especiales); f = corrección de la presión debida a la tensión del vapor de agua (íd.); t = temperatura.

Por fin, se refiere el volumen de los diversos gases a 100 litros o a 1 litro de agua.

2. Anhídrido carbónico.—Suele determinarse el anhídrido carbónico total y el libre y semicombinado, es decir, en estado de bicarbonatos.

a) Anhídrido carbónico total.—A medio litro o a 1 litro de agua convenientemente recogido, para no dejar escapar nada de gas, en un matraz que quede casi completamente lleno (1), se agregan 5 a 10 cm³ de una solución concentrada de cloruro de calcio amoniacal (2) y se cierra herméticamente con un buen tapón de goma. Al cabo de algún tiempo (24 horas o más) se calienta al baño maría, evitando cuidadosamente el acceso del aire, y se filtra con rapidez, teniendo siempre cubierto con una placa de cristal el filtro en que se va recogiendo el precipitado de carbonato cálcico. Lávase éste con agua hervida hasta que las aguas de loción dejen de enturbiarse con oxa-

(1) Es práctico emplear un matraz tarado junto con su tapón de goma, llenarlo casi de agua y pesarlo; así se tiene el peso del agua, y se obtendrá el volumen dividiendo este peso por la densidad.

(2) Conviene hacer esta operación al pie del manantial.

lato amónico. Si en el matraz queda carbonato de calcio adherido a las paredes, se disolverá en un poco de ácido clorhídrico diluído, se pasará la solución a un vaso, se lavará bien el matraz con agua, que se pasará también al vaso, y se reprecipitará el carbonato cálcico con carbonato sódico en caliente; se recogerá el precipitado en el mismo filtro en que se había recogido la mayor parte del precipitado primitivo y se lavará con agua hasta que el líquido filtrado deje de tener reacción alcalina.

El filtro con el precipitado se pasa a uno de los aparatos destinados a la determinación del ácido carbónico (V. el capítulo Materiales aglomerantes de construcción). El peso de CO_2 hallado en el volumen de agua tomado para la determinación se refiere a 100 ó a 1 litro de agua.

b) Anhídrido carbónico libre y semicombinado.—A 200 cm de agua se añaden 25 cm^3 de solución de barita decinormal y 2 cm^3 de solución de cloruro de calcio muy concentrada. Abandónase la mezcla por muchas horas en recipiente bien cerrado, tómanse 100 cm^3 del líquido y se determina en ellos el exceso de barita mediante ácido clorhídrico decinormal y fenolftaleína. El número de centímetros cúbicos de ácido empleado se multiplica por 2,27 para referirlo a la totalidad de líquido, que era de 227 cm^3; el producto se resta del número de centímetros cúbicos del ácido necesarios para neutralizar 25 cm^3 de barita, y la diferencia, que equivale a la barita precipitada por el ácido carbónico libre y semicombinado, multiplicada por 0,0022 da el CO_2 libre y semicombinado contenido en 200 cm^3 de agua. Refiérese entonces a 100 litros o a 1 litro.

3. Cloro *(Método de Volhard).*—A 50 ó 100 cm^3 de agua, acidulada con ácido nítrico, se agrega la cantidad de $AgNO_3$ decinormal necesaria para precipitar todo el cloro y quedar un exceso de nitrato de plata (de ordinario bastan 5 a 10 cm^3 de NO_3 Ag $\frac{N}{10}$); se agita, se deja posar, se filtra y se lava bien, así el recipiente en que se ha llevado a cabo la precipitación como el filtro (1). Al líquido filtrado se agregan algunas gotas de solución de alumbre férrico y un poco de ácido nítrico, y se valora el exceso de plata mediante tiocianato (sulfocianuro) amónico decinormal, dejándolo caer de una bureta hasta coloración amarilla rojiza. La diferencia entre el número de centímetros cúbicos de nitrato de plata agregados al agua y los de tiocianato empleados para precipitar el exceso de plata, multiplicada por 0,00355, da el cloro contenido en el agua en examen.

4. Ácido sulfúrico.—De 200 a 1000 cm^3 de agua, según sea más

(1) Para abreviar, una vez agregado el nitrato de plata, se lleva el líquido a un volumen determinado, se filtra y se toma una parte alícuota para valorar en ella el exceso de plata, teniendo luego en cuenta la dilución al calcular el cloro.

o menos rica en sulfatos, se acidulan con ácido clorhídrico y se concentran hasta pequeño volumer (100 a 150 cm^3); agrégase cloruro de bario, se calienta, se deja posar, se filtra, se recoge el sulfato de bario precipitado, se lava con agua, se seca, se calcina (quemando aparte el filtro) y se pesa. Una parte de $BaSO_4$ equivale a 0,3433 de SO_3.

5. Ácido nítrico.—Evapórase 1 litro de agua hasta reducirlo a unos pocos centímetros cúbicos, y en éstos se determina el ácido nítrico por uno de los métodos ordinarios (V. Abonos, Determinación del nitrógeno nítrico).

6. Ácido fosfórico.—Redúcense por evaporación 1 ó más litros de agua a pequeño volumen, y en el residuo se determina el ácido fosfórico precipitándolo en estado de fosfomolibdato amónico (V. Abonos, Determinación del ácido fosfórico total).

7. Sílice.—Uno o más litros de agua, según la cuantía del residuo fijo, se evaporan a sequedad en cápsula de platino; el residuo se seca a 105°, se humedece con ácido clorhídrico, se evapora otra vez y nuevamente se seca a 105°. Humedécese con ácido clorhídrico y agua, se filtra, se recoge la sílice, se lava, se seca, se calcina y se pesa. Así se obtiene el SiO_2.

8. Hierro y alúmina. — El líquido filtrado de la operación anterior se trata con un poco de cloruro amónico y ligero exceso de amoníaco y se calienta; si se forma un precipitado, se recoge en un filtro, se lava, se seca, se calcina y se pesa. Así se obtiene $Fe_2O_3 + Al_2O_3$.

9. Cal.—El líquido filtrado de la operación anterior se concentra un poco, se trata con amoníaco y oxalato amónico; el oxalato de calcio formado se recoge en un filtro, se lava, se seca y se calcina fuertemente al soplete hasta que deje de perder peso. Así se tiene el CaO.

10. Magnesia.—El líquido separado del oxalato cálcico se evapora hasta sequedad, en cápsula de platino; el residuo se calcina moderadamente para expulsar las sales amoniacales y se redisuelve en ácido clorhídrico muy diluído; la solución se neutraliza con amoníaco y se trata con una solución de carbonato amónico neutro en cantidad suficiente para redisolver el precipitado que primero se forma. Abandónase el líquido por doce horas para que la magnesia se separe completamente en estado de carbonato amónico magnésico; recógese el precipitado, se lava con solución diluída de carbonato amónico, se seca, se calcina y se pesa el óxido de magnesio MgO.

11. Álcalis.—El líquido filtrado en la operación anterior se evapora a sequedad en cápsula de platino, después de haberle agregado cloruro amónico; el residuo se calcina con cautela y se pesa el residuo formado por los cloruros alcalinos puros. Deter-

minando luego en ellos el cloro, se puede deducir por el cálculo las cantidades de potasio y sodio existentes (V. Abonos, Sales de Stassfurt).

12. Metales tóxicos, componentes raros, etc. — Pueden rebuscarse en el residuo de la evaporación de muchos litros del agua en examen, ya los metales tóxicos, como plomo, bario, etc., ya los elementos que suelen encontrarse en débil cantidad en las aguas potables, como el boro, el yodo, el bromo, el litio, etc.

13. Cálculo de los resultados analíticos. — Generalmente se refieren los pesos (en gramos) de las diversas substancias determinadas, a 100 litros de agua; o en miligramos a 1 litro.

En una tabla se expresan los resultados, dando todos los elementos en estado de óxido o de anhídrido, menos el cloro, que se da aislado o en forma de cloruro sódico.

Como comprobación, se suman los pesos de los óxidos metálicos (Na_2O, CaO, MgO), de los anhídridos ácidos (SO_3, N_2O_5, SiO_2, CO_2) y del cloro; de la suma se resta un peso de oxígeno equivalente al cloro; y la diferencia debe ser sensiblemente igual al residuo fijo secado a 180°.

Acostúmbrase a reconstituir las sales disueltas en el agua, agrupando entre sí las bases y los ácidos hallados por el análisis, según las más probables combinaciones. A tal fin se empieza por unir el cloro con el sodio y si queda (lo cual es raro) se une a la correspondiente porción de calcio. El ácido sulfúrico se combina con la cal; el ácido nítrico, con la potasa y la cal o con el amoníaco, si existe. Los residuos de cal, magnesia, potasa, se combinan con el ácido carbónico. La sílice se deja libre. Mas si, por ejemplo, el agua evaporada presenta reacción alcalina, debe de contener carbonato sódico, generalmente junto con sulfato y cloruro; y entonces la cal y la magnesia se unen totalmente con el ácido carbónico.

[Dado el estado de ionización de las sales que el agua lleva disueltas, esa agrupación convencional carece de valor, y no estando adoptado por todos los químicos un mismo sistema de distribución de bases y ácidos, la exposición en forma de sales de los resultados analíticos, sin ofrecer ninguna ventaja, presenta el inconveniente de dificultar la comparación de diversos análisis. Por esto es preferible limitarse a señalar los pesos de los óxidos anhídridos y del cloro como antes se ha dicho (y así se hace en los análisis de aguas potables), o expresar los pesos referidos a iones (aniones Cl', SO_4'', NO_3', CO_3''; cationes H^+, K^+, Na^+, Ca^{++} Al^{+++}, etc.).]

* * *

Puede decirse que un agua es potable cuando es límpida, incolora, inodora, de sabor agradable, fresca y de temperatura constante, y no contiene más que hasta ciertos límites los diversos principios disueltos.

Según los diversos autores, los límites entre los cuales deben oscilar las substancias que las aguas llevan disueltas y que deben ser tenidas en cuenta para apreciar la potabilidad, son los siguientes:

	Por 100 litros	Por litro
Óxido de calcio CaO	hasta 12 gramos.	120 miligramos.
» de magnesio MgO . .	» 4 »	40 »
Anhídrido sulfúrico SO_3. . .	0,2 a 10 »	2 a 100 »
Cloro Cl	0,2 a 3,5 »	2 a 35 »
Anhídrido nítrico N_2O_5 . . .	0,4 a 2,7 »	4 a 27 »
» nitroso N_2O_3 . . .	0 »	0 »
Amoníaco NH_3	0 »	0 »
Residuo sólido a 180°	10 a 50 »	100 a 500 »
Dureza total expresada en grados franceses	hasta 32°	hasta 32°
Substancias orgánicas (oxígeno consumido)	» 0,25 gramos	» 2,5 miligramos.

Para ser potable un agua, debe en primer lugar estar privada de amoníaco y nitritos; debe contener sólo pequeñas cantidades de cloro y nitratos, y pequeñísimas cantidades de substancias orgánicas: éstos son los principales puntos que se deben atender para apreciar la potabilidad de un agua, porque aunque la presencia de tales componentes sea innocua, en la pequeña proporción en que generalmente las aguas los contienen, un ligero exceso demuestra la contaminación con substancias orgánicas (aguas de cloaca, etc.), y por lo tanto deben rechazarse las aguas que contengan amoníaco o nitritos, o substancias orgánicas en proporción superior a la señalada; y será considerada como sospechosa el agua que contenga nitratos o cloro por encima de los límites establecidos, a menos que se pueda demostrar que tales componentes proceden del terreno. También la presencia del ácido fosfórico es indicio de contaminación orgánica de las aguas.

[Según la legislación española vigente (RR. DD. de 22 diciembre 1908 y 15 julio 1915), toda agua destinada a la alimentación deberá ofrecer las siguientes condiciones: Ser transparente, incolora, inodora e insípida. Que la determinación cuantitativa de sus componentes no arroje cifras que superen los siguientes límites:

	Por litro
Residuo fijo por evaporación seca a 180° C, hasta peso constante.	500 miligramos.
Residuo fijo por calcinación al rojo sombra.	450 »
Cloro, expresado en cloruro de sodio	70 »
Acido sulfúrico.	200 »
Cal	200 »
Magnesia	30 »
Materia orgánica total valorada en líquido ácido y expresada en oxígeno	4 »
Amoníaco, por reacción directa	0 »
Amoníaco libre determinado por destilación	0,02 »
» albuminoide	0,005 »
Ácido nitroso	0 »
» nítrico	20 »

Pero como en varias partes de España es imposible encontrar aguas con un residuo inferior a 500 mg por litro (CASARES, *Análisis químico,*

tomo II), hay tendencia en la actualidad en los centros oficiales a no ser demasiado exigentes en lo referente a la composición química de las aguas potables (excepción hecha de la ausencia de amoníaco y nitritos y de la proporción de materia orgánica); atendiendo, en cambio, con todo rigor al examen bacteriológico.]

En Italia, según los *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*, el análisis químico sumario de un agua potable, comprendo la investigación del amoníaco, del ácido nitroso, del ácido nítrico, del ácido sulfúrico, de la cal, de la magnesia y las determinaciones del cloro, de las substancias orgánicas, de la dureza, de la alcalinidad, que deben hacerse según los métodos descritos (para las substancias orgánicas está indicado el método de Kubel, para la dureza el de Clark).

JUNTA DE INTERCAMBIO Y ADQUISICIÓN DE LIBROS Y REVISTAS PARA BIBLIOTECAS PÚBLICAS

Una agua puede considerarse potable cuando es incolora e inodora, tiene sabor agradable, reacción neutra o ligeramente alcalina, temperatura inferior a 15°; no debe contener amoníaco ni ácido nitroso; y el ácido nítrico sólo ha de hallarse en pequeña cantidad. El cloro no debe exceder de 0,035 gr por litro; pero en algún caso especial puede tolerarse hasta 0,050 gr, si el agua no presenta otro defecto. El límite máximo para las substancias orgánicas es de 0,0025 gr de oxígeno consumido. La dureza no debe superar los 30 grados franceses.

En la tabla II están expuestos, como ejemplo, los análisis de las aguas potables de algunas importantes ciudades de Italia; [en la tabla II^{bis} los de algunas aguas de ciertas localidades de España].

AGUAS PARA USO INDUSTRIAL

Las aguas que han de ser empleadas para usos industriales, como alimentación de las calderas de vapor, lavaderos, fábricas diversas, se examinan especialmente atendiendo a su riqueza en sales calcáreas y magnesianas. Determínase en ellas la proporción de cal, magnesia, ácido sulfúrico, ácido carbónico; y además conviene saber la cantidad de cal y de carbonato de sodio necesaria para corregir, si conviniese, la excesiva dureza de tales aguas. La adición de cal es necesaria para transformar el bicarbonato en carbonato cálcico, para saturar el ácido carbónico libre, para precipitar las substancias orgánicas; la adición de sosa tiene por objeto descomponer el sulfato de calcio. Para eliminar este último, y los sulfatos en general, se puede recurrir también al cloruro de bario.

Empíricamente, se ha acostumbrado y se acostumbra tomar por base la determinación de la dureza (V. Aguas potables: Análisis sumario, 2), pero tal ensayo sólo puede dar indicaciones aproximadas, y a veces ni atendibles, porque no proporciona dato alguno acerca de la proporción entre la cal y la magnesia, y entre los carbonatos y los sulfatos que el agua contiene. Para poseer datos seguros, después de practicados algunos ensayos cualitativos para reconocer si el agua es más o menos rica en cal o en magnesia, en carbonatos o en sulfatos o en cloruros, hay que proceder a las diversas determinaciones indicadas para las aguas potables (Véase

TABLA II. **Ejemplos de análisis de aguas potables de algunas ciudades de Italia**

(Los datos analíticos están expresados en gramos por 100 litros de agua)

CIUDAD	ORIGEN DEL AGUA	Residuo fijo	Dureza total en grados franceses	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	NH_3	Cl	SO_3	N_2O_5	N_2O_3	P_2O_5	SiO_2	Subst. orgán. O consumido (mét. Kubel)	Analizador y época del análisis
Ancona	Acueducto del río Esino.	41,5	26,1	0,37	14,87	2,06	2,02	4,78	0	3,95	3,09	ind. mín.	0	0	0,72	0,02	Galeazzi, 1892
Bolonia	Acueducto del torr. Setta	—	—	ind.	8,09	2,14	1,78	1,21	0,03	0,70	5,92	—	—	—	1,16	—	Cavazzi, 1881
	Idem	35,46	—	—	10,99	—	—	—	—	—	7,28	—	—	—	—	—	Ciamician, 1896
Cagliari	Depósito del torr. Corongia	25,02	—	0,05	2,42	1,74	6,32	1,56	—	10,00	1,45	ind.	0	ind.	1,48	—	Missaghie Coppola, 1881
Florencia	Agua del Anconella. .	29,72	—	—	9,55	2,14	2,39	1,33	0	1,73	2,45	0,55	0	—	1,00	0,01	Roster, 1893
	Agua de Montereggi .	29,36	—	—	8,43	2,09	2,57	1,48	0	1,70	2,15	0,63	0	—	1,46	—	Idem
	Idem	26,00	—	—	9,98	—	—	—	0	0,92	—	ind.	0	—	—	0,03	Pons, 1910
	Manantial Cerina . .	26,00	—	—	10,76	—	—	—	0	1,14	—	ind.	0	—	—	0,03	Idem
	Agua del torr. Serrone.	30,00	—	—	8,53	—	—	—	0	1,56	—	ind.	0	—	—	0,048	Idem
	Agua del río Arno . .	16,40	18,97	—	5,26	—	—	—	0	1,06	1,39	ind.	ind. min	—	0,81	0,03	Idem
Génova	Acueducto Nicolay . .	17,25	—	ind.	7,23	1,00	0,45	0,18	0	0,40	1,25	ind.	ind.	—	0,17	0	De Negri, 1886
	Acueducto De Ferrari-Galliera	7,59	—	0,20	0,72	1,57	0,16	0,27	0	0,30	0,91	ind.	ind.	—	0,24	0	Idem
Livorno	Acueducto de Filettole.	35,25	22,5	0,10	11,80	1,44	0,69	2,90	0	2,80	2,60	0	0	0	1,40	0,04	Funaro, 1913
Messina	Acueducto del Niceto.	12-17	7-9,5	—	6,5-9,0	0,7-1,2	—	—	0	1,3-1,6	ind.	ind. mín.	0	0	1,3-1,8	0,02-0,04	Di Palma, 1911
Milán	Agua del subsuelo (pozos)	15,5-24,5	12-17	ind.-0,1	5-12,5	0,5-1,5	--	—	0	0,53-1,6	1,4-10	0,47-0,63	—	—	—	0,06	Municipio Milán, 1909 (del *Manuale del Chimico* de L. Gabba, 5.ª edición)
Nápoles	Agua del Serino . . .	23,73	15,5	0,30	7,08	1,62	—	—	0	0,73	1,67	0,08	0	—	1,67	0,009	De *L'evoluzione igienica* de Napoles, de O. Caro, 1914
Padua	Acueducto de Dueville	24,6	23,5	ind.	8,8	3,15	0,226	ind.	0	0,1	1	0,4	0	0	0,8	0,02	Cannizzaro 1881 y Rossi, 1913
Palermo	Acueducto del Scillato.	21,0	16,5	—	7,43	1,80	1,55	0,21	0	1,0	1,11	0,12	0	—	0,37	0,15	Paternó, 1886
Roma	Agua Pía, ant. Marcia.	28,60	27,5	ind.	11,00	3,28	0,45	0,20	0	0,39	0,264	0,278	0	ind.	0,67	0,008	Mauro, Nasini y Piccini, 1884
	Agua Vergine. . . .	36,92	18,3	ind.	8,52	1,87	3,649	3,847	0	1,283	1,702	0,826	ind.	peq. cant.	4,36	0,017	
	Agua Felice.	43,84	29,3	ind.	13,72	2,77	2,358	2,812	0	1,001	2,036	0,616	ind.	id.	4,36	0	
	Agua Paola.	27,80	11,8	ind.	3,91	1,88	4,994	3,988	ind.	3,728	2,090	0,233	0	ind.	1,625	0,018	
Turín	Acued. Val Sangone .	8,5-10,4	7-8,5	—	—	—	—	—	—	0,2	—	ind.	0	—	—	0,016	Possetto, 1915
	Acueducto Venería reale.	10,0-11,2	8-9,5	—	—	—	—	—	—	0,2-0,25	—	0	0	—	—	0,01-0,014	
Venecia	Acued. S. Ambrogio .	22,29	21,80	ind.	7,644	3,207	0,204	ind.	0	0,165	1,23	0,194	0	ind.	0,76	0	Bizio, 1886

TABLA II bis

Ejemplos de análisis de algunas aguas de España

(Los datos analíticos están expresados en miligramos por litro de agua)

Origen del agua	Residuo fijo	Residuo calcinado	ClNa	SO_3	CaO	MgO	Materia orgánica (O consumido)	NH_3	N_2O_3	N_2O_5	Analizador y época del análisis
Montseny (Valle de Sta. Fe) . .	33	26	5,7	1,8	3,5	2	1	0	0	0	Estalella, 1916
Pontons (provincia Barcelona) .	200	195	12	16	92	13	0,7	0	0	1	íd.
Vilafranca Panadés (Mina dels Pujols) . . .	390	330	56	26	84	53	0,6	0	0	12	íd.
Torrellas de Foix (Las Dous) . .	500	446	19	110	146	57	0,5	0	0	7	íd.
San Quintín de Mediona (Molí d'en Tori). . .	820	718	29	320	255	76	2	0	0	índ.	íd.
San Quintín de Mediona (manantial junto a Las Deus) . .	903	834	23	379	265	83	0,6	0	0	índ. mín.	íd.
BARCELONA (1) Dos Rius (pozo Fives-Lille)	593	521	128	11,2	145	47	0,5	0	0	8,5	Labor. Municipal de Barcelona, 1911.
Dos Rius (dep. Esplugas). .	602	523	130	11,3	146	46,5	0,4	0	0	8	íd.
Dos Rius (depósito torre).	382	340	48	34,7	112	29	0,5	0	0	17	íd.
Moncada (pozo)	353	291	47,5	32,4	118	26	0,63	0	0	18,5	íd.
Moncada (acequia) . . .	366	287	47	32,6	122	23,4	0,65	0	0	19	íd.
Llobregat (pozo) . . .	632	565	136	10,9	151	49,7	0,4	0	0	18	íd.
Llobregat (pozo) . . .	640	567	139	11	153	50	0,5	0	0	18,5	íd.
Llobregat (depósito Cornellá)	644	564	141	11	154	49	0,4	0	0	19	íd.
Madrid (Lozoya).	58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	De la Puerta, 1884

(1) Datos tomados de las publicaciones de la *Comisión para el abastecimiento de aguas de Barcelona*, 1912. (Algunos números se han redondeado; el cloro, que en el original se da en forma de Cl, se ha recalculado como ClNa.)

Aguas potables: Análisis completo, 2, 3, 4, 9, 10), o a lo menos a las siguientes pruebas prescritas por Lunge, y reconocidas como muy prácticas para ensayos técnicos (1).

1. Determinación volumétrica de la alcalinidad total. — A 200 cm^3 de agua se agregan algunas gotas de solución de anaranjado de metilo y se valora con ácido clorhídrico $\frac{N}{5}$, en frío, hasta coloración ligeramente rosada (igual a la que da el metilnaranja con una solución saturada de ácido carbónico en el agua destilada). El resultado se expresa en gramos de $CaCO_3$ por litro de agua, y por lo tanto, habiendo operado con 200 cm^3 de agua, cada centímetro cúbico de HCl $\frac{N}{5}$ empleado equivale a 0,05 gramos de $CaCO_3$ por litro.

Si el agua contiene carbonato sódico, lo cual no ocurre en las aguas naturales ordinarias, pero sí en algunas aguas minerales y puede también suceder en las aguas depuradas con sosa, hay que hacer hervir un volumen dado de agua, reponiendo la que se va evaporando, hasta descomponer los bicarbonatos, filtrar y determinar el título alcalimétrico del filtrado. Este título corresponde al carbonato sódico que existe en el agua, más las pequeñísimas cantidades de carbonatos alcalinotérreos que en ella se mantienen disueltas (0,036 gr por litro de $CaCO_3$ y 0,1 gr por litro de $MgCO_3$).

La alcalinidad de las aguas para uso industrial también se puede determinar por el método descrito para las aguas potables (Análisis sumario, 3).

2. Determinación de la cal y de la magnesia.—Trátanse 200 cm^3 de agua con un exceso de solución de carbonato sódico en una cápsula de porcelana; se hace hervir por algunos minutos; se evapora a sequedad; se calienta el residuo a 180°; se trata con agua hirviente; se filtra; se lava con un poco de agua hirviente. El precipitado, formado por carbonatos alcalinotérreos, se disuelve en un exceso de ácido clorhídrico $\frac{N}{5}$, y el exceso de ácido se valora con sosa cáustica $\frac{N}{5}$ en presencia de anaranjado de metilo. También en este caso calcúlanse juntas, cal y magnesia, como CaO; y si se ha operado con 200 cm^3 de agua, cada centímetro cúbico de HCl $\frac{N}{5}$ corresponde a 0,028 gr. de CaO por litro de agua (2).

---

(1) Lunge-Berl: *Chem. techn. Untersuchungsmethoden*, 6.ª ed., tomo II, página 299.

(2) Con aguas ricas en magnesia conviene seguir el método propuesto por Wartha y Pfeifer *(Zeitschr. f. angew. Chem.*, 1902, pág. 193), o bien el de Gigli (Véase).

3. Sulfatos. — A 200 cm^3 de agua acidulada con un poco de ácido clorhídrico, se agrega cloruro bárico; si al cabo de algunas horas se advierte la formación de un precipitado, se determinará el ácido sulfúrico del modo ordinario (V. Aguas potables, Análisis completo, 4).

El ácido sulfúrico hallado se puede calcular por entero como sulfato cálcico. 1 p. de SO_4 Ba = 0,5827 de SO_4 Ca.

4. Otras investigaciones.—Si el análisis cualitativo ha demostrado la presencia de cantidades notables de magnesia, convendrá determinarla por pesada, eliminando primero la cal con el oxalato amónico y precipitando la magnesia con fosfato sódico, para pesarla en forma de pirofosfato de magnesio, según el método ordinario.

Si el análisis cualitativo hubiese revelado cantidades notables de cloruros, se llevaría a cabo la determinación del cloro (V. Aguas potables, Análisis completo, 3), calculando el resultado como Na Cl.

Así también, de haber revelado el análisis cualitativo la presencia del hierro, determinaríase este elemento por pesada o colorimétricamente, según el método de Lunge (V. Sulfato de aluminio).

5. Cálculo de los resultados. — La cal (CaO) correspondiente al sulfato de calcio hallado según el n. 3 se resta de la cal total hallada según el n. 2 y la diferencia representará la cal en estado de carbonato (cada 56 partes de CaO corresponden a 100 de $CaCO_3$). Así se tiene una comprobación de la determinación de los carbonatos, según el n. 1, siempre que la magnesia se encuentre en pequeña cantidad; mas si la proporción de este componente no es despreciable, habrá que determinarlo aparte, con arreglo al n. 4.

6. Corrección de la dureza. — Para formar criterio respecto a las cantidades de cal y de sosa que hay que agregar a un agua de excesiva dureza para corregirla (pág. 17) se llevarán a cabo los siguientes ensayos:

Prepárase un agua de cal límpida, cuya riqueza en CaO se determinará mediante H Cl $\frac{N}{5}$ en presencia de fenolftaleína (1 cm^3 de H Cl $\frac{N}{5}$ equivale a 0,0056 gr de CaO).

A 200 cm^3 del agua en examen se agregan algunas gotas de fenolftaleína, y en seguida, poco a poco, el agua de cal valorada, hasta persistencia por algunos instantes de la coloración roja. Del número de centímetros cúbicos de agua de cal empleados, se deducirá la cal (CaO) necesaria para 1 litro de agua.

Fíltrase el líquido turbio del ensayo anterior, agrégase al filtrado un ligero exceso de solución $\frac{N}{5}$ de carbonato sódico, fíltrase otra vez, y en el filtrado se valora el exceso de carbonato sódico mediante

BIBLIOTECA PROVINCIAL BURGOS

ácido clorhídrico $\frac{N}{5}$ (empleando como indicador el anaranjado de metilo). De la diferencia entre el número de centímetros cúbicos de carbonato sódico agregados y el de centímetros cúbicos de ácido clorhídrico consumidos en neutralizar el exceso del mismo carbonato, se deducirá el carbonato sódico que se debe agregar al agua (además del agua de cal), para descomponer el sulfato de calcio, teniendo en cuenta que 1 cm^3 de solución $\frac{N}{5}$ de carbonato sódico equivale a 0,0286 gr de $Na_2 CO_3 + 10 H_2O$.

Si se quiere eliminar los sulfatos por medio del cloruro de bario, hay que tener presente que por cada parte, en peso, de SO_3 se necesitan 3,25 partes de cloruro bárico cristalizado del comercio (atribuyéndole, por término medio, una riqueza de 80 por 100 de $Ba Cl_2$) (1).

***

El agua destinada a las *calderas de vapor* debe ser límpida y ligera (poco dura); no debe contener demasiadas substancias productoras de incrustaciones (carbonatos de calcio y de magnesio, yeso, sílice, alúmina, hierro) o corrosiones (cloruros, nitratos). El agua para calderas, corregida de la manera indicada, debe ser ligeramente alcalina (de modo que 100 cm^3 no requieran más de 1 a 1,5 cm^3 de ácido decinormal para la neutralización); no debe tener dureza superior a 3°-4°; con oxalato amónico no debe mostrarse ligeramente blanquecina hasta al cabo de 1 a 2 minutos.

Las aguas para la *elaboración de la seda* deben ser poco duras (las corregidas se neutralizarán con pequeñas cantidades de ácido acético); deben estar exentas de hierro y contener pocas materias orgánicas.

La destinada a las *fábricas de almidón* debe ser clara, con pocas substancias orgánicas, exenta de amoníaco, nitritos, nitratos, hierro y con escaso residuo fijo.

El agua de las *azucareras* debe ser pura, poco dura, exenta de sales alcalinas, que dificultan la cristalización del azúcar, y de materias orgánicas y sus productos de descomposición (nitritos, nitratos, amoníaco).

El agua destinada a las fábricas de *cerveza* o de *alcohol* debe ser límpida, sin olor ni sabor, neutra, de mediana dureza y contener cantidades moderadas de sales de calcio y magnesio y de sulfatos; no debe contener muchos cloruros, ni hierro, y ha de estar exenta, en lo posible, de substancias orgánicas, nitritos, nitratos, amoníaco y microorganismos.

El agua de las *tintorerías* debe tener caracteres que varían con el género de tintura; en general debe ser muy pura y tener poquísima dureza; y especialmente para los colores delicados, no debe contener hierro.

Para más detalles, véase MOLINARI, *Química general y aplicada a la Industria*, tomo I; MOULAN, *Mecánica industrial*; LEPETIT, *Manual del tintorero y quitamanchas*; SCANSETTI, *La industria de los jabones*; GANSSER, *Manual del curtidor*.

---

(1) Sobre la corrección de la dureza de las aguas para calderas, véanse también las memorias de GIORGIS y FELICIANI en *Gazz. chim. ital.*, 1899, I, página 152, y 1901, pág. 416; las notas de GIANOLI en *L'Industria*, 1899, pág. 346; 1901, página 779; 1904, pág. 561; la relación de GABBA en *Ann. Soc. chim. di Milano*, 1904, pág. 241.

CAPÍTULO II

PRODUCTOS QUÍMICOS

JUNTA DE INTERCAMBIO DE LIBROS Y REVISTAS CIENCIAS PUBLICAS

Estúdianse a continuación, desde el punto de vista analítico, los principales productos de la Química inorgánica y orgánica, describiendo más especialmente los métodos que deben seguirse para descubrir sus impurezas más comunes y para la determinación de su riqueza, título o grado, es decir, de la proporción de producto puro que contienen.

Al nombre de cada producto sigue la fórmula química y el peso molecular o atómico, referido al O = 16, con arreglo a la tabla de pesos atómicos internacionales (año 1914).

El orden en que están dispuestos los productos en este capítulo es el alfabético pero no se olvide que algunos productos se estudian en otros capítulos (V. Índice general, al fin del tomo II).

ACEITES DE ACETONA

Estos residuos de la purificación y rectificación de la acetona bruta están constituídos principalmente por diversas cetonas superiores (metiletilcetona, metilpropilcetona) y forman líquidos de color amarillento más o menos intenso, de olor especial desagradable, de sabor acre ardiente, de densidad 0,828 a 0,842, con punto de ebullición muy variable con las diversas clases (de 75° a 110° y más), sólo parcialmente solubles en agua, y miscibles en todas proporciones con el alcohol. El análisis a que se someten estos productos comprende ensayos de destilación, de solubilidad en el agua, la determinación de la riqueza en acetonas y la absorción del bromo.

1. Destilación. — Opérase en un matracito de 100 cm³ igual al descrito para la destilación de las bases piridicas (V. Cap. Alquitrán y sus productos) y se destila de modo que el líquido pase gota a gota, recogiendo en probetas o tubos graduados las diversas fracciones que pasan de 5° en 5° del termómetro centígrado.

2. Solubilidad en el agua. — En una probeta graduada de 100 cm³ se vierten 20 cm³ del aceite en ensayo y 20 cm³ de agua,

se sacude fuertemente, se deja en reposo hasta haberse formado dos estratos perfectamente distintos y se anota el número n de centímetros cúbicos de aceite que se han disuelto. Agréganse otros 60 cm³ de agua, se vuelve a agitar la mezcla hasta haberse formado dos capas bien distintas y se anota otra vez el número n' de centímetros cúbicos disueltos. Los datos obtenidos se multiplican por 5 y así se tendrá:

a) Solubilidad en un volumen igual de agua: $5n$ cm³ por 100 del aceite ensayado.

b) Solubilidad en cuatro volúmenes de agua: $5n'$ cm³ por 100 del aceite ensayado.

3. Riqueza en cetonas. — A este fin se emplean los mismos líquidos que se aplican a la determinación de la acetona en el alcohol metílico (V. Alcohol metílico. Determinación de la acetona). Tómanse 10 cm³ del aceite, se diluyen con agua hasta 1000 cm³ en un matraz tarado, agitando la mezcla de manera que se verifique en lo posible la disolución de la porción soluble. Tómanse 10 cm³ del líquido (correspondientes a 0,1 cm³ de aceite), se pasan a un frasco, con tapón esmerilado, de una capacidad de 300 a 400 cm³, se agregan 20 cm³ de la solución *a*, déjanse caer lentamente de una bureta 50 cm³ de la solución *c*, agítase bien, abandónase por una hora el frasco bien cerrado, agitando de vez en cuando. Agréganse después 20 cm³ de la solución *b* y se valora con la solución *d*, de tiosulfato, y con engrudo de almidón.

Así se obtiene, por diferencia, la cantidad de yodo *a* absorbida por el aceite ensayado, de la cual, mediante la fórmula

$$x = \frac{72\,a}{761{,}52} \times 1000$$

resulta la cantidad en peso de cetonas, expresada en metiletilcetona, que se encuentran en 100 cm³. Si se quiere el tanto por ciento en volumen, se divide aquella cantidad por la densidad media del aceite de acetona, igual a 0,840.

5. Absorción del bromo. — Procédese de la misma manera que para el alcohol metílico bruto (Véase).

***

La composición de los *aceites de acetona* depende de la calidad del pirolignito de calcio de que proceden, del modo de llevar a cabo la destilación, etc.

Los *aceites de acetona ligeros* son líquidos de color amarillento, de olor especial, desagradable, de sabor acre, ardiente. Hierven en general entre 70 y 110° (la mayor porción destila entre 70 y 80°), son solubles al 40 a 50 por 100 en un volumen igual de agua y al 90-95 por 100 en cuatro volúmenes de agua, y contienen 90-95 por 100 de cetonas, calculadas como metiletilcetona.

Los aceites de acetona ligeros úsanse especialmente para la desnaturalización del alcohol y deben satisfacer en los diversos Estados a determinadas condiciones referentes al color, densidad, punto de ebullición, solubilidad en el agua, riqueza en cetonas, etc.

Los *aceites de acetona pesados* son de color amarillo más marcado que el de los aceites de acetona ligeros, son menos solubles en agua, y hierven entre 130 y 250°.

ACETATO DE ALUMINIO

Para usos tintoriales hállanse en el comercio el *Acetato de aluminio normal* $Al(C_2H_3O_2)_3$, el *Acetato básico*, y diversos *Sulfoacetatos de aluminio*, todos generalmente en disolución.

Las impurezas a rebuscar en estos productos son: plomo, zinc, hierro, cal, álcalis, los cuales se investigan, y si conviene se determinan, como en el sulfato de aluminio (Véase). El valor depende de la riqueza en alúmina, en ácido acético, en ácido sulfúrico: la alúmina y el ácido sulfúrico se determinan como en el sulfato de aluminio, y el ácido acético como en el acetato de calcio (Véase).

La composición de los acetatos básicos y de los sulfoacetatos de aluminio es muy variable. El sulfoacetato preferible es el que por cada 2 partes de Al_2O_3 contiene 1 parte de SO_3.

Los diversos acetatos de aluminio deben estar especialmente exentos de hierro y de zinc (V. Sulfato de aluminio).

ACETATO DE AMILO

$C_5H_{11}.C_2H_3O_2 = 130$

Líquido incoloro, neutro, de olor etéreo agradable; densidad 0,875 a 15°; punto de ebullición, 138°-139°; muy poco soluble en el alcohol y en el éter. Puede hallarse impurificado por el alcohol amílico, alcoholes etílico, propílico, butílico y sus éteres acéticos; por los ácidos acético, sulfúrico, clorhídrico. Sofistícase con acetato de etilo, acetona, benzol, aceites minerales.

Su análisis comprende los siguientes ensayos y determinaciones (1):

1. Peso específico.—Determínase con la balanza de Mohr o con un picnómetro, a 15°. La presencia de los alcoholes etílico, propílico, amílico, etc., de acetona, de aceites minerales, rebaja el peso específico; la de los acetatos de etilo, propilo, etc., o de benzol, lo eleva.

(1) Sobre el análisis del acetato de amilo véase también la memoria de Cherchheffski en *Les matières grasses*, 1913, pág. 3103.

2. Punto de ebullición. — Destílanse 100 cm³ en un matraz provisto de termómetro. Pueden recogerse por separado las fracciones que destilan hasta 100°, de 100 a 110°, etc. Las diversas impurezas y substancias sofisticantes hierven en general a temperatura inferior a la del acetato de amilo puro (138°), excepción hecha de los aceites minerales (150°-170°).

3. Substancias no volátiles.—Evapóranse lentamente 20 cm³ al baño maría y se observa si dejan un residuo ponderable. Por otra parte se deja evaporar una gota sobre papel de filtro y se observa si queda una mancha aceitosa.

4. Solubilidad.—Agítase 1 cm³ con un volumen igual de benzol o de sulfuro de carbono, o con 10 cm³ de alcohol de 90° y 10 cm³ de agua, y se observa si se obtiene una solución límpida con cada uno de estos disolventes.

5. Rebusca de los ácidos libres.—Agítanse 10 cm³ del producto ensayado con 10 cm³ de agua; el líquido acuoso que se separa por el reposo se ensaya con papel de tornasol, o bien se acidula con ácido nítrico diluído y se ensaya con cloruro de bario (*ácido sulfúrico*) o con nitrato de plata (*ácido clorhídrico*).

6. Reconocimiento del alcohol y de la acetona. — Agítanse 10 cm³ del producto con 10 cm³ de una solución saturada de cloruro de calcio y se observa si después del reposo ha disminuído el volumen del acetato (operando en probeta graduada, se puede hasta determinar aproximadamente la diminución). Sepárase luego el líquido acuoso, se destila, y en el destilado se busca el alcohol etílico (V. Alcohol amílico) y la acetona (V. Alcohol metílico).

Si se desea conocer la *cantidad de alcohol etílico* se toman 50 cm³ del acetato de amilo en examen y se agitan con 100 cm³ de solución de cloruro de calcio de densidad 1,25 y 30 cm³ de cumeno puro; por el reposo se separa el líquido acuoso, y en el líquido amílico superior se repite por dos veces el tratamiento, con 50 cm³ de la solución de cloruro cálcico cada vez; reúnense los líquidos acuosos y se destilan para recoger 50 cm³, que se filtran por filtro seco y se determina su peso específico, del cual se deduce el alcohol. Pero es preciso que el producto en examen se halle exento de acetona y de otros líquidos solubles en el agua.

7. Investigación del acetato de etilo. — Hiérvense 10 cm³ por media hora, con refrigerante de reflujo, con 50 cm³ de una solución de hidrato potásico en alcohol amílico al 15 por 100; destílase luego, y los primeros 1 a 2 cm³ destilados se sacuden con agua y en el líquido acuoso se investiga el alcohol etílico.

Para la *determinación cuantitativa* se opera con 50 cm³ de substancia y 25-30 gr de potasa cáustica disueltos en 50 cm³ de alcohol amílico, y se destilan 50 cm³. En el destilado se procede después como se ha indicado para la determinación del alcohol en el número

precedente. El alcohol en volumen multiplicado por 1,508 da el peso de acetato de etilo contenido en 100 cm³ del acetato de amilo examinado.

8. Rebusca del benzol y de los aceites minerales.—Sacúdense en un tubo de ensayo 2 a 3 cm³ del producto con otro tanto ácido sulfúrico puro de 66° Bé; a los 5-10 minutos de reposo, se produce un enturbiamiento (*benzol*) o se separan en la superficie unas gotículas o una película líquida (*aceites minerales*).

9. Determinación del acetato de amilo.—Se determina el número de saponificación, procediendo como con los aceites esenciales (V. Cap. Aceites esenciales). El índice de saponificación del acetato de amilo puro es 431; una parte de KOH equivale a 2,3169 partes de $C_5H_{11}.C_2H_3O_2$

Los acetatos de etilo, de propilo, de butilo, que tienen respectivamente por índice de saponificación 636, 549 y 483, elevan esa constante; los alcoholes (amílico, etílico), la acetona, el benzol. los aceites minerales, la rebajan.

El acetato de amilo del comercio contiene casi siempre cierta cantidad de alcohol amílico libre, y se podrá considerar como técnicamente puro (por ejemplo, tal como lo requiere su uso en fotometría), cuando su densidad sea de 0,872 a 0,876; destile por lo menos $^9/_{10}$ entre 137 y 143°, tenga el número de saponificación próximo a 430, sea neutro y no deje mancha aceitosa sobre el papel del filtro.

ACETATO DE CALCIO

$Ca(C_2H_3O_2)_2 = 158,15$

Hállase en el comercio la sal pura, en cristalitos incoloros, solubilísimos en el agua, y de importancia muy limitada; la sal bruta (*Pirolignito de cal*), en terrones o en polvo grosero gris pardusco, higroscópico, con fuerte olor empireumático, siendo materia prima muy importante para la preparación del ácido acético y de otros acetatos. Esta sal bruta se halla siempre impurificada por substancias alquitranosas; además contiene pequeñas cantidades de formiato, propionato y otras sales orgánicas de calcio, carbonato de calcio, alúmina, óxido de hierro, etc.; pero su valor depende de la riqueza en acetato de calcio puro o en ácido acético. Por esto interesa la determinación cuantitativa de este último.

Determinación del ácido acético. — En una retorta tubulada de 200 cm³ de capacidad, colocada en baño de arena, con el cuello vuelto ligeramente hacia arriba y enlazado, mediante tubo doblado en ángulo obtuso, con un refrigerante, se introducen 5 gr del acetato en examen con 50 cm³ de agua y 50 cm³ de ácido fosfórico ordinario (D = 1,20), perfectamente exento de ácido nítrico; se calienta

y se destila hasta casi sequedad, recogiendo el líquido que pasa en un matraz graduado de 250 cm³; luego se deja enfriar, introdúcense en la retorta otros 50 cm³ de agua y se destila hasta casi sequedad. Terminada la destilación se completa con agua el volumen del líquido destilado, se agita, se toman de él 50 ó 100 cm³ y se valoran con álcali normal y fenolftaleína, 1 cm³ de alcalí normal = 0,07907 gr de acetato de calcio anhidro = 0,06003 gr de ácido acético.

Conviene asegurarse de que el destilado no contiene cantidades apreciables de ácido clorhídrico, que podrían provenir de la existencia de cloruro en el acetato en examen (el cual con el nitrato de plata debe dar, cuando más, una ligera opalescencia). Las pequeñas cantidades de ácidos propiónico, butírico y congéneres, son prácticamente despreciables.

***

El acetato de calcio bruto (pirolignito) contiene ordinariamente 70-80 por 100 de acetato anhidro real, y por lo tanto 56 a 60 por 100 de ácido acético.

El acetato de calcio puro, usado en tintorería, es preparado de ordinario por el propio consumidor, disolviendo la cal o su carbonato en el ácido acético: esas substancias deben estar particularmente exentas de hierro.

ACETATO DE HIERRO

Para usos técnicos, se emplea la solución de acetato ferroso bruto (*Pirolignito de hierro*), que es un líquido verdinegruzco, de fuerte olor empireumático. La solución comercial marca ordinariamente 12°-15° Bé; pero se prepara también a 20°-30° Bé, en cuyo caso contiene mayor cantidad de substancias alquitranosas, que precipitan al diluir.

El análisis de este producto comprende esencialmente los siguientes ensayos:

1. **Comprobación del grado.** — Se verifica con un areómetro Baumé ordinario.

2. **Efectos de la dilución.** — Dilúyese un volumen con 250 de agua y se observa si precipitan substancias alquitranosas, y el color del líquido.

3. **Rebusca de las sales férricas.** — Diluído el producto en examen en la proporción 1:10, y acidulado con ácido clorhídrico, se trata con ferrocianuro potásico.

4. **Investigación de los sulfatos y de los cloruros.**—El producto diluído en la proporción 1:10 y acidulado con ácido nítrico, se ensaya con cloruro bárico y con nitrato de plata. Si aparece un precipitado apreciable de sulfato de bario, se determina cuantitativamente el

ácido sulfúrico en estado de sulfato bárico. El ácido clorhídrico se determina si es preciso en forma de cloruro argéntico.

5. **Determinación del ácido acético.**—Se procede como para el acetato de calcio (Véase).

6. **Determinación del hierro.**—Evapóranse 1 a 2 gr a sequedad, calcínase con cautela el residuo, disuélvese en ácido clorhídrico y en la solución se precipita el hierro con amoníaco.

La solución de pirolignito de hierro, o *Mordiente para negro* (no debe confundirse con el sulfato básico), o *Negro de tintoreros*, diluída con agua (ensayo 2) debe dar una hermosa coloración azul, que vire lentamente al verdoso y se vuelva opaca; no debe contener cantidades notables de sal férrica ni de sulfatos.

ACETATO DE PLOMO

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O = 379$$

Preséntase la sal pura en cristales incoloros, transparentes, que al aire seco eflorecen, perdiendo agua y ácido acético y absorbiendo ácido carbónico. La sal bruta (*Pirolignito de plomo*) hállase en masas fundidas, amarillentas, de olor empireumático.

El acetato puro se somete a los ensayos 1 a 4; en el acetato bruto se determina la riqueza en ácido acético, según el número 5.

1. **Solubilidad.**—1 parte del producto en 5 de agua destilada debe disolverse dando un líquido límpido, incoloro.

2. **Cloruros-Sulfatos.**—La solución 1 : 20 no debe enturbiarse con nitrato de plata ni con cloruro de bario, ni aun al cabo de algún tiempo.

3. **Cobre.**—La solución 1 : 10 tratada con exceso de amoníaco y filtrada, debe dar un líquido incoloro.

4. **Hierro - Metales alcalinotérreos y alcalinos.** — La solución 1 : 20, tratada con ácido sulfúrico diluído (o acidulada con ácido clorhídrico y tratada con hidrógeno sulfurado) hasta completa precipitación del plomo, debe dar un filtrado que por evaporación y calcinación no deje residuo apreciable.

5. **Determinación del ácido acético.**—Procédese como para el acetato de calcio (Véase). 1 cm^3 de álcali normal = 0,379 gr de $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$.

ACETATO DE SODIO

$$NaC_2H_3O_2 + 3H_2O = 136{,}08$$

Cristales incoloros, solubilísimos en agua y en 25 partes de alcohol de 90°. También hay la sal anhidra (*Acetato de sodio fundido*) en masas fundidas de color gríseo.

La sal pura debe corresponder a los siguientes ensayos:

1. **Reacción.**—La solución 1 : 10, que debe ser limpida, no ha de enrojecer la fenolftaleína y ha de dar reacción ligeramente alcalina al papel de tornasol.

2. **Substancias empireumáticas y alquitranosas.**—En el ácido sulfúrico puro concentrado, 0,5 gr del producto deben disolverse sin pardear. Disueltos 5 gr en 20 cm³ de agua, acidulados con 5 cm³ de ácido sulfúrico purísimo diluído 1 : 3 y adicionados de una gota de permanganato potásico $\frac{N}{10}$, deben teñirse en rojo persistente.

3. **Metales extraños.**—La solución 1 : 10, acidulada con ácido clorhídrico, no debe teñirse de azul con el ferrocianuro potásico (*hierro*), ni alterarse con el hidrógeno sulfurado (*metales pesados*); acidulada con ácido acético, no ha de alterarse con el oxalato amónico (*cal*); acidulada con ácido nítrico, no debe enturbiarse, ni por el reposo, con el cloruro bárico (*sulfatos*) y con nitrato de plata ha de dar cuando más una ligera opalescencia (*cloruros*).

ACETONA

$C_3 H_6 O = 58{,}05$

Líquido incoloro, de olor especial, miscible con el agua, de densidad 0,7966 a 15°, y punto de ebullición de 55° a 56°. Puede presentar como impurezas ácidos libres, aceite de acetona, substancias alquitranosas, agua; pero ordinariamente se encuentra muy puro en el comercio. Los ensayos que hay que efectuar son los siguientes:

1. **Densidad-Punto de ebullición.** — Se determinan por los métodos ordinarios.

2. **Acidez.**—Ensáyese con un papel de tornasol azul; si hay acidez, ésta se puede determinar valorándola con sosa cáustica decinormal en presencia de fenolftaleína

3. **Residuo fijo.**—Evapóranse 20 gr al baño maría: no debe quedar residuo alguno.

4. **Solubilidad-Humedad.** — La acetona pura debe disolverse en todas proporciones en el agua y en el éter de petróleo que hierva entre 40° y 60°. Si con el agua se obtiene un líquido turbio, será indicio de la presencia de aceite de acetona o de substancias alquitranosas. Si con el éter de petróleo se separa alguna gota líquida en el fondo, será indicio de la presencia del agua.

5. **Substancias alquitranosas.** — Trátanse 5 cm³ de acetona con 1 gota de solución al 0,1 por 100 de permanganato potásico: el líquido debe quedar rojo, por lo menos durante 15 minutos, si la acetona es pura.

6. Aldehido. — Trátanse 10 cm³ de acetona con 10 cm³ de agua destilada y 2 cm³ de una solución amoniacal de plata (3 gr de $AgNO_3$, 3 gr de NaOH y 20 gr de NH_3 de D = 0,9, diluída en agua hasta 100 cm³) y se deja por ¼ de hora en la obscuridad. Si hay reducción, se ensaya si el líquido filtrado precipita con sulfuro amónico y en caso afirmativo el aldehido no excede de 0 1 por 100.

7. Determinación cuantitativa.—Se aplica el método de Messinger (V. Alcohol metílico).

La acetona pura del comercio ha de ser incolora y neutra, de densidad a 15° no superior a 0,800; debe destilar a lo menos 95 por 100 antes de los 58° y debe mezclarse en todas proporciones con el agua. Por evaporación no debe dejar residuo; no ha de decolorar el permanganato ni debe contener más de 0,1 por 100 de aldehidos.

ÁCIDO ACÉTICO

$C_2H_4O_2 = 60,03\ (60)$

Hállanse varias clases en el comercio: *Ácido piroleñoso bruto*, líquido pardo, turbio, de olor empireumático fuerte, peso específico 1,013 aproximadamente; contiene 5 a 10 por 100 de ácido acético. *Ácido acético para las artes*, líquido incoloro o amarillento, de olor empireumático más o menos marcado, con 90-95 por 100 de ácido acético, o más diluído (30-60 por 100 de ácido); especialmente impurificado por los ácidos clorhídrico, sulfúrico o sulfuroso. *Ácido acético puro* o *purísimo*, *glacial*, *cristalizable*, incoloro, de olor neto de ácido acético, con 96 a 100 por 100 de ácido, peso específico 1,0644 a 1,0553, de ordinario 96-98 % (D = 1,0644-1,0604), punto de ebullición 118°, y congelable a unos + 10° en cristales tabulares, incoloros, transparentes.

El análisis de los ácidos acéticos, que pueden contener como impurezas sales de cobre, plomo, hierro o calcio, arsénico, ácidos clorhídrico, sulfúrico o sulfuroso, substancias orgánicas y pirogénicas, comprende principalmente los siguientes ensayos y determinaciones:

1. Peso específico. — Determínase por los métodos ordinarios (densímetro, balanza de Mohr). Si se trata de ácido puro, del peso específico se puede deducir la proporción de ácido acético real que contiene, por medio de la tabla de Oudeman, que se encuentra en otras obras (1).

2. Residuo fijo.—Evapóranse 10 cm³, calentándolos con precaución en una capsulita, y se observa si queda residuo carbonoso (subs-

(1) Véase, por ejemplo, MOLINARI, *Química general y aplicada a la Industria*, tomo II; GABBA, *Manual del Químico*.

tancias orgánicas varias); luego se calcina y se observa si queda residuo sólido (substancias minerales).

3. Rebusca de los metales. — Diluídos 1 a 2 cm^3 con 20 cm^3 de agua, no deben enturbiarse con hidrógeno sulfurado (*cobre, plomo*), ni con amoniaco en exceso y sulfuro amónico (*hierro*) u oxalato amónico (*calcio*).

4. Arsénico. — Tratados 1 a 2 cm^3 con 5 cm^3 del *Reactivo de Bettendorf* (1) no ha de producirse coloración alguna ni al cabo de una hora.

5. Ácido sulfúrico-Acido clorhídrico. — Porciones distintas, de 1 a 2 cm^3, diluídas con 20 cm^3 de agua, no deben enturbiarse ni al cabo de muchas horas, con cloruro de bario o con nitrato argéntico y ácido nítrico.

6. Acido sulfuroso. — Después del tratamiento con cloruro de bario para investigar la existencia del ácido sulfúrico, se filtra si es necesario, y se oxida el filtrado con agua de cloro o de bromo: en presencia de ácido sulfuroso, aparece un enturbiamiento, porque el ácido sulfúrico formado precipita con el exceso de cloruro de bario.

7. Substancias empireumáticas. — Descúbrense fácilmente por el olor y el sabor. Pequeñas cantidades se buscan diluyendo 5 cm^3 del ácido en examen con 15 cm^3 de agua, y agregando 1 cm^3 de solución de permanganato potásico al 1 por 1000: el color rojo ha de durar por lo menos 10 minutos.

8. Determinación cuantitativa del ácido acético.—Si ha quedado excluída la presencia de otros ácidos, basta proceder a una valoración acidimétrica. Algunos gramos del ácido se diluyen con agua y se valoran con sosa o potasa normal, en presencia de fenolftaleína. 1 cm^3 de álcali normal = 0,060 gr de ácido acético.

Si el ácido contiene ácido sulfúrico o clorhídrico libres, determínanse éstos aparte por los métodos corrientes.

Si se trata de ácido acético muy cargado de productos empireumáticos, se emplea el método de Scheurer-Kestner (2): en una retorta de vidrio se destilan lentamente 20 gr del ácido y 50 gr de ácido fosfórico a 15° Bé: cuando aproximadamente la mitad del líquido ha destilado, se vierten en la retorta 25 cm^3 de agua, y se vuelve a destilar, hasta que una gota del destilado no enrojezca un papel azul de tornasol. En el líquido destilado se determina el ácido acético valorando con sosa normal y fenolftaleína.

---

(1) El *Reactivo de Bettendorf* se prepara disolviendo 20 partes de estaño puro en 65 partes de ácido clorhídrico concentrado puro, a calor moderado, agregando después el agua evaporada, y por fin saturando con ácido clorhídrico gaseoso, seco.

(2) *Bull. Soc. Chim de Paris*, 1896, XV, pág. 530.

ÁCIDO BÓRICO

$H_3 BO_3 = 62{,}02\ (62)$

JUNTA DE INTERCAMBIO DE LIBROS Y REVISTAS

Hállase en el comercio en escamitas blancas (amarillentas o parduscas si el producto es bruto), o en polvo cristalino. Es soluble en unas 25 partes de agua fría o en 3 partes de agua hirviente, en el alcohol y en la glicerina.

Puede estar impurificado por sulfatos y cloruros alcalinos, sales amoniacales, óxido de hierro, alúmina, cal, magnesia, sílice, substancias orgánicas. Por esto, el análisis de este producto comprende la investigación de tales impurezas, según los ensayos 1, 2, 3 y 4. El contenido en ácido real se determina por el método descrito en el n. 5.

1. **Substancias insolubles.** — Disuélvense 2 a 3 gr en agua caliente, fíltrase para separar la porción insoluble, recogiéndola en filtro tarado cuando se quiera conocer su peso.

2. **Sílice - Cloruros - Sulfatos.**—El líquido filtrado de la operación anterior se acidula con ácido nítrico; una porción se evapora a sequedad para la investigación de la *sílice*; otra se trata con nitrato de plata y otra con cloruro de bario para buscar los *cloruros* y los *sulfatos*. Operando sobre porciones medidas y recogiendo, lavando, secando y pesando, por los procedimientos comunes, la sílice, el cloruro de plata y el sulfato de bario obtenidos, se puede venir en conocimiento de las cantidades de sílice, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico contenidas en el producto que se examina.

3. **Alúmina - Hierro - Cal - Magnesia - Álcalis.** — Trátanse 2 a 3 gr con un exceso de ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico puro, en cápsula de platino, y se evapora a sequedad (con lo que el ácido bórico se elimina por completo en estado de fluoruro de boro); el residuo se trata con ácido clorhídrico diluído y en la solución se busca, y determina si es necesario, por los métodos ordinarios, el *óxido de hierro*, la *alúmina*, la *cal*, la *magnesia* y los *álcalis*.

4. **Amoníaco.**—Búscase y determínase tratando el ácido bórico con un exceso de sosa cáustica y destilando (V. Abonos).

5. **Determinación cuantitativa del ácido bórico.**—Llévase a cabo fácilmente por vía volumétrica según el método Hönig-Spitz-Jörgensen. Disuélvense 10 gr en 500 cm³ de agua recién hervida; a 50 cm³ de la solución, equivalentes a 1 gr de la substancia, se agregan 50 cm³ de glicerina pura (previamente neutralizada con hidrato sódico si presenta reacción ácida) y algunas gotas de solución de fenolftaleína; valórase con hidrato sódico o bárico $\frac{N}{2}$ (*absolutamente exento de carbonatos*) hasta coloración roja; agréganse otros 10 cm³

de glicerina y si el color desaparece se valora nuevamente; y así sucesivamente hasta que la última adición de glicerina no haga desaparecer la coloración roja, lo cual sucede cuando una molécula de H_3BO_3 se ha combinado con una molécula de Na OH. 1 cm³ de alcali $\frac{N}{2} = 0{,}031$ gr de H_3BO_3.

El ácido bórico comercial *bruto* contiene 80 a 95 por 100 de H_3BO_3; el *refinado* no contiene menos de 99 por 100.

ÁCIDO CARBÓNICO

$CO_2 = 44$

Encuéntrase en el comercio en estado líquido, comprimido en cilindros de acero de diversa capacidad. Puede contener aire, óxido de carbono, ácidos minerales, substancias empireumáticas e impurezas mecánicas varias (especialmente aceites lubrificantes), las cuales, empero, se recogen en el fondo de los recipientes en forma de un líquido espeso, pardo, de olor desagradable.

El análisis debe versar sobre la investigación de las substancias extrañas, mediante los siguientes ensayos:

1. **Impurezas gaseosas.**—Condúcese el gas a una campana graduada, sobre mercurio (1), y en la misma campana se introducen algunos centímetros cúbicos de solución concentrada de sosa cáustica hervida, y se deja absorber por ésta el gas: obsérvase el volumen de gas que ha quedado por absorber, el cual corresponderá a las impurezas gaseosas contenidas en el ácido carbónico ensayado. Según Werder (2), se puede hacer pasar el ácido carbónico por un aparato de Orsat con tres tubos de absorción: el primero con solución de hidrato potásico para absorber el gas carbónico; el segundo con solución de pirogalato potásico para el oxígeno; el tercero con solución de cloruro de cobre amoniacal para el óxido de carbono.

2. **Substancias empireumáticas.** — Hácese pasar una corriente del gas en examen a través de ácido sulfúrico concentrado: si el gas está impuro, el ácido sulfúrico pardea.

3. **Ácidos sulfuroso y nitroso.** — Se hace pasar el gas a través de una solución de permanganato potásico: si el gas está impuro, la solución poco a poco se decolora.

4. **Ácido clorhídrico.** — Se hace pasar el gas a través de una

(1) En vez de emplear cuba de mercurio se puede emplear una bureta de Winkler u otro aparato gasométrico cualquiera (V. Guarreschi: *Nuova Enc. chi m.* volumen II).

(2) *Chem. Zeit.*, 1906, pág. 1021.

solución diluída de nitrato de plata acidulada con ácido nítrico, y se observa si se enturbia.

Generalmente el ácido del comercio es bastante puro y sólo contiene pequeñas cantidades de aire (hasta 6 por 100), y rara vez óxido de carbono (hasta 4 por 100). Un buen ácido carbónico debe contener al menos 98 por 100 en volumen de CO_2 y no más de 0,5 por 100 de CO y estar exento de ácidos minerales y de substancias empireumáticas.

ÁCIDO CÍTRICO

$$C_6H_8O_7 + H_2O = 210$$

Cristales grandes, incoloros, inodoros, no higroscópicos, de sabor ácido, solubles en el agua y en el alcohol, menos solubles en el éter. Puede hallarse impurificado por ácido tartárico, ácido oxálico, ácido sulfúrico, sales de calcio, hierro, metales pesados (especialmente plomo y cobre). El análisis de este ácido comprende la rebusca de las impurezas y la determinación de la acidez, practicándose los siguientes ensayos:

1. **Ácido tartárico.**—Disuélvese 1 gr del ácido en 2 cm^3 de agua y se trata con acetato potásico y alcohol: no debe producirse ningún enturbiamiento. Cantidades mínimas se pueden revelar disolviendo 1 gr del ácido en examen en 10 cm^3 de agua destilada y vertiendo poco a poco parte de la solución en 15-20 cm^3 de agua de cal, la cual no debe enturbiarse.

2. **Ácido oxálico.** — Un gramo del ácido, disuelto en 10 cm^3 de agua, no debe enturbiarse por adición de solución de sulfato de calcio.

3. **Ácido sulfúrico y sulfatos.** — La solución acuosa (1:10) no debe enturbiarse agregando solución de cloruro de bario y ácido clorhídrico.

4. **Cal.**—La solución acuosa (1:10), saturada con amoníaco, no debe enturbiarse por adición de oxalato amónico.

5. **Cenizas.**—Quémanse con cuidado en un crisol 10 gr del ácido y se pesan las cenizas. Si éstas se hallan en cantidad sensible (más de 0,05 por 100), se quema una cantidad mayor del ácido y se buscan en las cenizas el plomo, el cobre y el hierro.

6. **Determinación del plomo.** — Es de especial importancia la determinación del plomo, cuya presencia, siempre en mínimas cantidades, es debida a veces a los recipientes en que se ha hecho cristalizar el ácido. El plomo se determina colorimétricamente por el método de Warington, del siguiente modo:

Prepárase una solución tipo, de título conocido de plomo, disolviendo en agua unos 50 gr de citrato amónico purísimo y 0,016 gr de nitrato de plomo (correspondiente a 0,01 gr de plomo) y diluyendo la

solución hasta 500 cm³. Con esta solución tipo se prepara una escala cromática tomando porciones diversas de ella (por ejemplo, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, etc. cm³), diluyéndolas hasta 50 cm³ y agregando por último una gota de sulfuro amónico.

Para determinar el plomo en el ácido cítrico, se toman 40 gr, se disuelven en agua, se agrega amoníaco en ligero exceso, se deja enfriar y se diluye el líquido hasta 500 cm³.

A 50 cm³ de esta solución se agrega una gota de sulfuro amónico, y el líquido teñido resultante se coteja con la escala cromática antes preparada.

Lógrase muy fácilmente apreciar la igualdad de color entre el líquido en examen y uno de la escala cromática, y por lo tanto, conocer la cantidad de plomo contenida en el ácido en examen.

Para mejor apreciar la coloración, es útil agregar a los líquidos un poco de glicerina, que vuelve más perceptibles los colores e impide la formación de precipitados. Así se determina cómodamente y con gran exactitud la cantidad de plomo contenida en el ácido cítrico.

7. Determinación cuantitativa del ácido cítrico. — En ausencia de otros ácidos, basta disolver 1 a 2 gr del ácido en el agua y valorar una potasa cáustica normal, en presencia de fenolftaleína: 1 cm³ de álcali normal equivale a 0,07 gr de ácido cítrico cristalizado ($C_6H_8O_7 + H_2O$); 1 gr de ácido cítrico cristalizado equivale a 14,5 cm³ de álcali normal.

En presencia de otros ácidos, ordinariamente oxálico y tartárico, hay que separar, y si es preciso determinar, los ácidos orgánicos extraños:

a) PRESENCIA DEL ÁCIDO OXÁLICO. — Disuélvense en agua 2 a 3 gr del ácido cítrico en examen y se neutralizan con sosa cáustica; acidúlase con ácido acético y se agrega una solución de sulfato o de cloruro de calcio. Sepárase por filtración el oxalato de calcio formado, se lava con agua caliente y se pesa en estado de carbonato o de óxido de calcio. En el líquido filtrado se determina el ácido cítrico por el método de precipitación, como se describe en el análisis de los zumos de limón, partiendo de 2 gr de ácido.

Si no hubiese que determinar la cantidad de ácido oxálico, se pesarían 2 gr del ácido cítrico y se aplicaría en seguida el método por precipitación.

b) PRESENCIA DEL ÁCIDO TARTÁRICO (Método de Allen). — Disuélvense 2 gr del ácido cítrico en examen en 20 cm³ de alcohol de 57°; fíltrase si es necesario, dilúyese hasta 45 cm³ con más alcohol del mismo grado, agréganse 5 cm³ de una solución saturada en frío de acetato potásico en alcohol de 57° y se agita durante 10 minutos. En presencia de ácido tartárico se forma tartrato ácido de potasio, insoluble, el cual se puede recoger en un filtro, lavar con una

solución saturada en frío de bitartrato potásico, luego con alcohol de 57°, desecar a 100° y pesar; o bien se puede disolver en agua hirviente y valorar con álcali normal. El peso del bitartrato, multiplicado por 0,8, o bien los cm^3 de álcali normal empleados para la valoración, multiplicados por 0,15, dan el ácido tartárico contenido en los 2 gr de substancia empleados. En el líquido filtrado, separado del bitartrato, se determina el ácido cítrico como en los zumos de limón (número 4).

***

El ácido cítrico se debe disolver completamente en el agua y en el alcohol sin dejar vestigios de sulfato de calcio. Los cristales no deben ser delicuescentes por contener mínimas porciones de ácido sulfúrico. El ácido cítrico puede dejar de 0,05 a 0,25 por 100 de cenizas; en todo caso es necesario buscar el cobre y el plomo y determinar cuantitativamente este último. La presencia de estos metales tóxicos es accidental y, ordinariamente, en el ácido cítrico del comercio no excede su proporción de 0,01 por 100. La cantidad de plomo es muy variable; en muestras de procedencia inglesa se han hallado cantidades de plomo que oscilan entre 0,0018 y 0,024 por 100; en productos franceses y alemanes, entre 0,0029 y 0,0006 por 100, y en muestras americanas entre 0,0063 y 0,003 por 100. Según algunos autores, el límite máximo tolerable debería ser para el plomo 0,002 por 100; en cambio, según otros, la proporción de este metal no debería exceder de 0,0005 por 100. El ácido cítrico del comercio se encuentra a menudo sofisticado con ácido tartárico.

Zumos de limón y de otros agrios

El zumo que se obtiene por expresión de los limones contiene ácido cítrico y sirve especialmente para la fabricación del acetato de cal y luego del ácido cítrico. El zumo natural o crudo es un líquido verde amarillento, de sabor ácido, que recuerda el del limón si es fresco, pero que al cabo de algún tiempo se vuelve amargo. El zumo concentrado (cocido) es un líquido pardo, denso, siruposo, con olor que recuerda al caramelo, y sabor amargo y muy ácido.

También de la bergamota y de la lima se obtiene zumo crudo y zumo cocido, que difieren algo en sus propiedades organolépticas del zumo del limón; el de bergamota, preparado especialmente en Calabria, sirve también para la fabricación del citrato de calcio.

El análisis de los zumos comprende la determinación del peso específico, de la acidez libre, del ácido cítrico y demás ácidos orgánicos combinados con las bases, del ácido cítrico real, del alcohol, y la investigación de las sofisticaciones, que ordinariamente consisten en ácidos minerales libres o en agua salada.

1. Peso específico. — Determínase por los métodos comunes, con un densímetro o con la balanza de Mohr. Úsase también el

Citrómetro, areómetro cuyo grado 60 corresponde a una densidad de 1,24 (base para los zumos concentrados).

2. Acidez libre. — Dilúyense con agua 50 cm^3 del zumo, hasta 500 cm^3. Tómanse del líquido diluído 25 cm^3 (equivalentes a 2,5 cm^3 del zumo) y se valoran con sosa seminormal, usando como indicador papel de tornasol neutro (ensayo al toque). Si se trata de zumos no concentrados, tómanse directamente 10 ó 20 cm^3. En todo caso, antes de la neutralización completa, y a ser posible cuando los $\frac{5}{6}$ de la acidez libre han quedado saturados, se hace hervir el líquido por algunos minutos, y después se termina la valoración. Calcúlase la acidez en ácido cítrico cristalizado (1 cm^3 de álcali seminormal = 0,035 gr de $C_6H_8O_7 . H_2O$). Si se quiere expresar el resultado en onzas por gallon, al uso inglés, se multiplica por 1,60 el tanto por ciento hallado.

3. Ácido cítrico y demás ácidos orgánicos combinados con las bases.--El líquido neutro que ha quedado de la determinación precedente, se evapora a sequedad; calcínase con precaución el residuo, se incinera, se trata con agua y con un volumen conocido de ácido sulfúrico normal, se hierve, se filtra, y en el filtrado se valora con álcali normal el exceso de ácido sulfúrico. La cantidad de ácido sulfúrico consumida en neutralizar las cenizas equivale a los ácidos orgánicos totales contenidos en la substancia, pues por la incineración todas las sales orgánicas se han convertido en carbonatos. Calculando luego la totalidad de los ácidos como ácido cítrico (1 cm^3 de ácido sulfúrico normal = 0,070 gr de ácido cítrico cristalizado $C_6H_8O_7 . H_2O$) y restando el ácido cítrico libre hallado en la precedente determinación, se tiene el ácido cítrico y demás ácidos orgánicos combinados.

4. Ácido cítrico real.—Pésanse de 15 a 20 cm^3 de zumo de limón no concentrado, o bien unos 3 cm^3 del concentrado, y se neutralizan exactamente con sosa cáustica pura aproximadamente doble normal. Dilúyense hasta unos 50 cm^3 y se agregan 20 cm^3 de solución de cloruro de calcio puro al 40 por 100 aproximadamente; acidúlase con unas gotas (4 a 6) de ácido clorhídrico seminormal y luego se procede exactamente como se indicará para la determinación del ácido cítrico en el citrato de calcio (V. Citrato de calcio, n. 6).

Éste es el método oficial italiano, establecido por Decreto del Min. de A. I. y C. de 18 diciembre 1913.

5. Alcohol. — El alcohol que a veces puede estar presente en los zumos de agrios se determina por destilación, de la manera acostumbrada (V. Vinos, en el tomo II).

6. Ácidos sulfúrico, clorhídrico, nítrico. — La investigación de estos ácidos y las respectivas sales se lleva a cabo con los reactivos

ordinarios, o también mediante los ensayos descritos para el reconocimiento de los ácidos minerales libres en el vinagre (V. Vinagre en el tomo II). El ácido nítrico, según Dotto-Scribani (1), se reconoce fácilmente agregando al zumo (diluído si es de color demasiado subido) un poco de cloruro ferroso, bien exento de sal férrica, disuelto en ácido clorhídrico, haciendo hervir y agregando luego una solución de tiocianato potásico: se producirá una coloración roja en caso de contener el zumo ácido nítrico, por haberse oxidado la sal ferrosa.

7. **Ácido sulfuroso, sulfitos.**—En los zumos destinados especialmente a la preparación de jarabes y bebidas, que son límpidos y de color amarillo más o menos subido, se debe buscar el anhídrido sulfuroso que puede haberse añadido para favorecer la conservación.

a) Investigación cualitativa. — Pásanse 50 a 100 cm³ de zumo a un matraz que se cierra con un tapón cuya parte inferior está provista de una incisión en la que se fija un papel almidoyodado (2) recién preparado, humedecido en su extremo; calentando ligeramente, el papel se teñirá de azul o de pardo en el caso de existir ácido sulfuroso o sulfitos.

b) Determinación cuantitativa. — Destílanse en corriente de anhídridc carbónico 50 a 100 cm³ de zumo, previa adición de 5 cm³ de ácido fosfórico al 20 por 100. Recógense unos 25-50 cm³ de destilado en 50 cm³ de solución $\frac{N}{50}$ de yodo, contenida en un matraz con tapón de dos agujeros, uno de los cuales da entrada al tubo condensador y el otro comunica con un tubo en U que contiene una cantidad determinada de hiposulfito sódico $\frac{N}{50}$ (por ejemplo, 10 cm³). Terminada la destilación, viértese el contenido del tubo en la solución yódica, lávase el tubo, y se valora el exceso de yodo con hiposulfito sódico (teniendo en cuenta los 10 cm³ procedentes del tubo en U).

Multiplicando por 0,00064 el número de cm³ de solución yódica empleados para oxidar el ácido sulfuroso destilado, se tendrá la cantidad de anhídrido sulfuroso contenida en el zumo.

El ácido sulfuroso se puede también determinar por pesada sobre el producto destilado recogido en la solución de yodo, del modo descrito para la cerveza (V. tomo II).

***

Los *zumos de agrios*, ademas del ácido cítrico libre, que representa el 88-98 por 100 de la acidez total, contienen pequeñas cantidades de citratos,

(1) *Gazz. chim. ital.*, VIII, 1878, pág. 234.

(2) El líquido para impregnar estos papeles se prepara con 0,1 gr de yodato potásico y 1 gr de almidón en 100 cm³ de agua destilada.

de otros ácidos orgánicos libres y sus sales, hierro, sales minerales, substancias sacarinas, albuminoides, mucilaginosas, etc., y a veces alcohol (hasta 1,50 por 100 en volumen). El *zumo cocido* de limón contiene aproximadamente 40 por 100 de ácido cítrico y tiene una densidad de 1,2 a 1,4. El zumo crudo tiene una densidad de 1,03 a 1,04 y contiene cantidades variables de ácido cítrico (4-7 por 100). El zumo cocido y el zumo crudo obtenidos de la bergamota contienen menos ácido cítrico que los del limón (aproximadamente 30 por 100 en el zumo cocido).

Los zumos pueden falsificarse con sal marina, que les hace aumentar de densidad, o bien con ácido sulfúrico, tartárico o nítrico, que hacen crecer la acidez. Los cloruros y sulfatos en los zumos puros deben sólo hallarse en indicios.

Generalmente, en el comercio estos zumos se cotizan a base de medidas y pesos ingleses, tomando como unidad de capacidad la pipa de 108 gallones imperiales (un gallon = 4,536 litros) y como unidad de peso la onza de 28,35 gr. El zumo crudo se cotiza a base de 11 onzas de ácido cítrico por gallon. El zumo cocido, a base de 66,87 onzas de ácido cítrico libre cristalizado ($C_6H_8O_7.H_2O$), o de 64 onzas de ácido $C_6H_8O_7.\frac{1}{2}H_2O$. El zumo de bergamota se cotiza generalmente a base de 48 onzas por gallon.

ÁCIDO CLORHÍDRICO

$HCl = 36,46\ (36,5)$

El *Ácido bruto* del comercio es de color más o menos amarillo, de densidad 1,18 aproximadamente, con una riqueza aproximada de 35 por 100 de HCl. El *Ácido puro* es incoloro, y el más concentrado tiene una densidad de 1,19 a 1,20 con un contenido de 37 a 39 por 100 de HCl.

El ácido bruto puede contener, como impurezas, ácido sulfúrico, cloro, bromo, yodo, arsénico, hierro, cal, álcalis, substancias orgánicas. El ácido puro puede contener las mismas impurezas, aunque en proporción mucho menor.

Su análisis comprende las siguientes investigaciones:

1. **Residuo fijo.**—Evapóranse 50 cm^3 en cápsula de platino, y si queda un residuo en cantidad apreciable, se pesa.

2. **Ácidos sulfúrico y sulfuroso.** — Trátanse con cloruro de bario 10 cm^3 diluídos con 50 cm^3 de agua: el ácido puro no debe enturbiarse ni aun al cabo de 12 horas de reposo. Al líquido, si conviniera filtrado, se añaden algunas gotas de agua de cloro: si el líquido se enturbia, existe ácido sulfuroso.

También puede reconocerse este último tratando el ácido en examen con un pedacito de zinc puro y observando si se desprende hidrógeno sulfurado mediante un papel de acetato de plomo (el hidrógeno sulfurado se forma por la acción del hidrógeno naciente sobre el ácido sulfuroso).

La determinación cuantitativa del ácido sulfúrico se lleva a cabo precipitándolo con cloruro de bario, en estado de sulfato bárico; 1 gr de Ba SO_4 = 0,34335 gr de SO_3.

3. Arsénico.—Trátase 1 cm³ con 5 cm³ del reactivo de Bettendorf (nota de la pág. 32) y se observa si en una hora toma color el líquido.

Para la determinación cuantitativa del arsénico en el ácido bruto, se diluyen 20 cm³ con otra tanta agua, se saturan aproximadamente con carbonato sódico, se agrega un poco de amoníaco y sulfuro amónico amarillo, se satura con exceso de ácido clorhídrico purísimo, se calienta al baño maría y se hace atravesar por una corriente de hidrógeno sulfurado, durante dos horas; recógese el sulfuro de arsénico precipitado, lávase, disuélvese en una solución de hidrato potásico, oxídase con bromo, precipítase con mixtura magnesiana y se pesa en estado de piroarseniato magnésico. 1 gr de piroarseniato = 0,48387 gr. de As.

4. Metales.—Diluídos 10 cm³ con 50 cm³ de agua, se tratan con hidrógeno sulfurado, con amoníaco y sulfuro amónico, con oxalato amónico: si el ácido es puro, ninguno de estos reactivos lo altera. El *hierro* se revela también con el prusiato amarillo (coloración o precipitado azul obscuro).

5. Cloro. — 5 cm³ de engrudo de almidón diluído y recién preparado, se tratan con algunas gotas de solución al 10 por 100 de yoduro potásico, absolutamente exento de yodato, y algunas gotas de ácido sulfúrico diluído; se agrega 1 cm³ del ácido en examen, diluído con agua; en presencia del cloro libre se produce una coloración azul.

6. Bromo-Yodo o los correspondientes ácidos.—20 cm³ del ácido en examen se neutralizan con sosa, se evapora a sequedad, se humedece el residuo con un poco de agua, se agrega un poco de agua de cloro recién preparada y se agita con sulfuro de carbono; en presencia de bromo o de yodo el sulfuro de carbono se separa teñido de amarillo o de violeta.

7. Determinación del ácido clorhídrico. — Tratándose de ácido puro, basta determinar la acidez con un álcali valorado (1 cm³ de álcali normal = 0,0365 gr de HCl), o bien determinar el peso específico, para deducir el contenido en ácido real por medio de las tablas que se encuentran en las agendas y obras de Química (1). Si el ácido no es puro, se dosifica precipitándolo con nitrato de plata, ya por pesada, ya volumétricamente, por el método de Volhard (V. pág. 13).

---

(1) Véanse, por ejemplo, GABBA, *Manual del Químico*, y MOLINARI, *Química general y aplicada a la Industria*, t. I.

JUNTA DE INTERCAMBIO DE LIBROS Y REVISTAS PUBLICACIONES

* * *

En el ácido bruto se pueden hallar notables cantidades de ácido sulfúrico (hasta unos 9 por 100 de SO_3); para los usos técnicos el SO_3 no debiera exceder de 1,5 por 100; también se pueden hallar cantidades considerables de arsénico, hasta 10 gr por cada 100 Kg de ácido, según Buchner, y pequeñas cantidades de hierro. En el ácido puro se pueden hallar vestigios de ácido sulfúrico, pero nunca deben exceder de 1 mg por 100 gr de ácido; no deben hallarse indicios de arsénico, ni de hierro, ni de cloro. Según la farmacopea italiana, 10 cm^3 evaporados no deben dejar señales de residuo. Lo mismo exige la Farmacopea española.

ÁCIDO CRÓMICO

$CrO_3 = 100$

El ácido crómico puro se presenta en cristales aciculares, de aspecto setáceo y color rojo obscuro de rubí; el destinado a usos técnicos hállase en cristales mucho más pequeños o en masas rojas cristalinas. Impurifícanlo generalmente el ácido sulfúrico y sales alcalinas, y más raramente el ácido nítrico o sales de bario o de plomo.

1. **Ácido sulfúrico.** — 1 gr en 20 cm^3 de agua debe dar una solución límpida, que no se enturbie por adición de ácido clorhídrico y cloruro de bario.

2. **Sales alcalinas.**—0,1 gr se calcinan al rojo; el residuo se trata con agua y se filtra: si el líquido aparece amarillo, la existencia de sales alcalinas es positiva.

3. **Ácido nítrico.**—1 gr se disuelve en agua, se agrega solución de ácido sulfuroso hasta que quede un líquido netamente verde, y luego amoníaco; hiérvese, fíltrase y en el filtrado, que debe ser incoloro, se ensayan las reacciones corrientes del ácido nítrico.

4. **Sales de bario y de plomo.**—Algunos gramos se tratan con agua y unas gotas de ácido sulfúrico diluído; déjase en reposo, decántase el líquido claro, y se examina el residuo, si lo hubiese, que puede contener bario o plomo en estado de sulfatos.

5. **Determinación del ácido crómico.**—Trátanse unos 0,1 gr con ácido clorhídrico, se hierve y el cloro que se desprende se recoge en una solución de yoduro potásico, en la cual luego el yodo, puesto en libertad por el cloro, se determina mediante una solución de hiposulfito sódico y engrudo de almidón. 1 cm^3 de hiposulfito normal= 0,03339 gr de CrO_3.

Generalmente, el ácido crómico contiene, aun siendo puro, pequeñas porciones de ácido sulfúrico o de sulfatos. En el comercial se ha llegado a encontrar hasta 30 por 100 de sulfato pstásico. (Krauch).

ÁCIDO FLUORHIDRICO

$HF = 20$

Hállase en el comercio en solución acuosa al 60-65 por 100 en peso de HF (D = 1,23-1,265), o bien al 50 ó al 40 por 100 (D = = 1,189 ó 1,151). Es un líquido incoloro, fumante, de olor irritante, muy cáustico. Consérvase en recipientes de gutapercha, de goma endurecida, o mejor de parafina. Puede contener, como impurezas, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido hidrofluosilícico, arsénico, metales pesados y térreos, substancias orgánicas (procedentes en especial de los recipientes).

1. **Ácido sulfúrico.**—3 gr diluídos con 10 cm³ de agua se tratan con 2 cm³ de ácido clorhídrico concentrado y algunas gotas de cloruro de bario: no debe enturbiarse ni aun al cabo de una hora.

2. **Ácido clorhídrico.**—Dilúyense 2 gr como en el ensayo anterior, y se tratan con nitrato de plata: no debe presentarse opalescencia.

3. **Ácido nítrico.** — A 4-5 cm³ del ácido en examen se agregan algunas torneaduras de cobre y aproximadamente 1 cm³ de ácido sulfúrico concentrado: se calienta y se observa si se desprenden vapores rojos.

4. **Ácido hidrofluosilícico.** — A 4-5 cm³ del ácido en examen se agrega una solución saturada de cloruro potásico: en presencia del ácido hidrofluosilícico se forma un precipitado blanco gelatinoso.

5. **Arsénico-Metales pesados, etc.** — Dilúyense 5 gr del ácido con 20 cm³ de agua, se calienta y se hace pasar una corriente de hidrógeno sulfurado, para observar si se produce un precipitado amarillo (arsénico) o pardo (metales pesados).

5 gr se diluyen con 50 cm³ de agua, se sobresaturan con amoníaco y se tratan con sulfuro amónico, con carbonato amónico, con fosfato amónico, para buscar el hierro, la cal, la magnesia.

6. **Residuo fijo.** — 10 gr del ácido en examen se evaporan en cápsula de platino.

7. **Substancias orgánicas.**—El ácido que las contiene, decolora una solución de permanganato potásico.

El ácido puro no debe dejar residuo fijo ponderable.

ÁCIDO FÓRMICO

$H_2CO_2 = 46$

Cuando está puro, es un líquido incoloro, de olor picante particular, D = 1,225 - 1,227 (a 15°), que hierve a 100° y se solidifica en

cristales a unos 0°, para volverse a fundir a unos 8°. Es solubilísimo en el agua. Entrégase al comercio bajo diversas concentraciones, hasta casi de 100 por 100; pero generalmente al 85 por 100 (D = 1,202).

Puede estar impurificado por ácidos minerales (especialmente clorhídrico), por ácido acético (hállanse en el comercio mezclas de ácido fórmico con cantidades variables de ácido acético, bajo el nombre de *Acetargol*), por ácido oxálico, por sales alcalinas y de metales pesados (plomo, cobre, hierro), por arsénico (a veces vestigios), por acroleína, alcohol alílico, substancias empireumáticas. La investigación de estas impurezas y la determinación del ácido fórmico se llevan a cabo de la manera siguiente:

1. **Ácidos minerales.** — 10 cm^3 del ácido en examen se diluyen con 100 cm^3 de agua; 50 cm^3 de esta solución se tratan en frío con nitrato de plata, y otros 50 cm^3 con cloruro de bario, para investigar los ácidos clorhídrico y sulfúrico.

2. **Ácido acético.** — 1-2 cm^3 del ácido en examen, diluídos con 20 cm^3 de agua y adicionados de 6 gr de óxido amarillo de mercurio, se calientan al baño maría hasta que deja de desprenderse gas (CO_2); luego se filtra: si se trata de ácido fórmico puro, el filtrado tiene reacción neutra, por haberse descompuesto todo el ácido fórmico; en presencia de ácido acético, resulta en cambio un filtrado ácido, en el que se puede reconocer la existencia del ácido acético por el olor.

Si hubiese que determinar *cuantitativamente* el ácido acético en las mezclas con ácido fórmico, se podría seguir el método indicado por Hamel (1): 3-4 gr del ácido en examen se neutralizan con hidrato sódico normal (empleando como indicador la fenolftaleína); evapórase a sequedad en baño maría, se seca en estufa a 120°-130° y se pesa. Luego se trata con un exceso de ácido fórmico puro (que libera el ácido acético de sus sales), se evapora de nuevo a sequedad, se humedece el residuo con un poco de agua y se evapora nuevamente, se seca a 120°-130°, y se pesa. De la diferencia de peso se deduce el del ácido acético.

3. **Ácido oxálico.** — 2 cm^3 del ácido en examen se diluyen con 20 cm^3 de agua, se sobresaturan con amoníaco y se tratan con cloruro de calcio: un enturbiamiento delata la presencia del ácido oxálico.

4. **Sales minerales varias.**—10 cm^3 del ácido en examen, evaporados al baño maría, no deben dejar residuo apreciable.

2 cm^3, diluídos con 20 cm^3 de agua y sobresaturados con amoníaco, no han de alterarse con sulfuro amónico.

5. **Acroleína - Alcohol alílico - Productos empireumáticos.** — Reconócense por el olor, después de haber saturado el ácido con hidrato sódico.

---

(1) HERRMANN: *Prodotti chimici per tintoria*, trad. Panizzon-Koller, pág. 114.

6. **Determinación del ácido fórmico.** — Puede conseguirse por valoración con un álcali normal, empleando como indicador la fenolftaleína y cotejando el resultado con el peso específico del ácido en examen (1).

Una notable diferencia entre el contenido de ácido fórmico dado por la valoración y el deducido del peso específico, indica la existencia de ácidos extraños o sales. 1 cm^3 de álcali N = 0,046 gr de H_2CO_2.

Método directo de determinación del ácido fórmico es el del cloruro mercúrico: 1-2 gr del ácido en examen se neutralizan exactamente con hidrato sódico, se tratan luego con un exceso de solución de cloruro mercúrico, se calienta al baño maría, se filtra, se recoge sobre filtro tarado el cloruro mercurioso formado por la acción del ácido fórmico sobre el sublimado, se lava, se seca y se pesa. 1 gr de HgCl = 0,0977 gr de H_2CO_2.

Para la determinación del ácido fórmico en los *Formiatos*, se descompone el formiato con ácido fosfórico, se destila, y en el destilado se determina el ácido fórmico como queda dicho.

Hállase en el comercio ácido fórmico bastante puro, con sólo vestigios de ácido clorhídrico y de sulfato sódico. Algún tipo menos puro puede contener hasta 2 por 100 de ácido clorhídrico. Existen también las mezclas con ácido acético, a que ya nos hemos referido.

ÁCIDO FOSFÓRICO

$H_3PO_4 = 98,024$ (98)

El *Ácido fosfórico ordinario* o *Ácido ortofosfórico* es un líquido incoloro, inodoro, de densidad variable con la concentración (1,73 = = 90 por 100; 1,72 = 86 por 100; 1,44 = 60 por 100; 1,35 = 50 por 100; 1,26 = 40 por 100; 1,15 = 25 por 100). Las impurezas a rebuscar en

(1) *Tabla de correspondencia entre el peso específico del ácido fórmico* (a 20° con respecto al agua a 4°) *y sus distintas concentraciones* (Richardson y Allaire):

Peso específico.	% en peso.	% en volumen.	Peso específico.	% en peso.	% en volumen.	Peso específico.	% en peso.	% en volumen.
0,9983	0	0,00	1,0247	10	8,40	1,1425	60	56,18
1,0020	1	0,82	1,0371	15	12,80	1,1544	65	61,44
1,0045	2	1,64	1,0489	20	17,17	1,1656	70	66,80
1,0071	3	2,48	1,0710	25	21,78	1,1770	75	72,27
1,0094	4	3,30	1,0730	30	26,37	1,1861	80	77,67
1,0116	5	4,14	1,0848	35	31,10	1,1954	85	83,19
1,0142	6	4,98	1,0964	40	35,90	1,2045	90	88,74
1,0171	7	5,81	1,1086	45	40,82	1,2161	95	94,48
1,0197	8	6,68	1,1208	50	45,88	1,2213	100	100,00
1,0222	9	7,55	1,1321	55	51,01			

el ácido comercial son: ácidos sulfúrico, nítrico, clorhídrico, metafosfórico, fosforoso; amoníaco, arsénico, metales pesados y térreos, substancias orgánicas.

1. **Ácido sulfúrico**. — El ácido diluído 1 : 2 se trata con cloruro de bario en caliente: no debe aparecer enturbiamiento alguno, ni por el reposo.

2. **Ácido nítrico.** — El ácido diluído 1 : 1 se trata con algunas gotas de solución sulfúrica de difenilamina: no ha de producirse coloración azul. 1 cm^3 diluído con 3 cm^3 de agua no debe decolorar una gota de solución sulfúrica de índigo.

3. **Ácido clorhídrico**: — El ácido, diluído con 5 volúmenes de agua, se trata con nitrato de plata en frío: no debe producirse enturbiamiento.

4. **Ácido fosforoso.**—Al ácido algo diluído se le agrega nitrato de plata y se calienta a la ebullición: en presencia de ácido fosforoso aparece un ennegrecimiento. O bien se calienta con cloruro mercúrico, con el cual el ácido fosforoso dará un precipitado blanco de calomelanos.

5. **Ácido metafosfórico**. — Agrégase ácido diluído a una solución diluída de albúmina: aparecerá un enturbiamiento si existe ácido metafosfórico.

6. **Amoníaco.** — Se agrega un exceso de sosa cáustica y se calienta, observando si se percibe olor amoniacal.

7. **Arsénico.**—Introducido en el aparato de Marsh (v. Carnes, en el t. II), no debe dar ni al cabo de una hora anillo de arsénico. Con 5 cm^3 del reactivo de Bettendorf (V. nota de la pág. 32), 1 cm^3 no debe colorarse ni al cabo de una hora.

8. **Metales pesados y térreos.** — Sométese el ácido a una corriente de hidrógeno sulfurado. Otra porción, muy diluída, se sobresatura con amoníaco y después se ensaya con sulfuro amónico, oxalato amónico, etc. Otra porción se mezcla con 4 volúmenes de alcohol. En ningún caso ha de producirse precipitado.

9. **Substancias orgánicas.**—Caliéntese fuertemente en una cápsula, y en presencia de substancias orgánicas ocurrirá un ennegrecimiento; 5 cm^3 con 5 cm^3 de ácido sulfúrico diluído y 5 gotas de solución de permanganato (1 por 1000), se hierven por cinco minutos: en presencia de substancias orgánicas el líquido se decolora (pero la decoloración puede ser también debida a ácidos inferiores del fósforo, a ácido arsenioso, etc.).

* * *

Existe también en el comercio el *Ácido metafosfórico* o *Acido fosfórico glacial* ($HPO_3 = 80$), en masas vítreas o en canutillos. Puede contener las mismas impurezas que el ácido fosfórico ordi-

nario, pero en especial lo impurifica el metafosfato sódico, en cantidades considerables a veces. Esta impureza se descubre disolviendo el ácido en examen en el ácido clorhídrico concentrado (D = 1,19): en presencia de la sal sódica se forma cloruro sódico que se mantiene sin disolver.

ÁCIDO HIDROFLUOSILÍCICO

$H_2SiF_6 = 144,3$

Encuéntrase en el comercio la solución al 7-10 por 100 (D = = 1,05-1,08) o aun más concentrada, al 20 o al 35 por 100 aproximadamente (D = 1,17-1,33). Como impurezas, puede contener ácido sulfúrico y metales pesados.

1. Ácido sulfúrico.—5 cm³ diluídos con igual volumen de agua y tratados con solución de nitrato de estroncio (exento de bario), no han de enturbiarse ni por el reposo.

2. Metales. — 5 cm³ evaporados en cápsula de platino no deben dejar residuo.

5 cm³ diluídos con igual volumen de agua y adicionados de algunas gotas de ácido clorhídrico, no deben alterarse con el hidrógeno sulfurado, ni aun después de sobresaturar con amoníaco.

5. Determinación cuantitativa. — La determinación del ácido hidrofluosílico se puede efectuar precipitándolo en forma de fluosilicato de potasio, o bien por valoración con un álcali seminormal, a la ebullición en presencia de fenolftaleína, o en frío en presencia de anaranjado de metilo y con la adición de solución de cloruro de calcio (25 cm³ al 22 por 100). 1 cm³ de álcali $\frac{N}{2}$ = 0,012 gr de H_2SiF_6.

ÁCIDO LÁCTICO

$H_6C_3O_3 = 90$

Líquido siruposo, inodoro, incoloro, acidísimo, soluble en todas proporciones en el agua, en el alcohol, en el éter, insoluble en el benzol, en el cloroformo. El puro contiene de ordinario 75-80 por 100 de ácido real (D = 1,21-1,23), siendo el resto agua. Hállase también en el comercio el ácido bruto, amarillento y hasta pardo, conteniendo de 20 a 50 por 100 de ácido real.

Las habituales impurezas del ácido láctico son: ácidos y sales minerales varias, ácidos orgánicos (acético, butírico, tartárico, cítrico), azúcares, glicerina, manita.

1. Ácidos extraños.—El ácido diluído 1:10 adicionado de ácido

nítrico, no debe enturbiarse con nitrato de bario (*ácido sulfúrico, sulfatos*) ni con nitrato de plata (*ácido clorhídrico, cloruros*).

Dilúyese 1 parte con 5 partes de alcohol de 96° y se filtra; al filtrado se agrega un poco de ácido clorhídrico diluído y algunos centímetros cúbicos de solución de cloruro de calcio al 10 por 100, y se hace hervir: si en seguida o al cabo de corto tiempo el líquido se enturbia, queda descubierta la presencia del *ácido sulfúrico libre*.

Destilado con vapor de agua, ha de dar un destilado que no se enturbie con nitrato de plata (*ácido clorhídrico libre*).

1 cm³ saturado con unos 60 cm³ de agua de cal, no debe enturbiarse en frío (*ácidos oxálico, tartárico, fosfórico*) ni en caliente (*ácido cítrico*).

1 cm³ ligeramente calentado, no ha de despedir olor de ácidos grasos (*ácidos acético, butírico*).

2. Sales minerales.—La solución diluída 1 : 10 no debe alterarse con hidrógeno sulfurado, ni con amoníaco y sulfuro amónico u oxalato amónico, ni con ferrocianuro potásico (*cobre, plomo, zinc, calcio, hierro*).

10 cm³ cautamente calcinados no deben dejar residuo apreciable.

3. Impurezas varias.—1 cm³ vertido a gotas en 2 cm³ de éter se debe disolver dando un líquido límpido (ausencia de *azúcares, manita, goma, fosfato de calcio*, etc.).

1 cm³ se neutraliza con óxido de magnesio, se evapora a sequedad en baño maría, se trata el residuo con alcohol absoluto, se filtra y se evapora el líquido alcohólico: no ha de quedar residuo siruposo dulce (*glicerina*).

1 cm³ se mezcla con cuidado (evitando todo aumento de temperatura) con 1 cm³ de ácido sulfúrico concentrado: no ha de aparecer coloración parda (*azúcares*).

4. Determinación cuantitativa. — En ausencia de ácidos extraños, se puede determinar el ácido láctico con un álcali valorado: a 10 cm³ (o 10 gr) del ácido en examen se agregan 20 cm³ de hidrato sódico normal y algunas gotas de fenolftaleína, se hierve por 10 minutos, y luego se valora el exceso de álcali con ácido clorhídrico normal. De la diferencia entre las dos valoraciones se deduce el ácido láctico. 1 cm³ de NaOH normal = 0,09 gr de $H_6C_3O_3$.

Cuando se trata de productos brutos, impuros, se determina el ácido láctico, según el método de Ulzer y Seidel (1), que consiste en oxidar con permanganato potásico en solución alcalina y determinar después el ácido oxálico formado. Claro está que hay que excluir previamente la existencia de ácido oxálico y de glicerina.

---

(1) *Chem. Zeit.*, 1897, pág. 204.

ÁCIDO NÍTRICO

$HNO_3 = 63$

En el comercio se encuentra el *Ácido nítrico bruto* o *comercial*, generalmente amarillento, de D = 1,33 a 1,40 (conteniendo de 52 a 65 por 100 de HNO_3); el *Acido puro*, incoloro, de peso específico variable, pero ordinariamente de 1,4 ó 1,50-1,52 (65 ó 94-99,5 por 100 de HNO_3); el *Acido fumante*, de color amarillo rojizo o rojo obscuro, que despide al aire densos humos rojizos, de D = 1,48-1,52 (86-99 por 100 de HNO_3) y que es una mezcla de ácido nítrico con hiponítrico y ácido nitroso (aunque este último en muy escasa cantidad, especialmente en el ácido fumante muy obscuro).

Las impurezas habituales a descubrir en el ácido nítrico son: ácidos sulfúrico y clorhídrico, metales pesados, térreos y alcalinos, yodo y sus compuestos, compuestos nitrosos.

1. Ácido sulfúrico. — Evapóranse 10 cm^3 en baño maría, hasta 1 cm^3, dilúyese con 10 cm^3 de agua y se ensaya con nitrato de bario: no debe ocurrir enturbiamiento.

2. Ácido clorhídrico.—1 cm^3 diluído con 5 cm^3 de agua, no debe enturbiarse por adición de nitrato de plata.

3. Metales. — El ácido diluído 1:2 y sobresaturado con amoníaco, no debe alterarse con sulfuro amónico ni con oxalato amónico.

1 cm^3 diluído con 10 cm^3 de agua no debe teñirse con ferrocianuro potásico (*hierro*).

50 cm^3 evaporados al baño maría no deben dejar residuo apreciable.

4. Yodo (ácido yódico). — Algunas gotas de cloroformo, agitadas con 1 cm^3 del ácido que se examina, diluído con 2 cm^3 de agua, no deben teñirse, ni aun después de introducir en el líquido un trozo de zinc.

5. Compuestos nitrosos.—A 5 cm^3 de ácido, diluído con 5 volúmenes de agua, se agregan algunas gotas de solución normal de permanganato potásico, la cual se decolora si existen compuestos nitrosos.

Para la determinación cuantitativa de los compuestos nitrosos en el ácido fumante, se puede seguir el método de Lunge y Marchlewski: por medio de una bureta bien calibrada, estrecha, dividida en $\frac{1}{20}$ cm^3, de modo que se pueda medir fácilmente hasta centésimas de cm^3, se deja caer gota a gota el ácido en examen sobre un volumen medido de solución seminormal de permanganato (15,803 gr de $KMnO_4$ por litro), mantenida a la temperatura de 40°, y prosiguiendo hasta que el permanganato quede decolorado.

Antes de la valoración, se deja algún tiempo el ácido en la bureta, a fin de que tome la temperatura del ambiente, que se mide con un termómetro exacto. El número de cm^3 de ácido empleados, multiplicado por el peso específico del mismo ácido, determinado a la misma temperatura a que se ha efectuado la valoración, da el peso del ácido empleado en el ensayo, y a 100 partes del mismo se refieren después los compuestos nitrosos hallados, calculados como hiponítrico. El título del permanganato se determina con el hierro, del modo acostumbrado. 1 cm^3 de permanganato seminormal = 0,023 gr de NO_2.

En el ácido para usos técnicos puede tolerarse la presencia de productos nitrosos; por ejemplo, en el ácido para fábricas de dinamita, se puede tolerar hasta 2 por 100 de esos compuestos (Guttmann).

ÁCIDO OXÁLICO

$H_2C_2O_4 + 2\,H_2O = 126{,}05\ (126)$

Cristales incoloros, solubles en unas 10 partes de agua fría y en 2,5 partes de agua hirviente y en el alcohol. Sus impurezas más frecuentes son: sulfatos, cloruros, amoníaco, álcalis, cal, y a veces pequeñas cantidades de cobre, plomo, hierro.

1. **Sulfatos-Cloruros.**—Porciones distintas de la solución 1 : 10, adicionada de ácido nítrico, no deben enturbiarse con cloruro de bario ni con nitrato de plata.

2. **Amoníaco.**—Calentados 2 gr con exceso de hidrato sódico no deben despedir olor amoniacal.

2 gr disueltos en 30 cm^3 de agua, neutralizados con hidrato sódico y diluídos hasta 50 cm^3, no deben dar coloración alguna con 10-15 gotas del reactivo de Nessler (V. Aguas potables, pág. 8).

3. **Metales.**—La solución 1 : 10, sobresaturada con amoníaco, no debe enturbiarse (*cal*), ni aun añadiendo sulfuro amónico (*cobre*, *plomo*, *hierro*).

10 gr, calentados en crisol de platino, deben volatilizarse sin pardear y sin dejar residuo apreciable. Si quedase un residuo, se buscarían en él los álcalis.

ÁCIDO PÍCRICO

$H_3C_6N_3O_7 = 229$

Escamas cristalinas, o polvo de color amarillo de limón, fusibles a 122-123°, solubles en 25 partes de agua fría, fácilmente en agua caliente, en alcohol, éter, benzol. El ácido del comercio puede contener, como impurezas, substancias resinosas, ácido oxálico, sulfa-

tos, cloruros, mono y dinitrofenol, y puede hallarse a menudo sofisticado con notables cantidades de alumbre, sulfato de magnesio, sulfato de sodio, cloruro de sodio.

1. Substancias resinosas e insolubles varias. — 4 gr del ácido y 100 cm^3 de agua se hierven hasta completa disolución: si queda un residuo insoluble, se recoge sobre filtro tarado y se pesa.

2. Sales minerales varias.—4 gr del ácido se tratan con 100 cm^3 de éter: si queda residuo insoluble, se recoge y pesa, y luego se analiza para descubrir su naturaleza (búscanse especialmente: sulfato de magnesio, alumbre, sulfato de sodio, cloruro de sodio).

3. Ácido oxálico.—4 gr disueltos en agua caliente (unos 250 cm^3) se saturan con amoníaco y se ensayan con cloruro de calcio.

4. Ácido sulfúrico. — 4 gr. disueltos en 250 cm^3 de agua, se ensayan con cloruro de bario.

5. Ácido clorhídrico. —4 gr disueltos en 250 cm^3 de agua, y adicionados de ácido nítrico, se ensayan con la solución de nitrato de plata.

6. Mono- y dinitrofenol. — En dos frascos de tapón esmerilado se vierten volúmenes iguales de agua de bromo al 1 por 100: en uno de los frascos se añade una solución al 1 por 100 del ácido en examen; y luego en ambos frascos un exceso de yoduro potásico y se valora con hiposulfito $\frac{N}{10}$ el yodo liberado. Del bromo combinado se deduce la cantidad de las impurezas mencionadas.

El ácido puro no debe dejar más de 0,1 por 100 de residuo insoluble en el agua, de 0,2 por 100 de residuo insoluble en el éter; al ensayo del ácido oxálico no debe dar indicios de enturbiamiento y tampoco al ensayo del ácido clorhídrico. El ácido sulfúrico se puede tolerar en proporción que no exceda de 0,05 por 100.

ÁCIDO SULFÚRICO

$H_2SO_4 = 98{,}08\ (98)$

Hállase en el comercio en diversos grados de concentración y de pureza. Existe el ácido de 50°-53° Bé, D = 1,53-1,58, (*Ácido de las cámaras*) con 62-67 por 100 de H_2SO_4; el ácido de 60° Bé, D = 1,71, con 78 por 100; el ácido ordinario inglés, de 66° Bé, D = 1,84, con 93-96 por 100; el ácido extraconcentrado, con 96-98 por 100; el ácido monohidratado, con 99,5 por 100. Según la pureza, se tiene el ácido comercial, más o menos impurificado por el plomo, hierro, arsénico, ácido sulfuroso, productos nitrosos, substancias orgánicas; el ácido puro y el purísimo, que no deben contener las mencionadas impurezas. El análisis del ácido sulfúrico comprende precisamente la rebusca de esas impurezas, además de la determinación cuantitativa

JUNTA DE INTERCAMBIO LIBROS Y REVISTAS DE PUBLICACIONES

de la riqueza en ácido sulfúrico real; y se lleva a cabo con arreglo a las siguientes normas:

1. Residuo fijo. — 10 cm^3 se calcinan en cápsula de platino. Si queda un residuo, se puede investigar su naturaleza por los métodos analíticos ordinarios; búscanse especialmente los metales pesados y los alcalinos.

2. Plomo-Hierro y otros metales pesados. — Viértese con cuidado 1 volumen de ácido en 5 volúmenes de alcohol de 90°: no debe formarse sedimento blanco pesado, ni después de unas horas de reposo (*sulfato de plomo*).

Caliéntanse 5 cm^3 con algunas gotas de ácido nítrico, déjanse enfriar, se diluyen con agua y se ensayan con tiocianato potásico: no ha de aparecer coloración roja (*hierro*).

1 cm^3 diluído con 20 cm^3 de agua no debe teñirse en pardo con hidrógeno sulfurado (*cobre, plomo*) y una vez sobresaturado con amoníaco no debe pardear (*hierro*) ni enturbiarse (*zinc*).

3. Arsénico. — Ensayando durante una hora en el aparato de Marsh (V. Carnes en el t. II) el ácido en examen, convenientemente diluído, no debe obtenerse anillo arsenical.

1 cm^3 diluído con 2 cm^3 de agua y tratado con 5 cm^3 del reactivo de Bettendorf (pág. 32), no debe tomar color ni al cabo de una hora.

Para la *determinación cuantitativa* se procede del siguiente modo: 20 gr del ácido se diluyen con un volumen igual de agua; se hace pasar una corriente de ácido sulfuroso, hasta que el líquido huela fuertemente a este gas; expúlsase el exceso de ácido sulfuroso con una corriente de ácido carbónico; neutralízase con carbonato sódico, agrégase un poco de bicarbonato y se valora el ácido arsenioso con solución $\frac{N}{10}$ de yodo y engrudo de almidón. 1 cm^3 de yodo decinormal = 0,00495 gr de As_2O_3. Si existiese hierro en cantidad no despreciable, habría que eliminarlo antes de aplicar este método.

4. Selenio. — 10 cm^3 de ácido, diluídos con 30 cm^3 de agua, se tratan con 20 cm^3 de solución saturada de ácido sulfuroso: en presencia de selenio se manifiesta una coloración amarillo rojiza, y después se va formando poco a poco un tenue precipitado rojo (si el selenio no se encuentra en cantidad demasiado exigua).

5. Amoníaco. — 2 cm^3 de ácido se diluyen con unos 30 cm^3 de agua y luego se alcalinizan con solución de hidrato sódico y se ensayan con el reactivo de Nessler (V. Aguas potables, pág. 8).

6. Ácido sulfuroso.—Se colora de azul una porción de engrudo de almidón, mediante un poco de solución diluída de yodo, y se agrega el ácido en examen diluído: en presencia de ácido sulfuroso, el engrudo se decolora. O bien se diluye el ácido, se agrega un grano de zinc, se calienta y se prueba si se desprende hidrógeno sulfurado, mediante un papel impregnado de acetato de plomo.

7. Compuestos nitrosos - Ácido nítrico. — Sobre el ácido, no diluído, se vierte una solución de sulfato ferroso y se observa si se forma un anillo pardo en la superficie de contacto de los dos líquidos. Cantidades pequeñísimas de compuestos nitrosos o de ácido nítrico, se descubren respectivamente con el reactivo de Griess (Aguas potables, pág. 8), o con la difenilamina del siguiente modo: en un tubito de ensayo seco se ponen algunos cristalitos de difenilamina pura, se vierten sobre ella algunos centímetros cúbicos del ácido en examen, y sobre éste un volumen igual de agua destilada, de modo que se formen dos estratos: en la zona de contacto de los dos líquidos no debe aparecer coloración azul, ni aun después de prolongado reposo.

8. Ácido clorhídrico. — Descúbrese con nitrato de plata sobre el ácido diluído.

9. Ácido fluorhídrico. —Caliéntase el ácido en una cápsula de platino cubierta por un cristal embadurnado con una capa de cera, en la cual se han practicado algunos trazos que dejan el cristal al descubierto: en presencia del ácido fluorhídrico, el vidrio es atacado en los puntos no protegidos.

10. Substancias reductoras (*Substancias orgánicas, Ácido sulfuroso y nitroso*).—15 cm^3 del ácido en examen se diluyen con 45 cm^3 de agua y se adicionan de una gota de permanganato potásico decinormal: la coloración roja debe persistir por 5 minutos.

11. Determinación cuantitativa. — En ausencia de otros ácidos, el ácido sulfúrico se determina con una valoración por medio de un álcali normal. 1 cm^3 de álcali normal = 0,04904 gr de H_2SO_4. En presencia de otros ácidos, se determina precipitándolo al estado de sulfato de bario.

El ácido sulfúrico bruto comercial contiene siempre arsénico; en general de 0,8 a 4,4 gr por 100 Kg, mas se ha llegado a encontrar ácidos con 0,5 por 100 de arsénico.

ÁCIDO SULFURICO FUMANTE

(Oleum)

Es una mezcla de ácido sulfúrico monohidratado (H_2SO_4) con anhídrido sulfúrico en proporciones variables, que se presenta como un líquido aceitoso, rara vez incoloro, más a menudo pardusco, humeante al aire, más o menos turbio y aun con frecuencia total o parcialmente cristalizado

El análisis de este ácido comprende los mismos ensayos descritos para el ácido sulfúrico ordinario; además, para conocer exactamente su valor, hay que determinar su contenido en anhídrido sulfúrico, en ácido monohidratado y a veces en ácido sulfuroso, lo cual se

efectúa con arreglo al método de Lunge procediendo como sigue: 3-4 gr de ácido fumante, pesados por medio de la especial pipeta de bola de Lunge y Rey, o con otro instrumento análogo y con todas las precauciones necesarias, se disuelven en casi medio litro de agua bien fría; una vez ha adquirido el líquido la temperatura del ambiente, se completa el volumen de 500 cm^3. En 100 cm^3 de esta solución se determina la acidez total, por medio de una solución seminormal de sosa cáustica, en presencia de anaranjado de metilo. En otros 100 cm^3 de la misma solución se determina (si lo hay) el ácido sulfuroso, con solución decinormal de yodo y engrudo de almidón.

Para calcular luego el anhídrido sulfúrico y el ácido sulfúrico monohidratado, se procede de una u otra de las siguientes maneras, según que el ácido examinado contenga o no ácido sulfuroso:

a) En ausencia de SO_2: la acidez total se calcula toda en SO_3 por 100, sabiendo que 1 cm^3 de NaOH seminormal =0,02003 gr de SO_3. Después el anhídrido sulfúrico así calculado se resta de 100, y la diferencia representa el agua contenida en 100 partes de substancia. De la cantidad de agua así hallada se deduce la de ácido monohidratado, sabiendo que a 18 partes de agua corresponden 98 partes de H_2SO_4. Por fin, restando de 100 el H_2SO_4, se tiene el SO_3 libre.

b) En presencia de SO_2: en este caso hay que restar de la acidez total la debida al ácido sulfuroso; mas antes de deducir el SO_3 de la acidez, debe restarse del número de centímetros cúbicos de sosa seminormal empleados en la determinación de la acidez, el número de centímetros cúbicos de yodo decinormal empleados en la determinación del ácido sulfuroso; multiplicado por 0,1, o sea, hay que restar del número de centímetros cúbicos de sosa, la décima parte de los centímetros cúbicos de yodo (1); de la diferencia, se deduce el SO_3 como en el caso *a*. Luego se resta de 100 la suma del SO_3 así calculado y del SO_2 hallado directamente (1 cm^3 de yodo decinormal = 0,0032 gr de SO_2), y la diferencia dará el agua, de la cual se deduce el H_2SO como en el caso precedente. Por fin se calcula el SO_3 libre, restando de 100 el H_2SO_4 más el SO_2.

EJEMPLO (para el caso *b*): 3,422 gr de ácido fumante se han disuelto en agua, y la solución se ha diluído hasta formar 500 cm^3. Para 100 cm^3 del líquido obtenido (0,6844 gr de substancia) han sido precisos 30,10 cm^3 de hidrato sódico seminormal, en la determinación de la acidez, en presencia de anaranjado de metilo. Para otros 100 cm^3 de solución se han necesitado

---

(1) Hay que proceder así, porque al determinar la acidez en presencia del ácido sulfuroso, empleando como indicador el anaranjado de metilo, queda neutralizado el líquido cuando se ha formado sulfito ácido ($NaHSO_3$) y no cuando se ha formado sulfito neutro (Na_2SO_3), por lo cual 1 cm^3 de solución decinormal de yodo no equivale a 0,1 cm^3 de sosa normal, sino solamente a 0,05 cm^3 o sea a 0,1 cm^3 de sosa seminormal.

5,25 cm^3 de yodo decinormal, en la determinación del ácido sulfuroso. Se tendrá:

$$30{,}10 - 0{,}525 = 29{,}575$$

y por lo tanto, el SO_2 será:

$$29{,}575 \times 0{,}02003 = 0{,}5924$$

o sea, teniendo en cuenta la cantidad de ácido fumante contenida en los 100 cm^3 sobre los que ha versado el ensayo:

$$SO_3 \text{ por } 100 = 86{,}56.$$

Por otra parte, el ácido sulfuroso será:

$$5{,}25 \times 0{,}0032 = 0{,}0168$$

o sea

$$SO_2 \text{ por } 100 = 2{,}46.$$

Luego el tanto por 100 de agua será:

$$100 - (86{,}56 + 2{,}46) = 10{,}98$$

que corresponde a 59,78 por 100 de H_2SO_4, porque

$$18 : 98 = 10{,}98 : 59{,}78$$

y por consiguiente, el SO_3 libre será:

$$100 - (59{,}78 + 2{,}46) = 37{,}76.$$

En definitiva, el ácido examinado contiene:

$H_2SO_4 = 59{,}78\ \%$
$SO_3 = 37{,}76\ \%$
$SO_2 = 2{,}46\ \%$

ÁCIDO TARTÁRICO

$C_4H_6O_6 = 150$

Grandes cristales incoloros, transparentes, inodoros, de sabor ácido, no higroscópicos, fácilmente solubles en el agua y en el alcohol. Puede hallarse especialmente impurificado por pequeñas cantidades de ácido sulfúrico o de sulfatos, sales de calcio, de potasio, de hierro, de cobre, y más particularmente de plomo y a veces de arsénico; puede estar sofisticado con crémor tártaro, sulfato potásico o sódico, alumbre, ácido oxálico.

Los ensayos que hay que practicar con el ácido tartárico son:

1. **Solubilidad.** — El ácido tartárico debe disolverse completamente en el agua (ausencia de tartrato y de sulfato de calcio).

2. **Residuo fijo.** — Calcínanse 2 gr cautamente en cápsula de platino: si queda residuo, se ensaya por los métodos de costumbre.

3. **Ácido sulfúrico.** — La solución 1 : 10 se ensaya con cloruro de bario.

4. **Ácido oxálico.**—La solución 1 : 10 se satura con amoníaco y se ensaya con solución de sulfato cálcico.

5. **Cal.** — La solución 1 : 10 se satura con amoníaco y se trata con oxalato amónico.

6. **Metales pesados.**—La solución 1 : 10 se trata con hidrógeno sulfurado o se satura con amoníaco y luego se trata con sulfuro amónico.

7. **Arsénico.**—La solución concentrada no debe teñirse con el reactivo de Bettendorf si el ácido se halla exento de arsénico.

8. **Determinación cuantitativa.** — En ausencia de otros ácidos libres, se divuelve el ácido en el agua y se valora con solución alcalina normal, en presencia de fenolftaleína. 1 cm^3 de álcali normal = = 0,07502 gr de ácido tartárico.

El ácido puro no debe dejar residuo ponderable; la farmacopea italiana admite el 5 por 1000. A menudo el ácido comercial contiene plomo, en parte combinado, en parte en estado libre: se ha llegado a encontrar 0,6 gr por Kg.

Tártaros y otros materiales tartáricos

Trátase principalmente de las *Heces de vino*, *Tártaros crudos*, *Tártaros brutos*, *Tartrato de calcio bruto*.

Las *Heces de vino* están constituídas por lodos de color rojizo que contienen especialmente fermentos, crémor tártaro, tartrato de calcio, substancia colorante y agua. Los *Tártaros crudos* y los *Tártaros brutos* están constituídos por costras o masas cristalinas, de color blanco sucio o rojizo. El *Tartrato de calcio bruto* es un polvo gríseo o rojizo, casi insoluble en agua, soluble en los ácidos diluídos

Para el análisis de estas substancias hay que preparar una muestra bien homogénea: se mezcla cuidadosamente y se pulveriza de modo que la substancia pase a través de un tamiz de $\frac{1}{2}$ milímetro por lo menos.

En todos los productos mencionados es necesario determinar el ácido tartárico, ya esté combinado al potasio, ya al calcio. Según los métodos adoptados en el VII Congreso internacional de Química aplicada de Londres (1909), la determinación del ácido tartárico se efectúa por los métodos siguientes:

1. **Determinación del ácido tartárico en estado de bitartrato potásico.**—2,350 gr de substancia se introducen en un matraz de 500 cm^3, se agregan unos 400 cm^3 de agua, se hierve por 5 minutos, se agrega más agua, se deja enfriar, se completa el volumen hasta el enrase, se agita y se filtra con filtro de pliegues. Del filtrado se toman 250 cm^3 (= 1,175 gr de substancia), se calientan hasta ebulli-

ción y se valoran con álcali cuartinormal, comprobado con bitartrato purísimo, por medio de un papel sensible de tornasol (se puede usar mucho más cómodamente la fenolftaleína).

2. **Determinación del ácido tartárico total** (Método Goldenberg-Géromont modificado). — Pésanse 6 gr de la substancia a analizar (o 12 gr, si fuese muy pobre en ácido tartárico), se vierten en un vaso de 150-200 cm^3 de capacidad y se agregan 18 cm^3 de ácido clorhídrico de densidad 1,10. Se mezcla y agita con cuidado a la temperatura ordinaria, rompiendo los grumos con una varilla de vidrio, agitando con movimientos de la mano, y haciendo caer en el fondo del vaso, con pequeñas porciones de agua vertidas de un frasco lavador, las partículas de substancia que se hubieren adherido a las paredes. Déjase en digestión por 10 a 15 minutos, y después, por medio de agua destilada, se vierte toda la masa en un matraz de 200 cm^3 de capacidad; complétase el volumen, se agita bien y se filtra por filtro seco, recogiendo el filtrado en recipiente igualmente seco.

En seguida se miden 100 cm^3 del filtrado (= 3 gr de substancia) empleando una pipeta que debe corresponder exactamente al matraz graduado, y se vierten en un vaso de 300 cm^3 de capacidad, que contiene ya 10 cm^3 de una solución de carbonato potásico de densidad 1,490 (66 gr de carbonato anhidro en 100 cm^3 de solución). Agítase un momento con la mano, caliéntase paulatinamente y por fin se hierve por 20-25 minutos, hasta que cesa la efervescencia y todo el carbonato de calcio se deposita en polvo (1). Una vez enfriado a la temperatura ambiente, se pasa el líquido con el precipitado a un matraz graduado, de 200 cm^3, lavando repetidamente el vaso con agua destilada, y después se completa el volumen. Agítase, fíltrase con filtro seco de dobleces, recogiendo el filtrado en recipiente seco. 100 cm^3 del líquido filtrado (= 1,5 gr de substancia) se vierten en una cápsula de porcelana de 400-500 cm^3 de capacidad, y se evaporan al baño maría hasta que la película cristalina que se forma en los bordes deja de desaparecer agitando suavemente. Prosíguese la evaporación por algunos minutos, moviendo la cápsula, hasta sequedad. El residuo se redisuelve con 5 cm^3 de agua hirviente y se agregan al líquido caliente 4 cm^3 de ácido acético glacial, dejando caer el ácido en el líquido desde el borde de la cápsula, gota a gota; después, con una varilla de vidrio se agita vivamente durante 5 minutos, sin descansar. Al cabo de otros 10 minutos, se agregan 100 cm^3 de alcohol de 95°, y se agita por otros 5 minutos para que el precipitado se vuelva granuloso y cristalino.

---

(1) Según Perciabosco (*Staz. agr. ital.*, 1914, vol. 47, pág. 805), para substancias ricas en tartratos es recomendable agregar el carbonato potásico en la solución clorhídrica hirviente. En este caso, la ebullición, una vez agregado el *carbonato*, se prolonga sólo 10 minutos.

Déjase posar, y a los 10 minutos se decanta el alcohol sobre filtro de celulosa, aspirando con la trompa. Lávase el precipitado por decantación con alcohol, tres o cuatro veces, luego se vierte el precipitado sobre el filtro, y se prosigue la loción hasta que el alcohol deje de presentar reacción ácida.

El filtro con el precipitado se repone en la cápsula con 200-300 cm³ de agua; hiérvese durante un minuto y se valora en caliente con potasa $\frac{N}{4}$, verificada con bitartrato purísimo, y empleando como indicador papel de tornasol neutro y sensible. El número de centímetros cúbicos de álcali empleado, multiplicado por 10 y dividido por 4, representa directamente el tanto por ciento de ácido tartárico.

El resultado obtenido ha de someterse a una corrección, por el volumen ocupado en las soluciones por las substancias insolubles. Si se han tomado 12 gr de substancia, se calcula la corrección con la fórmula:

$$y = 1 - 0{,}01\,x$$

siendo x el tanto por ciento de ácido tartárico hallado, e y la cantidad que hay que restar. Si se han tomado 6 gr de substancia, la corrección que hay que efectuar es la mitad de la resultante de esa fórmula.

***

Las *Heces de vino* pueden contener de 15 a 30 por 100 de bitartrato potásico; rara vez contienen menos del 15 (hasta el 10) o más del 30 (hasta el 40); lo más corriente es que contengan 24 por 100 de ácido tartárico al estado de bitartrato potásico, y 6 por 100 del mismo ácido al estado de tartrato cálcico. Los *Tártaros crudos* contienen 70-80 por 100 de crémor tártaro, y los *Tártaros brutos* aun pueden contener mucho más según el modo de preparación. Pueden contener también cantidades variables de tartrato de calcio, especialmente los productos procedentes de vinos enyesados. El *Tartrato de calcio bruto*, además de tartrato cálcico, contiene pequeñas cantidades de bitartrato potásico, de yeso, de cal, de carbonato de calcio, de materias orgánicas.

AGUA OXIGENADA

$H_2O_2 = 34$

Líquido incoloro, límpido, inodoro. Da viva efervescencia con permanganato potásico, desprendiendo oxígeno y decolorando el permanganato. Acidulada con un poco de ácido sulfúrico diluído, adicionada de algunas gotas de cromato potásico y agitada con éter, tiñe a este líquido de azul.

El agua oxigenada del comercio contiene casi siempre diversas mpurezas, especialmente ácidos sulfúrico, clorhídrico, nítrico, fos-

fórico, silícico, **fluorhídrico, hidrofluosilícico** (libres o combinados); aluminio, hierro, calcio, **bario**, magnesio, álcalis, amonio. También puede contener indicios de **arsénico**, y hasta ácido **oxálico agregado** fraudulentamente.

Por lo tanto, el análisis del **agua oxigenada comprenderá la** investigación de las citadas impurezas; y además, para establecer su valor, habrá que determinar el residuo fijo, la acidez y el **oxígeno** activo.

1. Ácidos sulfúrico, clorhídrico, nítrico, fosfórico. — Búscanse por los reactivos específicos usuales, o sea, respectivamente, con cloruro de bario, nitrato de plata, sulfato ferroso y ácido sulfúrico, **molibdato** amónico.

2. Sílice.—Evapórase determinada cantidad de agua y se busca la sílice en el residuo por los métodos corrientes.

3. Ácido hidrofluosilícico. — Concéntrase el agua a pequeño volumen, y luego se trata con cloruro potásico (precipitado blanco gelatinoso).

4. Ácido oxálico.—Satúrase el agua con un exceso de amoníaco, acidifícase luego con ácido acético y se ensaya con cloruro de calcio.

5. Metales-Tierras-Álcalis.—Rebúscanse con los reactivos de costumbre (amoníaco, sulfuro amónico, **oxalato** amónico, fosfato sódico, etc.) ya sobre el líquido directamente, ya sobre el residuo de la evaporación al baño maría. El hierro se puede ensayar con el sulfocianato amónico.

6. Residuo fijo. — 50 ó 100 cm^3 se evaporan al baño maría, en cápsula de peso conocido; el residuo se seca a 110° y se pesa.

7. Acidez.—10 cm^3 se valoran con solución alcalina decinormal (indicador fenolftaleína).

8. Determinación del oxígeno activo.—Entiéndese por oxígeno activo el volumen de oxígeno que desprende un volumen de agua oxigenada. 25 cm^3 del agua oxigenada en examen se diluyen hasta 250 cm^3; del líquido diluído se toman 10 cm^3 (= 1 cm^3 de substancia), se diluyen con 100 cm^3 de agua, se acidulan con 4 cm^3 de ácido sulfúrico y se valoran, en frío, con solución de permanganato potásico puro a 5,65 por litro; cada centímetro cúbico de este líquido corresponde a un volumen de oxígeno; empleando permanganato decinormal, 1 cm^3 corresponde a 0,5596 vol. de oxígeno. 1 vol. de O = 0,3 gr de H_2O_2.

***

El agua oxigenada comercial contiene generalmente de 3 a 3,6 por 100 de H_2O_2, es decir, puede dar de 10 a 12 volúmenes de O. También se prepara ahora en solución más concentrada, al 30, al 50 por 100 y aun más, es decir, a 100, 160 o más volúmenes de O. La destinada al blanqueo de materias textiles no debe contener más que vestigios de hierro.

alúmina, bario (1); tolérase en ella una acidez correspondiente a 1,5 gr de ácido sulfúrico por litro (3 cm³ de álcali $\frac{N}{10}$ por cm³ de agua oxigenada) (2).

El agua oxigenada pura para uso farmacéutico debe tener reacción neutra, o todo lo más quedar neutralizada por dos o tres gotas de hidrato bárico, no debe dejar por evaporación más de 0,5 por litro de residuo fijo, y no debe desprender menos de 12 volúmenes de oxígeno (Farm. ital.); según la Farmacopea española, no debe precipitar con cloruro de bario, ni con el ác. sulfúrico diluído, ni dejar residuo por evaporación.

ALCOHOL AMÍLICO (isoamílico)

$C_5H_{12}O = 88$

El *Alcohol amílico bruto* del comercio constituye el *Aceite de flema* o *de fusel*, el cual contiene cantidades variables de alcohol amílico (a veces sólo 30 por 100) mezclado con otros alcoholes superiores, alcohol etílico, furfurol y otras impurezas. Este aceite de flema es un líquido más o menos amarillo, de olor desagradable.

El *Alcohol amílico puro* del comercio es un líquido incoloro o amarillento, de olor especial algo irritante, de D = 0,814-0,816, punto de ebullición 129°-132°, muy poco soluble en el agua, fácilmente soluble en el alcohol, en el éter, en la bencina. Contiene casi siempre pequeñas cantidades de furfurol y otras impurezas. Sobre él se efectúan los siguientes ensayos:

1. **Densidad-Punto de ebullición.**—Determínanse por los métodos usuales.

2. **Residuo.**—50 cm³ evaporados al baño maría, no deben dejar residuo apreciable.

3. **Furfurol-Aldehidos.** — 5 cm³ mezclados cautamente y enfriando con un volumen igual de ácido sulfúrico puro, conc., no deben pardear ni enturbiarse (es tolerable una ligera coloración amarillenta o rojiza). Otro tanto debe ocurrir con solución concentrada de potasa cáustica.

4. **Alcohol.**—Se busca y si es preciso se determina como en el acetato de amilo (V. Acetato de amilo, n. 6).

ALCOHOL ETÍLICO

Véase Capítulo Espíritus y licores, en el tomo II.

ALCOHOL METILICO

$CH_4O = 32$

Hállanse diversas clases en el comercio: *Alcohol metílico purísimo*, líquido incoloro de densidad 0,796, con punto de ebullición

(1) Sisley: *Sur l'anal. de l'eau oxig. comm.* en la *Rev. des mat. colorantes*, 1901, pág. 209 y 1904, pág. 164.

(2) Sisley: l. c.

a 60°. *Alcohol metílico comercial* (alcohol metílico rectificado, blanco), líquido incoloro o ligeramente teñido de amarillento, con punto de ebullición comprendido entre 64 y 67°. *Alcohol metílico bruto* o *Metileno*, líquido amarillento o pardusco, de olor más o menos empireumático y sabor ardiente, que destila en su mayor parte entre 60 y 75°.

Ensayos distintivos. *a)* CARACTERES. — El alcohol metílico bruto se distingue del alcohol metílico rectificado (alcohol metílico comercial) porque en general presenta color amarillento o pardusco, mientras que el rectificado es incoloro o casi incoloro, tiene olor empireumático, sabor ardiente y contiene fuertes cantidades (15-25 por 100) de acetona (para la determinación cuantitativa de la acetona, véase más adelante).

b) ENSAYO CON ÁCIDO SULFÚRICO.—A 5 cm³ de alcohol metílico se agregan poco a poco y enfriando 5 cm³ de ácido sulfúrico concentrado: el alcohol metílico purísimo toma una coloración sólo ligeramente amarillenta, y en cambio el alcohol metílico comercial, bruto o rectificado, toma inmediatamente un color pardo.

c) ENSAYO CON PERMANGANATO. — Se tratan 5 cm³ de alcohol metílico con 1 cm³ de solución de permanganato al 1 por 1000. Si se trata de alcohol metílico purísimo persiste la coloración rosada debida al permanganato, mas si se trata de alcohol metílico comercial, bruto o rectificado, queda inmediatamente decolorado el permanganato.

A. Alcohol metílico puro

Se somete a los siguientes ensayos:

1. **Ensayo con ácido sulfúrico.**—(V. arriba).
2. **Ensayo con permanganato.**—(V. arriba).
3. **Substancias no volátiles.**—Evapóranse 50 cm³ de alcohol metílico al baño maría: no debe quedar residuo apreciable.
4. **Acidez o alcalinidad.**—Mézclanse 15-20 cm³ de alcohol metílico con un volumen igual de agua teñida con tornasol neutro. La mezcla debe conservar el color vinoso característico de la tintura de tornasol neutra.
5. **Solubilidad en agua.**—Mezclando 15-20 cm³ de alcohol metílico con agua, en cualquier proporción, se debe obtener una solución límpida.
6. **Solubilidad en la solución de sosa cáustica.** — Mezclando 15-20 cm³ de alcohol metílico con una solución concentrada de hidrato sódico, se ha de obtener una solución incolora (ausencia de aldehidos).
7. **Destilación.**—50 cm³ de alcohol metílico sometidos a destilación, deben pasar en el intervalo de medio grado. (Úsase de preferencia un matracito tubulado de cobre de 100 cm³ de capacidad).

8. Investigación de la acetona.—Trátase 1 cm³ de alcohol metílico con 10 cm³ de solución de hidrato sódico al 10 por 100, y se agregan 5 gotas de una solución aproximadamente decinormal de yodo en yoduro potásico. Ni aun después de algún tiempo se ha de formar enturbiamiento alguno debido al yodoformo (para la determinación cuantitativa, véase más adelante).

9. Determinación del alcohol metílico.—El contenido en alcohol metílico se deduce del peso específico, sirviéndose de la siguiente tabla de Klason y Norton, que da el tanto por ciento en peso y en volumen.

TABLA III.

Tabla de los pesos específicos del alcohol metílico

Peso específico a 15° C	Alcohol metílico % en peso	Alcohol metílico % en volumen	Peso específico a 15° C	Alcohol metílico % en peso	Alcohol metílico % en volumen	Peso específico a 15° C	Alcohol metílico % en peso	Alcohol metílico % en volumen
0,7964	100,00	100,00	0,8650	74,49	80,89	0,9350	41,79	49,01
0,7975	99,64	99,77	0,8675	73,49	80,02	0,9375	40,40	47,53
0,8000	98,75	99,18	0,8700	72,48	79,13	0,9400	39,00	45,94
0,8025	97,85	99,59	0,8725	71,44	78,23	0,9425	37,54	44,29
0,8050	96,96	98,01	0,8750	70,38	77,31	0,9450	36,03	42,66
0,8075	96,07	97,41	0,8775	69,31	76,39	0,9475	34,51	41,03
0,8100	95,18	96,80	0,8800	68,25	75,43	0,9500	32,95	39,35
0,8125	94,28	96,18	0,8825	67,18	74,43	0,9525	31,38	37,61
0,8150	93,39	95,55	0,8850	66,09	73,41	0,9550	29,79	35,81
0,8175	92,50	94,92	0,8875	64,98	72,39	0,9575	28,14	33,89
0,8200	91,60	94,28	0,8900	63,86	71,34	0,9600	26,44	31,82
0,8225	90,70	93,63	0,8925	62,76	70,28	0,9625	24,66	29,83
0,8250	89,80	92,98	0,8950	61,65	69,23	0,9650	22,89	27,83
0,8275	88,88	92,31	0,8975	60,52	68,17	0,9675	21,14	25,76
0,8300	87,97	91,64	0,9000	59,36	67,09	0,9700	19,38	23,67
0,8325	87,06	90,97	0,9025	58,20	65,97	0,9725	17,63	21,54
0,8350	86,16	90,29	0,9050	57,01	64,82	0,9750	15,85	19,40
0,8375	85,23	89,60	0,9075	55,82	63,65	0,9775	14,03	17,25
0,8400	84,29	88,88	0,9100	54,64	62,46	0,9800	12,27	15,12
0,8425	83,34	88,13	0,9125	53,49	61,27	0,9825	10,60	13,04
0,8450	82,39	87,40	0,9150	52,31	60,04	0,9850	8,94	11,03
0,8475	81,44	86,64	0,9175	51,10	58,80	0,9875	7,32	9,06
0,8500	80,47	85,88	0,9200	49,84	57,54	0,9900	5,72	7,13
0,8525	79,50	85,09	0,9225	48,54	56,20	0,9925	4,18	5,30
0,8550	78,51	84,27	0,9250	47,20	54,79	0,9950	3,01	3,84
0,8575	77,50	83,44	0,9275	45,84	53,36	0,9975	1,39	1,69
0,8600	76,50	82,61	0,9300	44,49	51,92	1,0000	0,00	0,00
0,8625	75,50	81,76	0,9325	43,15	50,48			

B. Alcohol metílico comercial, bruto o rectificado

Los ensayos a que de ordinario se somete son los siguientes:

1. **Acidez y alcalinidad.** — Ensáyase el alcohol metílico con papel de tornasol muy sensible, o bien, si el producto es incoloro, con tintura de tornasol neutra, o con anaranjado de metilo.

2. **Grados alcohométricos.**—Acomodándose al uso comercial, se determinan con el alcohómetro de Gay-Lussac, a la temperatura de 15°, o con el de Tralles a la temperatura de 15°,56. Aunque estos alcohómetros están graduados para el alcohol etílico, sus indicaciones son aceptables por ser la densidad de las mezclas de agua y alcohol metílico muy parecida a la de las mezclas de agua y alcohol etílico.

3. **Destilación.**—Se practica sobre 100 cm³, usando el matracito descrito para la destilación de las Bases pirídicas (V. Cap. Alquitrán y sus productos) y recogiendo en diversas probetas graduadas las porciones que destilan de 5 en 5 grados.

4. **Solubilidad en el agua.**—10 cm³ se mezclan, en una probeta de 100 cm³, con 10 cm³ de agua y se observa si se produce enturbiamiento; se agregan otros 30 cm³ de agua y se observa si se produce opalescencia; y por fin se agrega agua hasta completar 100 cm³ y se observa si se produce o no se produce opalescencia.

5. **Solubilidad en la solución de sosa cáustica.** — Esta solución tiene la densidad de 1,35 y contiene 32 por 100 de NaOH.

20 cm³ del alcohol en ensayo se vierten en una probeta graduada de 100 cm³, se agregan 40 cm³ de la solución sódica, se agita y se deja en reposo por una hora, observando después el volumen de la parte insoluble que se recoge en la superficie del líquido.

6. **Determinación de la acetona.** — Se lleva a cabo por el siguiente método, de Messinger:

Reactivos. Precisan los siguientes:

a) Una solución de hidrato sódico que contenga 80 gr de sosa cáustica purísima, exenta de nitritos, por litro (1).

b) Una solución de ácido sulfúrico al 10 por 100 aproximadamente, preparada pesando 100 gr de ácido sulfúrico puro y concentrando y añadiendo agua hasta formar 1 litro. 10 cm³ de esta solución deben no sólo neutralizar, sino acidificar 10 cm³ de la solución precedente.

c) Una solución aproximadamente $\frac{1}{5}$ normal de yodo, obtenida

(1) Tratando 10 cm³ de esta solución con 0,1-0,2 gr de yoduro potásico y acidificando con ácido clorhídrico, no debe ponerse yodo en libertad.

BIBLIOTECA PÚBLICA PROVINCIAL SOCORRO

disolviendo 25,5 gr de yodo en una solución de 50 gr de yoduro potásico en 200 cm³ de agua y completando el volumen de 1 litro.

d) Una solución aproximadamente decinormal de tiosulfato sódico preparada disolviendo 25 gr de tiosulfato puro en agua y completando el volumen de 1 litro.

e) Una solución reciente de engrudo de almidón como indicador.

VALORACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE TIOSULFATO. Prepárase una solución acuosa de 3,863 gr exactos de bicromato potásico purísimo por litro, tómanse 20 cm³ de esta solución, se agregan 10 cm³ de solución acuosa de yoduro potásico al 10 por 100 y 5 cm³ de ácido clorhídrico de D = 1,10, se agita, se agregan 100-150 cm³ de agua y se valora el yodo liberado mediante la solución de tiosulfato. Hacia el fin de la valoración se agrega un poco de engrudo de almidón y se deja de añadir tiosulfato cuando una gota de éste hace pasar el líquido del azul verdoso al verde claro. Puesto que 20 cm³ de la solución de bicromato ponen en libertad 0,2 gr de yodo del yoduro potásico, el número de centímetros cúbicos de tiosulfato empleados corresponde a 0,2 gr de yodo, y de aquí se puede deducir a cuánto yodo corresponde 1 cm³ de tiosulfato.

EJEMPLO.—Suponiendo que en un ensayo se han empleado 16,5 cm³ de tiosulfato, se tendrá que 16,5 cm³ de tiosulfato corresponden a 0,2 gr de yodo, y por lo tanto 1 cm³ de tiosulfato corresponderá a 0,01212 gramos de yodo.

VALORACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE YODO. Tómanse, mediante una bureta, 10 cm³ de la solución de yodo, se introducen en un matracito, y poco a poco se deja caer de una bureta la solución valorada de tiosulfato hasta que el líquido adquiera una coloración amarillo clara. Agrégase entonces engrudo de almidón y se prosigue agregando con precaución la solución de tiosulfato hasta decoloración. Multiplicando el número de centímetros cúbicos de tiosulfato empleados por su valor con respecto al yodo, se obtiene la cantidad de yodo contenida en los 10 cm³ de solución tomados; y dividiendo por 10 resulta la cantidad de yodo contenida en cada centímetro cúbico de solución.

MODO DE OPERAR. Tómanse 25 cm³ del alcohol en examen (1), déjanse escurrir en un matraz tarado de 1 litro, que contenga unos 500 cm³ de agua y se completa el volumen. Agítase y tómanse 10 cm³ de la solución (correspondientes a 0,25 cm³ del alcohol metílico) que se dejan caer en un frasco de tapón esmerilado de 300-400 cm³, en el que se habrán introducido anteriormente 10 cm³ de la solución de

(1) Si se trata de alcohol metílico rectificado, se toman 50 a 100 cm³, según la cantidad presumida de acetona, y se tiene después debidamente en cuenta en los cálculos.

sosa cáustica (solución *a*) y agitando, se agregan mediante una bureta 40 cm³ de la solución *c*. Abandónase por una hora el frasco cerrado, agitando de vez en cuando; después se agregan 10 cm³ de la solución *b* y se valora con la solución de tiosulfato *d* el yodo no combinado. Conociendo ahora la cantidad de yodo contenida en los 40 cm³ de la solución *c* empleada, y restando de ella la cantidad de yodo no combinado, se tendrá el que ha entrado en reacción (1). Introduciendo este último valor, que llamaremos *a*, expresado en gramos, en la fórmula siguiente, se tendrá el tanto por ciento de acetona:

$$\text{Acetona} = \frac{58{,}05 \times a}{761{,}52} \times 400.$$

Esta fórmula da el peso de acetona contenida en 100 cm³ del alcohol metílico ensayado; para obtener el volumen se divide el peso por 0,7966, valor de la densidad de la acetona a 15°.

7. **Absorcion del bromo.** — Por esta determinación se viene en conocimiento de la cantidad de algunas impurezas y principalmente del alcohol alílico. Para practicarla precisan los siguientes reactivos:

a) Solución de bromato y bromuro potásico, que se prepara así: Pulverízase bromato potásico purísimo y se seca en una cápsula de porcelana, por dos horas, en estufa a 100°. En otra cápsula se seca durante igual tiempo bromuro potásico puro. De las sales así secadas se pesan 2,447 gr de bromato y 8,719 gr de bromuro; disuélvense separadamente en el agua, mézclanse los dos líquidos y se completa el volumen de 1 litro.

b) Solución de ácido sulfúrico, obtenida mezclando poco a poco 1 volumen de ácido concentrado con 3 volúmenes de agua, y dejando después enfriar.

El ensayo se lleva a cabo así: Viértense en un matraz 100 cm³ de la solución *a* y 20 cm³ de la solución *b*, y en la mezcla se deja caer lentamente de una bureta el alcohol metílico en ensayo, hasta que la solución queda decolorada.

La operación se ha de efectuar a la luz del día: no con luz artificial. La absorción del bromo se expresa indicando el número de centímetros cúbicos de alcohol metílico empleados.

8. **Éteres.**—10 cm³ del alcohol metílico se diluyen con 40 cm³ de agua y algunas gotas de solución de fenolftaleína y se agrega poco a poco una solución $\frac{N}{10}$ de hidrato potásico hasta que el líquido queda ligeramente teñido de rojo. Agréganse después 20 cm³ de solución

(1) Para cada molécula de acetona (58,05) se necesitan seis átomos de yodo (761,52).

normal de potasa cáustica, hiérvese, en baño maría, con refrigerante de reflujo, por $\frac{1}{4}$ de hora, y una vez enfriado se valora mediante solución normal de ácido sulfúrico el exceso de álcali. Multiplicando por 0,74 el número de cm^3 de potasa cáustica absorbidos por la saponificación, se obtiene la cantidad de éteres, calculados como acetato de metilo, contenidos en 100 cm^3 de alcohol metílico.

***

El *alcohol metílico purísimo* es un líquido incoloro, de olor agradable, que recuerda el del alcohol etílico; tiene reacción neutra, marca por lo menos 99° en el alcohómetro y no contiene más de 0,1 por 100 de acetona. Debe destilar en el intervalo de $\frac{1}{2}$ grado; por el ensayo con ácido sulfúrico, debe dar un líquido sólo ligeramente teñido de amarillo, y no ha de decolorar inmediatamente el permanganato. Ha de ser miscible con el agua en todas proporciones sin dar opalescencia, y debe mezclarse con sosa cáustica concentrada sin colorarse en lo más mínimo.

El *alcohol metílico comercial* (alcohol metílico rectificado, blanco) es incoloro, o sólo ligerísimamente amarillento, de olor picante muy especial, pero no empireumático, marca 95-99° en el alcohómetro, hierve entre 64° y 67° y contiene en general de 1 a 3 por 100 de acetona (algunas clases usadas como disolventes pueden contener mucha más: hasta 15 y 20 por 100).

El *alcohol metílico bruto* o *metileno* es un líquido de color amarillento, con olor empireumático y sabor ardiente; marca 90-91° en el alcohómetro, no es completamente soluble en la solución de sosa cáustica (se separa 15-20 por 100), contiene 15-25 por 100 de acetona y destila hasta 90 por 100 entre los 60° y los 75°. Las diversas impurezas que contiene están principalmente constituídas por acetona, acetato de metilo, alcohol alílico, bases amoniacales y pirídicas, productos empireumáticos, etc.

El alcohol metílico bruto, empleado para la desnaturalización del alcohol, debe cumplir, en los diversos Estados, con determinadas condiciones referentes al color, peso específico, punto de ebullición, solubilidad en el agua y en la sosa cáustica, contenido de acetona, absorción de bromo y otros caracteres menos importantes.

ALUMINATO DE SODIO

$Al_2Na_2O_4 = 164{,}2$.

Hállase en el comercio en masas blancas, cristalinas, o en forma de pasta húmeda, o en solución. Es soluble en el agua, pero la solución expuesta al aire se enturbia.

Sus impurezas más comunes son: substancias insolubles, sílice, hierro (V. n. 1-3). El valor depende del contenido en alúmina y óxido de sodio (V. n. 4).

1. **Substancias insolubles.**—10-20 gr de substancia se disuelven

en agua caliente; fíltrase por filtro tarado (1), lávase la porción insoluble, primero con agua caliente, después con ácido clorhídrico diluído, y por fin con más agua; se deseca y se pesa.

2. **Sílice.**—5-10 gr de substancia se disuelven en ácido clorhídrico; se evapora el líquido a sequedad, se calienta el residuo a 110-120°, se humedece con ácido clorhídrico, se filtra, se lava, se calcina y se pesa.

3. **Hierro.**—Rebúscase y determínase como en el sulfato de aluminio (Véase).

4. **Determinación de la alúmina y del óxido de sodio.** — Como método aproximado, suficiente para ensayos técnicos, puede aplicarse el siguiente, de Lunge:

20 gr del aluminato se disuelven en agua y se completa el volumen de 1 litro; 10 cm^3 de la solución obtenida (= 0,2 gr de substancia) se calientan hasta ebullición y se valoran con ácido clorhídrico $\frac{1}{5}$ N, en presencia de fenolftaleína, hasta decoloración (con lo cual se satura únicamente el álcali del aluminato). Déjase enfriar el líquido a una temperatura de 30°-37°, se agrega una gota (no más) del metilnaranja y se revalora con el mismo ácido hasta iniciación de la coloración roja (con lo cual se satura el hidrato de aluminio liberado en la reacción precedente). Del número de centímetros cúbicos de ácido empleados en la primera valoración, con la fenolftaleína, se deduce el óxido de sodio (1 cm^3 de $HCl\,\frac{1}{5}\,N = 0{,}00621$ gr de Na_2O); del número de centímetros cúbicos empleados en la segunda valoración, con anaranjado de metilo, se deduce la alúmina (1 cm^3 de $HCl\,\frac{1}{5}\,N = 0{,}003407$ gr de Al_2O_3). Habiéndose empleado exactamente 0,2 gr de substancia, los centímetros cúbicos gastados en la primera valoración, multiplicados por 3,105, dan el Na_2O % de substancia; los centímetros cúbicos consumidos en la segunda valoración, multiplicados por 1,703, dan el Al_2O_3 %.

Para determinaciones más exactas conviene agregar fenolftaleína a la solución del aluminato, hacer pasar luego una corriente de gas carbónico hasta desaparición del color rojo; recoger el hidrato de aluminio precipitado, lavarlo, secarlo, calcinarlo y pesarlo como Al_2O_3.

En el líquido filtrado se determina el Na_2O valorando con ácido clorhídrico $\frac{N}{5}$ en presencia de anaranjado de metilo

---

(1) Tratándose de un líquido alcalino, conviene emplear un filtro de papel endurecido, u otra clase semejante de buen papel de filtro.

AMONÍACO

$NH_3 = 17{,}03$ (17)

En el comercio se halla generalmente la solución acuosa de amoníaco (*amoníaco líquido*) de D = 0,910, y con 25 por 100 en peso de NH_3. La solución pura es incolora, con neto olor de amoníaco, y la solución destinada a usos técnicos, puede ser algo amarillenta y presentar un olor empireumático más o menos marcado.

Encuéntrase además el *amoníaco liquidado,* resultante de la compresión del gas amoníaco en cilindros de acero, y con 97-99 por 100 de NH_3, además de agua, vestigios de sales amoniacales y aceites lubrificantes procedentes de las máquinas compresoras.

Las impurezas más comunes en el amoníaco líquido (solución) consisten en cloruros, sulfatos, carbonatos, cobre, plomo, hierro, zinc, cal, bases pirídicas y productos alquitranosos, que se investigan del modo que vamos a indicar. La riqueza en NH_3 se determina como se explica en el n. 5.

1. **Cloruros-Sulfatos.**—10-20 cm^3, sobresaturados con ácido nítrico, no deben enturbiarse con nitrato de plata (cloruros) ni con cloruro de bario, ni aun al cabo de 12 horas (sulfatos).

2. **Carbonatos.**—10 cm^3 adicionados de 30 cm^3 de agua de cal, no deben enturbiarse.

3. **Metales.**—10 cm^3 diluídos con 40 cm^3 de agua no deben teñirse ni enturbiarse con hidrógeno sulfurado (cobre, plomo, hierro, zinc) ni con oxalato amónico (calcio).

20 cm^3 evaporados al baño maría no deben dejar residuo apreciable.

4. **Bases pirídicas-Productos alquitranosos.**—Descúbrense por el olor, especialmente una vez neutralizado exactamente el amoníaco con ácido sulfúrico diluído.

10 cm^3, sobresaturados con 20 cm^3 de ácido sulfúrico puro (que no decolore el permanganato) diluído 1 : 3, han de tomar color persistente con una gota de permanganato potásico decinormal.

2 cm^3 adicionados a 4 cm^3 de ácido nítrico, deben dar un líquido incoloro que por evaporación al baño maría deje un residuo blanco.

5. **Determinación cuantitativa.**—La cantidad de NH_3 en el amoníaco líquido ordinario se puede deducir del peso específico por medio de las tablas que se hallan en las obras y agendas de Química (1), o por valoración mediante un ácido normal, empleando como indicador el anaranjado de metilo (1 cm^3 de ácido normal = = 0,017 gr de NH_3).

---

(1) GABBA: *Manual del químico y del industrial.* MOLINARI: *Química general y aplicada a la Industria,* tomo I.

ANILINA

$C_6 H_5 . NH_2 = 93$

En el comercio se encuentran diversas variedades de anilina, a saber: *Anilina pura* (*Anilina para azul*), líquido incoloro o amarillento, pero que al aire y a la luz pardea fácilmente, con olor aromático. *Aceites de anilina* (*Anilina bruta*), mezclas de anilina con orto- y paratoluidina, en forma de líquidos rojoparduscos, de olor desagradable, y que se distinguen en *Aceite de anilina para rojo,* que contiene aproximadamente partes iguales de anilina, ortotoluidina y paratoluidina, y *Aceite de anilina para safranina* o *Fuchsin-échappés,* que contiene aproximadamente 40 por 100 de anilina y 60 por 100 de ortotoluidina. *Toluidina líquida,* que es una mezcla de orto y paratoluidina con un poco de anilina.

1. Anilina

Para la anilina, además de la determinación del peso específico y del punto de ebullición por los métodos corrientes, se verifican los siguientes ensayos:

1. **Substancias no básicas.**—10 cm^3 con 50 cm^3 de agua y 40 cm^3 de ácido clorhídrico, deben dar una solución enteramente límpida. La disolución incompleta indica la presencia de hidrocarburos y nitrobenzol.

2. **Humedad.**—100 cm^3 se someten a destilación; los primeros 10 cm^3 que pasan se recogen en una probeta graduada de 15 cm^3, se agitan con 1 cm^3 de solución saturada de cloruro de sodio y se anota la diminución de volumen que experimentan.

3. **Azufre.**—100 cm^3 se hierven por algún tiempo, con reflujo, (con lo que el azufre pasa a formar hidrógeno sulfurado), luego se hace pasar una corriente de ácido carbónico, primero a través de la anilina así hervida, y después a través de una solución de nitrato de plata; si en esta última aparece un precipitado negro, la anilina contenía azufre. Para que el ensayo se pueda convertir en cuantitativo, se empleará una solución argéntica valorada, y se determinará nuevamente su título una vez filtrado el sulfuro.

4. **Determinación de la anilina.**—Los anteriores ensayos bastan para reconocer si el producto es puro. Si no lo es, se determina la anilina según el método descrito más adelante para los aceites de anilina.

La anilina purísima tiene una D = 1,0267 a 15° y hierve a 184°. La comercialmente pura debe tener una D = 1,0265-1,0267 y destilar el 87-98 por 100 entre 1° y 1 1/2 C; no debe contener vestigios de humedad ni de impurezas.

2. Aceites de anilina

Para los aceites de anilina, además de las determinaciones indicadas en el caso precedente, se lleva a cabo la determinación de las diversas bases presentes, a saber: anilina, o-toluidina, p-toluidina, determinación que se puede practicar según el método de Reinhardt (1), que se funda en el hecho de que con una mezcla de bromato y bromuro potásico, la anilina en solución ácida se transforma en tribromoanilina, mientras la o- y la p-toluidina se transforman en dibromocompuestos; y que, con el ácido oxálico, también en solución ácida, precipitan la p-toluidina y la anilina, mientras la o-toluidina queda en disolución. El procedimiento a seguir es el siguiente:

a) DETERMINACIÓN DE LA ANILINA Y DE LA O- Y P-TOLUIDINA CONJUNTAMENTE. La mezcla bromurante se prepara con 490 gr de bromo, 336 gr de hidrato potásico (KOH) y 1 litro de agua; hiérvese moderadamente por 2-3 horas, dilúyese hasta 9 litros (la solución debe estar exenta de hipobromito) (2). A 1,5-2 gr de anilina purísima se agregan 100 cm^3 de ácido bromhídrico de D = 1,45-1,48 (o bien la cantidad correspondiente de KBr y HCl), se diluye con 1 litro de agua, y luego se agrega, por medio de una bureta, la mencionada solución bromurante hasta que una gota del líquido tiñe de azul un papel de almidón yodurado. Dividiendo después la cantidad de anilina tomada por el número de centímetros cúbicos de la solución bromurante consumidos, se obtiene el título en anilina (t), es decir, la cantidad de anilina correspondiente a cada centímetro cúbico de líquido bromurante (3). Determinado así el título en anilina de la solución bromurante, se toman 1,5-2 gr del aceite en examen y se valoran del modo descrito. El contenido en anilina (x) se evalúa mediante las siguientes fórmulas:

$$x = 2{,}3777\ v\,t - 1{,}3777\ a$$

y por consiguiente, el tanto por ciento (p) de anilina será

$$p = \frac{x \times 100}{a},$$

en las cuales a = cantidad de substancia de que se ha partido,
x = anilina contenida en a,
v = número de centímetros cúbicos de solución bromurante consumidos en el ensayo,
t = título en anilina de la solución bromurante.

(1) *Chem. Zeit.*, 1893, pág. 413.

(2) Puede emplearse también una solución de bromato potásico recristalizado aproximadamente $\frac{N}{7}$.

(3) Este título se mantiene suficientemente constante.

El tanto por ciento de toluidinas en el aceite examinado será $100 - p$.

b) DETERMINACIÓN DE LA P-TOLUIDINA EN LAS MEZCLAS CON ANILINA O CON O-TOLUIDINA, O CON AMBAS BASES. 100 gr de aceite se disuelven con 106 gr de ácido clorhídrico al 31 por 100 (D = 1,163) y la solución se vierte en otra hirviente de ácido oxálico puro al 10 por 100 (1); el líquido debe mantenerse límpido. Déjase luego enfriar agitando a menudo, y al cabo de 48 horas de reposo se filtra para separar los oxalatos, los cuales se lavan 3 veces con 25 cm^3 de agua cada vez, y luego se tratan con una solución hirviente de potasa (100 cm^3 de potasa a 45° Bé y 200 cm^3 de agua). Con esto se descomponen los oxalatos, y después de enfriar se separan las bases (anilina, p-toluidina) y se pesan. Así se obtiene la cantidad de anilina y p-toluidina contenida en 100 gr de aceite y por diferencia se obtendrá la o-toluidina. Determinando luego como en *a* la anilina en la mezcla de bases separadas de los oxalatos, secadas con potasa, se podrá conocer también el contenido en anilina, y por tanto en p-toluidina, del aceite en examen.

El aceite de anilina para rojo, tiene una densidad de 1,006 a 1,009 a 15° C; destila casi enteramente entre 182° y 198°, y es casi enteramente soluble en el ácido clorhídrico diluído. El aceite de anilina para safranina tiene una D = 1,032-1,034 y contiene a menudo en proporción bastante elevada productos no básicos y de aquí que dé con el ácido clorhídrico diluído una solución muy turbia. Contiene de ordinario 4-6 por 100 y a veces hasta 12 por 100 de p-toluidina.

3. Toluidina líquida

Las determinaciones que se han de efectuar sobre las toluidinas comerciales son las mismas que sobre los aceites de anilina. Según Lunge (2) la densidad puede servir para deducir la cantidad de o- y de p-toluidina, de no existir anilina u otras substancias.

También se hallan en el comercio la o- y la p-toluidina bastante puras. La primera es líquida, tiene la D = 1,0037 a 15° y hierve a 198°; la segunda es sólida, tiene la D = 1,046, funde a 45° y hierve también a 198°.

AZUFRE

S = 32,07 (32)

El azufre nativo o *Mineral de azufre*, constituído por azufre mezclado con cantidades variables de ganga (caliza, yeso, arcilla,

(1) La cantidad de ácido oxálico ha de ser mayor que la necesaria para precipitar toda la p-toluidina presente, lo cual se puede establecer con un ensayo preliminar. Para los aceites pobres de anilina conviene emplear unos 10 gr de ácido oxálico en más del necesario, y para los ricos unos 20 gr más. En general se puede emplear 50 gr de ácido oxálico en 500 cm^3 de agua para 100 gr de aceite.

(2) *Chem. Ind.*, 1885, tomo VIII, pág. 74.

substancias bituminosas) es la materia prima de que se extrae la mayor parte del azufre del comercio. De éste se distinguen diversas variedades: *Azufre bruto* de 1.ª, 2.ª y 3.ª clase, en panes de color amarillo de limón, más o menos brillante, pálido u opaco; *Azufre refinado*, en panes, en barras (canutillos) o en polvo (*Azufre triturado* o *molido* y *ventilado*), de color amarillo de limón, limpio y brillante; *Azufre sublimado* o *Flor de azufre*, en polvo amarillento, fino y ligero. Existe además el *Magisterio de azufre* o *Azufre precipitado* (que se obtiene tratando con ácido clorhídrico una solución de sulfuro de calcio), para usos farmacéuticos, en polvo finísimo, ligero, amorfo, de color blanco amarillento sucio; y por fin el *Azufre cúprico*, para usos agrícolas, mezcla de azufre ventilado con 0,5 a 5 por 100 (ordinariamente 3 a 5) de sulfato de cobre (1).

Además hay que tener presente que se pueden considerar también como minerales de azufre para determinados usos (fabricación del ácido sulfúrico) las *Piritas* de hierro, por lo que también de ellas se tratará en este artículo.

Los ensayos y determinaciones que en cada uno de los casos se han de efectuar, son los siguientes:

1. Mineral de azufre

En los minerales de azufre hay que determinar esencialmente el contenido en azufre. La muestra se ha de tomar de manera que represente lo mejor posible la masa del mineral y en cantidad por lo menos de 5 Kg. Luego se pulverizará finamente y se mezclará bien.

Determinación de la humedad y del contenido en azufre.— 5-10 gr de la mezcla se calientan a 100° hasta peso constante, en una cápsula de porcelana: la pérdida de peso representa la humedad. Colócanse después en un cartucho común (dedal) de papel de filtro y se agotan con sulfuro de carbono puro (debe ensayarse que no deje residuo por evaporación) en un aparato Soxhlet. La solución se evapora (con precaución, por la inflamabilidad del sulfuro de carbono), se deseca el residuo a 70-80° y se pesa.

Así se obtiene el azufre contenido en la cantidad de muestra sometida al ensayo, con tal que el material no contenga substancias bituminosas, a lo menos en cantidad apreciable.

Si el mineral contiene substancias bituminosas, las cuales son solubles en sulfuro de carbono y se descubren fácilmente porque al

---

(1) En estos últimos años han estado algo en boga, contribuyendo a atenuar el encarecimiento del azufre destinado a usos agrícolas, los *Azufres negros* provenientes de los productos de depuración del gas del alumbrado.

evaporar la solución sulfocarbónica se observa la formación de un depósito pardo o negruzco en las paredes o en el fondo del recipiente (V. Azufre bruto, n. 1), hay que determinar el azufre en el extracto del sulfuro de carbono, operación que se puede llevar a cabo por uno de los siguientes métodos (1):

a) Método Fresenius-Beck. Para la aplicación de este método, hay que agotar con sulfuro de carbono una cantidad de mineral que dé por lo menos 10 gr de extracto (azufre y betún).

8-10 gr de extracto se pesan en un crisol de porcelana barnizado interna y externamente, y este crisol con la substancia se pone dentro de otro crisol un poco mayor, de modo que las paredes del primero casi se adhieran a las del segundo, que estará sumergido hasta el borde en un baño de arena. Calientase a 200-220°, regulando la temperatura con un termómetro hundido en la arena, por 7-8 horas; después se deja enfriar y se pesa. En seguida se calienta durante otra hora y se vuelve a pesar; si se observa en esta segunda pesada una pérdida de peso sensible, se repite el caldeo a 200° hasta peso constante.

La pérdida de peso a 200° da el azufre contenido en el extracto pesado. Después se calcina el residuo que quedó en el crisol, hasta desaparición completa de toda substancia carbonosa: la nueva pérdida de peso corresponde al betún. Las cantidades de azufre y betún así halladas se refieren luego a 100 partes del mineral ensayado.

b) Método Manzella-Levi. Para aplicar este método se necesita un matraz cónico de unos 100 cm^3, a cuya boca se aplica, con enchufe esmerilado, un tubo de 40 cm de longitud y de 6 mm de diámetro interior, que funciona como refrigerante; todo construído con buen vidrio de Jena (2).

En el matraz se pesan 0,2 gr del extracto del sulfuro de carbono; se adapta el tubo refrigerante; se sumerge el matracito en el agua fría, y manteniéndolo inclinado se introducen por el extremo abierto del tubo 10 cm^3 de ácido nítrico fumante (D = 1,52) y luego 5 gotas de bromo; se agita hasta que la mayor parte del azufre y del bromo esté disuelta; se agregan otros 5 cm^3 de ácido nítrico fumante, se agita aún durante algún tiempo; se quita el aparato del agua fría y se calienta moderadamente en baño maría (sin que el agua del baño hierva) durante cosa de media hora. Después se pasa nuevamente el matracito al agua fría y se introducen por el tubo 50 cm^3 de agua fría, gota a gota, para evitar todo violento desprendimiento de vapores rojos. Por fin, se pasa la solución a una cápsula de porcelana, lavando cuidadosamente el matracito y el tubo con más agua; se evapora hasta pequeño volumen; se agre-

(1) Levi M. G.: *Ann. di chim. applic.*, 1915. I, pág. 9.
(2) Construye este aparato la casa A. C. Zambelli de Turín.

gan algunas gotas de ácido clorhídrico concentrado; se evapora de nuevo; se agrega agua y se pasa a un vaso, adicionando más agua hasta formar un volumen de 400-500 cm^3. A la solución así obtenida se agrega otro centímetro cúbico de ácido clorhídrico concentrado, se hierve y se agrega gota a gota y agitando una solución de cloruro de bario al 5 por 100 en ligero exceso. Se recoge el precipitado en doble filtro, se lava, se seca, se calcina y se pesa el sulfato de bario así obtenido, con las precauciones ordinarias (1). $BaSO_4 \times 0{,}13734 = S$.

El azufre así hallado en el extracto sulfocarbónico se refiere luego a 100 partes del mineral.

2. Azufre bruto

En los azufres brutos se investiga el betún y se determina la humedad y el contenido en azufre.

Para formar una muestra media conviene romper en 6 a 8 partes cierto número de panes o trozos, y de cada parte cortar una raja, de arriba abajo, de modo que las proporciones de azufre, betún y substancias extrañas en general queden conservadas en cada raja. Esto es de capital importancia para los panes que contienen el llamado aceite o metal (vetas o estratos pardos) o están sofisticados con substancias térreas. Así, se toman 5-10 Kg, que se pulverizan y tamizan por tamiz de seda, volviendo a pulverizar y a tamizar las porciones menos finas, hasta haber pulverizado finamente toda la muestra, la cual, por último, se entremezclará bien para homogeneizarla (2).

1. Investigación del betún.—Se calienta una pequeña porción de la muestra en un tubo y se observa si queda residuo carbonoso. O bien se disuelve en sulfuro de carbono, se filtra y se deja evaporar espontáneamente el líquido en un pequeño cristalizador: en presencia de betún se forma, durante la evaporación del disolvente, un borde pardusco o pardo obscuro en las paredes del cristalizador, y cuando todo el disolvente ha desaparecido, quedan cristales de azufre con cofias pardas de betún sobre las puntas salientes (2).

---

(1) Para eliminar posibles errores debidos a impurezas de los reactivos y tener en cuenta las cenizas de los filtros, conviene practicar una determinación preliminar con el ácido nítrico, el bromo y los filtros que se usarán en la determinación del azufre por este método, del siguiente modo: 25 cm^3 del ácido nítrico de D = 1,52 y 5 gotas de bromo, diluídos con un poco de agua, se evaporan al baño maría hasta casi sequedad; expúlsase todo el ácido nítrico, evaporando otras dos veces, con adición de un poco de ácido clorhídrico concentrado; humedécese con un poco de agua, se agrega un poco de cloruro de bario, se vuelve a evaporar hasta casi sequedad, se filtra por doble filtro, se lava con agua caliente, se seca, se incinera y se pesa. El peso del residuo de esta incineración se resta después del peso del sulfato de bario obtenido en la determinación del azufre.

(2) A. Peratoner: *Studio sugli zolfi greggi* (Palermo, 1909).

2. **Determinación de la humedad.**—5 gr de la muestra, en una capsulita de porcelana tarada, se calientan a 100° (en estufa de agua) por 1-2 horas. La pérdida de peso representa la humedad (1).

3. **Determinación del azufre.**—El residuo seco de la operación anterior se calienta con precaución hasta volatilización completa del azufre; después se pesa el residuo. Por diferencia se tiene el contenido en azufre.

Si la muestra contenía betún, hay que determinar el azufre por los métodos expuestos anteriormente para el mineral de azufre.

Estos métodos se pueden practicar sobre la muestra directamente si se trata de azufres de buena calidad que dejan sólo indicios de residuo por calcinación; pero se deben verificar sobre el extracto del sulfuro de carbono cuando se trata de azufres de clase inferior, que dejan residuo mineral apreciable.

3. Azufre refinado (en panes y en polvo)

En el azufre refinado en panes o en polvo (molido, ventilado) se determina el residuo por calcinación para comprobar la pureza. En el molido o ventilado para usos agrícolas es necesario determinar además el grado de finura.

Determinación del grado de finura (2).—Se lleva a cabo sirviéndose del llamado *Sulfurímetro* o *Sulfinímetro de Chancel,* instrumento que consiste en un tubo de vidrio cerrado con tapón esmerilado, de 230 mm de longitud y graduado de 0 a 100° en un espacio exactamente correspondiente a 25 cm^3 a la temperatura de 17°,5. La longitud del tubo hasta la señal 100 es de 175 mm; la longitud comprendida entre la señal 10 y la señal 100 es de 154 mm; el diámetro interior es de 12,68 mm.

En este tubo se introducen 5 gr del azufre en examen, pasado por un tamiz de mallas de 1 mm^2, y la mitad aproximadamente del éter necesario para la determinación, el cual debe estar absolutamente anhidro y privado de alcohol, de D = 0,719 a 15°. Con ligeras sacudidas se expulsa completamente el aire; luego se añade el restante éter hasta cosa de 1 cm^3 por encima de la señal 100 del tubo. Colócase el aparato en un baño de agua mantenido exactamente a 17°,5; al cabo de algún tiempo se agita fuertemente por 30 segundos, se vuelve a pasar al baño y se toma nota de la división de la escala a que llega el estrato de azufre en suspensión en el líquido etéreo. esta división representa el *grado de finura* del azufre en examen.

---

(1) Los *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*, prescriben calentar a 70°-80° por una hora.

(2) *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

Si se opera a temperatura diferente de la normal de 17°,5 se aplica una corrección teniendo en cuenta que por el aumento de 2° de temperatura se eleva aprox. en 1° el grado de finura.

El resultado de la primera agitación es demasiado elevado: por esto se repite la determinación diversas veces. Los resultados, después de la segunda y de la tercera agitación, presentan en general una discrepancia máxima de 2°. Como grado de finura definitivo se toma el promedio de dos determinaciones concordantes.

Para mayor seguridad, conviene practicar el ensayo por duplicado.

4. Azufre sublimado (*Flor de azufre*)

Esta clase de azufre refinado está en polvo amarillo, que al microscopio aparece constituído preponderantemente por glóbulos reunidos, mezclados con cristales rómbicos (en cambio el azufre molido está constituído sólo por cristales y sus fragmentos). No es totalmente soluble en sulfuro de carbono (a diferencia del azufre molido): la porción insoluble de este disolvente es, por lo menos, de 12 por 100 y puede elevarse a 30 por 100 en la flor de azufre recién preparada. Humedecido con agua, comunica a este líquido reacción ácida, por contener vestigios de ácido sulfúrico.

En el azufre sublimado se determina el residuo a la calcinación y el grado de finura (V. Azufre refinado) si está destinado a usos agrícolas; y se investiga el arsénico si es para usos farmacéuticos.

Investigación del arsénico. — Digiérense 2 gr por 24 horas con 5 cm^3 de amoníaco al 10 por 100; se filtra, se acidula con ácido clorhídrico y se satura con gas sulfhídrico: en presencia de arsénico el líquido amarillea.

5. Magisterio de azufre (*Azufre precipitado*)

Hállase en polvo impalpable, de color amarillo pálido, casi inodoro e insípido.

Debe someterse a los siguientes ensayos: residuo por calcinación, que no debe ser apreciable; tratamiento con ácido clorhídrico diluído, que no debe dar efervescencia, y el líquido filtrado no debe enturbiarse cuando se sobresature con solución de carbonato sódico (carbonatos alcalinoterreos); digestión con agua, que no debe adquirir reacción ácida; investigación del arsénico (V. Azufre sublimado).

6. Azufre cúprico

En este producto se determina el sulfato de cobre, agitando repetidamente 10 gr de la muestra con 200-250 cm^3 de agua caliente acidulada, filtrando después, lavando con agua hirviente y determinando el cobre en el filtrado con uno de los métodos indicados en Sulfato de cobre.

7. Piritas.

La verdadera pirita, o *Pirita marcial*, es un sulfuro de hierro natural, que en estado de pureza contiene 53,33 por 100 de azufre y 46,67 por 100 de hierro; pero de ordinario está mezclada en proporciones variables con ganga y con otros minerales, especialmente de cobre, arsénico, cobalto, níquel, y hasta alguna vez de plata y oro.

La *Calcopirita*, o *Pirita de cobre*, es un sulfuro doble de cobre y hierro, que en estado de pureza contiene 34,89 por 100 de cobre, 30,54 de hierro y 34,57 de azufre, y va siempre acompañada de pirita de hierro y de otros minerales.

El valor de las piritas depende esencialmente de su contenido en azufre y en cobre; su análisis comprende pues principalmente las determinaciones de estos dos elementos, descritas en los n. 2 y 3. Otras determinaciones que se suelen practicar son las de la humedad, del arsénico y a veces del plomo, las cuales se describen en los n. 1, 4 y 5.

1. **Humedad**.—10 gr de pirita bastamente pulverizada se mantienen en una estufa a 105° hasta peso constante (de ordinario bastan 4 a 5 horas).

2. **Azufre** (Método Lunge). — 0,5 gr de pirita pulverizada finamente en mortero de ágata y pasada por tamiz de seda se tratan con 10 cm^3 de una mezcla de 3 volúmenes de ácido nítrico (D = 1,4) y 1 volumen de ácido clorhídrico concentrado (exento de ácido sulfúrico), en un matraz cónico cerrado con un embudito; caliéntase en baño maría hasta que dejan de percibirse partículas pardas por atacar (si queda azufre sin atacar se agrega algún cristal de clorato potásico). Pásase luego a una cápsula de porcelana, lavando bien el matraz y el embudo; se evapora a sequedad; se agregan 5 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado y se vuelve a evaporar a sequedad; humedécese con 1 cm^3 de ácido clorhídrico, se agregan 100 cm^3 de agua hirviente; se filtra por un pequeño filtro y se lava bien (1).

---

(1) El residuo insoluble se puede desecar, calcinar y pesar; así se obtienen la silice, los silicatos, los sulfatos de bario y de plomo, que pueden hallarse en las piritas en pequeña cantidad; si el residuo insoluble es pequeñísimo, puede omitirse la filtración.

El líquido filtrado se neutraliza con amoníaco de D = 0,91, se agregan otros 5 cm³ del mismo amoníaco y se calienta por 15 minutos a 60°-70° (no a la ebullición), después de lo cual el líquido debe todavía oler netamente a amoníaco. Fíltrase en seguida y se lava rápidamente el precipitado de hidrato férrico con agua hirviente hasta que el líquido que filtra deja de enturbiarse con cloruro de bario, aun al cabo de algunos minutos de reposo. El filtrado, que ha de ocupar un volumen de unos 300 cm³, se neutraliza con ácido clorhídrico puro diluído (indicador, anaranjado de metilo), se acidula con 1 cm³ de ácido clorhídrico concentrado, se calienta a la ebullición, y se precipita con una solución, también hirviente, de cloruro de bario (generalmente bastan 20 cm³ de una solución al 10 por 100). Se deja sedimentar, se decanta a través de un filtro el líquido límpido, se lava por decantación 3 a 4 veces, siempre con agua hirviente, se pasa el precipitado al filtro, se acaba la loción, se deseca, se calcina y se pesa el sulfato de bario así obtenido. 1 parte de $BaSO_4$ = = 0,13734 partes de S.

3. **Cobre** (Método de las minas de Duisburg). — 5 gr de pirita finísimamente pulverizada y desecada a 100° se tratan, en un matraz cónico, con 60 cm³ de ácido nítrico (D = 1,20); terminado el ataque, se evapora a sequedad y se calienta el residuo hasta desprendimiento de humos de ácido sulfúrico; luego se trata con 50 cm³ de ácido clorhídrico conc., se agregan 2 gr de hipofosfito sódico disueltos en 5 cm³ de agua y se calienta. Agrégase más ácido clorhídrico, dilúyese con unos 300 cm³ de agua, se trata con corriente de hidrógeno sulfurado, se filtra y se lava rápidamente el sulfuro de cobre precipitado junto con los sulfuros de plomo, bismuto, antimonio que pueden hallarse presentes. El precipitado se pasa del filtro a un matraz cónico y se redisuelve en ácido nítrico, lavando bien el filtro con el mismo ácido. La solución se evapora a sequedad, el residuo se vuelve a tratar con agua y un poco de ácido nítrico, se neutraliza con amoníaco, se agrega ácido sulfúrico diluído para precipitar el plomo, se filtra y se lava bien el residuo insoluble. El líquido filtrado, en fin, se trata con 3 a 8 cm³ de ácido nítrico (D = 1,40) y se somete a la electrólisis para separar el cobre. Del peso del cobre hallado se resta 0,01 gr por el bismuto y el antimonio que pueden hallarse presentes.

He aquí otro método más cómodo y rápido que el que acabamos de describir, para determinar el cobre en las piritas (1).

5 gr de pirita finísimamente pulverizada se calcinan con precaución al rojo obscuro en cápsula de porcelana, entremezclando hasta completa tostación (con lo que se expulsa el arsénico y se insolubi-

(1) *Atti del I Congresso naz. di Chimica applicata in Torino*, pág. 217.

liza el estaño); el producto se trata, en un matracito de 250 cm^3, con 30 cm^3 de ácido nítrico (D = 1,42); se hierve por un cuarto de hora, una vez enfriado se completa el volumen con agua, se agita y se filtra; 200 cm^3 del filtrado (= 4 gr de substancia) se neutralizan con amoníaco, se agregan 5 cm^3 de ácido nítrico conc. y se someten a la electrólisis (V. Sulfato de cobre n. 3 *a*).

Para las calcopiritas ricas y para los productos que contienen más de 15 por 100 de cobre, se opera sobre 2 gr de substancia.

4. **Arsénico** (Metodo de Reich y Mc Cay). — 0,5 gr de pirita se calientan hasta casi sequedad en una cápsula de porcelana con ácido nítrico concentrado; se agregan luego 4 gr de carbonato sódico y se calienta hasta completa sequedad; se agregan 4 gr de nitro y se calienta hasta fusión, manteniendo por 10 minutos la masa fundida. Un vez fría, se trata con agua caliente, se filtra, se acidifica el líquido con ácido nítrico, se hierve para expulsar todo el ácido carbónico, se agrega nitrato de plata y se neutraliza con amoníaco diluído. El precipitado formado, que contiene todo el arsénico en estado de arseniato de plata, se recoge en un filtro, se lava perfectamente con agua y se redisuelve en ácido nítrico diluído; la solución nítrica se evapora a sequedad en cápsula de platino tarada y se pesa el arseniato de plata restante; o bien se valora con tiocianato, según el método de Vohlard para determinar la plata. 1 parte de Ag_3AsO_4 = = 0,162 partes de As; 1 parte de Ag = 0,2315 de As.

5. **Plomo**. — El residuo insoluble que queda por el tratamiento con agua regia para la determinación del azufre (V. n. 2), se trata con una solución concentrada y caliente de acetato amónico; el líquido se evapora a sequedad con adición de un poco de ácido sulfúrico, luego se calcina y se pesa el sulfato de plomo así separado de las otras substancias insolubles. 1 parte de $PbSO_4$ = 0,6832 partes de Pb.

***

Los *Minerales de azufre* de Sicilia contienen hasta 90 por 100 de azufre; pero los de gran riqueza (más de 40 por 100) son raros. En general, se consideran ricos los minerales con 30-40 % de azufre, buenos los de 20-30, ordinarios los de 15-20, pobres los de menos de 15 por 100. La mayor parte son de color amarillo, a veces con tendencia al gris o al verdoso; algunos son pardos por la presencia de betún. Los minerales de Romaña contienen por término medio 10-20 por 100 de azufre, y alguna vez hasta 30 por 100. Muchos de ellos son bituminosos. Los minerales americanos de la Luisiana son muy ricos (60-98 por 100); los de la Nevada, del Utah, de Texas, etc., contienen cantidades de azufre muy variables (15-80 por 100).

El *Azufre bruto* contiene ordinariamente 98-99,5 por 100 de azufre. La humedad rara vez llega a 0,1 por 100; y las materias extrañas en general (substancias minerales, betún) de ordinario no llegan a 2 por 100, pero en la mayor parte de casos oscilan entre 0,5 y 1 por 100.

El *Azufre refinado* y el *sublimado* o *Flor de azufre* sólo deben conte-

ner cantidades despreciables de substancias extrañas. Los *Azufres molidos* y *ventilados* para uso agrícola deben tener una finura superior a 50° del sulfurímetro de Chancel (1).

La *Flor de azufre lavada* y el *Magisterio de azufre*, para uso farmacéutico, según la Farmacopea oficial italiana no deben tener reacción ácida, y han de estar exentos de arsénico y de otras impurezas; quemados, no ha de dejar la flor de azufre más de 1 por 100 de residuo y el magisterio ha de dejarlo inapreciable. Análogas son las prescripciones de la Farmacopea española.

Las *Piritas* de hierro contienen en general 40-50 por 100 de azufre.

BARITA (Hidrato de bario)

$$Ba(OH)_2 + 8\,H_2O = 315{,}37$$

Cristales tabulares incoloros, más o menos opacos, o masas fundidas blancas o amarillentas; en estado bruto se presenta en masas cristalinas más o menos gríseas. Soluble en 20 partes de agua fría y en 2 partes de agua hirviente; pero difícilmente se obtiene una disolución completa, a causa de la presencia de carbonato insoluble. Puede hallarse impurificada por carbonato, sulfato, sulfuro, hiposulfito de bario, cloruros, metales pesados, térreos o alcalinos. El análisis de la barita comprende por lo tanto la investigación de estas substancias (n. 1 a 6). Para determinar el valor, se procede a ensayos cuantitativos, como se describe en el n. 7.

1. **Carbonato - Sulfato**. — 2-3 gr de substancia se disuelven en ácido clorhídrico diluído: si se observa efervescencia queda probada la presencia de notable cantidad de carbonato; si queda residuo insoluble, puede estar constituído por sulfato de bario.

2. **Sulfuro**.—Disuélvense 5 gr en un exceso de ácido clorhídrico, se calienta y se ensaya con un papel de acetato de plomo si se desprende hidrógeno sulfurado; o bien se disuelven en agua, se agregan algunas gotas de solución de acetato de plomo y se observa si se forma un precipitado negro.

3. **Sulfito - Hiposulfito**. — Trátanse 5 gr con 50 cm^3 de agua, y con 0,5 gr aproximadamente de carbonato de cadmio (para eliminar el sulfuro); se calienta por media hora en baño maría, se filtra, y al líquido filtrado se agrega un poco de engrudo de almidón y después solución diluída de yodo: en ausencia de sulfito o hiposulfito, aparece en seguida coloración azul.

4. **Cloruros**.—2-3 gr disueltos en ácido nítrico diluído, no deben enturbiarse con nitrato de plata.

---

(1) En los *Azufres negros* tiene especial interés la comprobación de la ausencia de sulfocianuros y cianuros, y aun puede ser conveniente que no se hallen más que en mínimas cantidades los ferrocianuros y ferricianuros. (*Estación enológica de Vilafranca del Panadés*; trabajos inéditos.)

5. **Metales pesados.** — La solución clorhídrica se trata con hidrógeno sulfurado y después con amoníaco y sulfuro amónico. Búscanse especialmente indicios de plomo, de cobre, y pequeñas cantidades de hierro.

6. **Tierras - Álcalis.** — 5 gr se disuelven en ácido clorhídrico diluído; se calienta, se precipita el bario con ácido sulfúrico y se filtra. El filtrado, adicionado de alcohol, debe mantenerse límpido, y evaporado en cápsula de platino no debe dejar residuo sensible.

7. **Determinaciones cuantitativas.** — 35 a 40 gr de la barita en examen se disuelven en agua hervida, y se diluye la solución hasta formar 1 litro. En partes alícuotas de esta solución, que es necesario tomar mediante una bureta que se llene automáticamente, para evitar la acción del ácido carbónico del aire, se verifican las siguientes determinaciones:

a) Hidrato de bario. — Dilúyense en un vaso 25 cm³ de ácido clorhídrico $\frac{1}{5}$ normal con unos 200 cm³ de agua, agréganse 10-12 gotas de solución de anaranjado de metilo al 0,5 por 100, y se valora con la solución de barita, tomando como punto de neutralidad el último cambio del indicador, es decir, el viraje del anaranjado al amarillo.

25 cm³ de HCl $\frac{N}{5}$ = 0,7885 de $Ba(OH)_2 + 8H_2O$.

b) Ácido sulfhídrico e hiposulfuroso.—Para la determinación de estos ácidos se verifican los dos ensayos siguientes:

1.° Se vierten 200 cm³ de la solución de barita en un frasco de medio litro con tapón esmerilado, se acidifican con ácido acético, se agrega un poco de engrudo de almidón y luego se valoran con solución aproximadamente decinormal de yodo, hasta aparición del color azul. La solución de yodo se valora previamente con otra decinormal de tiosulfato sódico.

2.° Pásanse otros 200 cm³ de la solución de barita a un matraz de 250 cm³; trátanse con un poco de carbonato de cadmio en suspensión en el agua y se calienta por media hora aproximadamente en baño maría. agitando continuamente; déjase enfriar, se completa el volumen de 250 cm³, se filtra por filtro seco y se valoran 200 cm³ del filtrado, acidificados con ácido acético, con el yodo en presencia de engrudo de almidón.

La primera valoración da el yodo consumido por los sulfuros e hiposulfitos; la segunda da sólo el yodo consumido por los hiposulfitos; la diferencia entre los dos resultados obtenidos representa el yodo requerido por los sulfuros. De él se pueden fácilmente deducir el ácido hiposulfuroso y el ácido sulfhídrico, que se calculan como sales de bario.

c) Otras determinaciones eventuales. — Ordinariamente las baritas comerciales no contienen cal y álcalis libres en cantidad sen-

sible; mas cuando esto ocurre, resulta falseado el resultado de la determinación volumétrica del hidrato de bario.

La presencia de otras bases en la barita se pueden fácilmente revelar por vía indirecta, determinando en 25 cm^3 de la solución acuosa preparada del modo ya descrito, el bario total por pesada en estado de sulfato y calculándolo como hidrato de bario cristalizado. Si la cantidad de hidrato de bario así obtenida es inferior a la resultante de la determinación volumétrica, quedará demostrado que la barita estaba impurificada con otras bases.

BICARBONATO DE SODIO

$Na\ H\ CO_3 = 84{,}06\ (84)$

Costras cristalinas o polvo blanco, de sabor ligeramente de lejía, soluble en 12 partes de agua. Puede contener las mismas impurezas que el carbonato, pero especialmente sales amoniacales (cloruro), tiosulfatos, arsenitos, carbonato neutro. Los ensayos que se han de practicar son los siguientes:

1. **Amoniaco - Cloruros.**—1 gr calentado en tubo de ensayo no debe despedir olor amoniacal (o bien, disuelto en 50 cm^3 de agua, no ha de colorarse con algunas gotas de reactivo de Nessler: Véase Aguas potables). Disuelto luego en agua, acidulado con ácido nítrico y tratado con nitrato de plata, no debe enturbiarse, y todo lo más volverse ligeramente opalescente al cabo de 10 minutos.

2. **Arsenitos - Tiosulfatos.**—1 gr disuelto en 50 cm^3 de agua, acidificado con ácido acético y tratado con nitrato de plata, no ha de dar opalescencia amarilla (*arsenitos*) ni parda (*tiosulfatos*).

3. **Carbonato neutro.**—1 gr disuelto en 50 cm^3 de agua fría, sin agitar en demasía, no debe teñirse de rosa por adición de 3 gotas de fenolftaleína (menos del 2 por 100 de carbonato neutro).

Si se desea determinar cuantitativamente el carbonato y el bicarbonato, se procede de la manera siguiente:

Disuélvense 5 gr de substancia en unos 100 cm^3 de agua hervida fría, cuidando de no agitar, pero sí de favorecer la disolución de la sal aplastándola con una varilla de vidrio; se agregan luego unos 10 gr de cloruro sódico puro, se enfría a 0° y se valora con ácido clorhídrico normal, en presencia de fenolftaleína, hasta desaparición de la coloración rosa. De los centímetros cúbicos de ácido empleados en esta primera valoración se deduce el carbonato neutro (1 cm^3 de ácido N = 0,053 gr de Na_2CO_3).

Después se agrega anaranjado de metilo y se revalora con el mismo ácido hasta coloración roja. De los centímetros cúbicos de ácido empleados en la segunda valoración se deduce el bicarbonato (1 cm^3 de ácido N = 0,084 gr de $Na\ H\ CO_3$).

BICROMATO DE POTASIO

$K_2Cr_2O_7 = 294,2$

Cristales de color rojo anaranjado, solubles en agua. En el comercio se encuentra comúnmente puro o casi puro, con pequeña cantidad de sulfatos y de residuo insoluble en agua. Podría contener también cloruros, cal, magnesia, y estar sofisticado con bicromato de sodio (especialmente estando en polvo). Su valor depende esencialmente del contenido en bicromato real o en anhídrido crómico.

En consecuencia, el análisis de este producto comprende los siguientes ensayos y determinaciones:

1. **Sulfatos.**—3 gr disueltos en 100 cm³ de agua, acidulados con 30 cm³ de ácido clorhídrico de D = 1,12 y tratados en caliente con cloruro de bario, no han de producir enturbiamiento ni precipitación, ni aun después del reposo.

2. **Cloruros.**—1 gr disuelto en 10 cm³ de agua y acidulado con ácido nítrico no debe enturbiarse con nitrato de plata.

3. **Cal-Magnesia.**—2 gr disueltos en 30 cm³ de agua y adicionados de 10 cm³ de amoníaco de densidad 0,96, no han de enturbiarse con oxalato amónico ni con fosfato sódico.

4. **Sales de sodio.**—Revélanse con la llama, operando sobre el producto humedecido con ácido clorhídrico. Indirectamente se deduce también su presencia del contenido en anhídrido crómico (Véase n. 5).

5. **Determinación del bicromato.**—Se puede verificar de dos maneras:

a) Por reducción.—5 gr del bicromato en examen se disuelven en agua y se diluye la solución hasta 1 litro. 10 cm³ de ella (=0,05 gr de substancia) se acidulan con ácido sulfúrico, se les agrega aprox. 1 gr (exactamente pesado) de sulfato ferrosoamónico, y se valora con permanganato $\frac{N}{10}$ el exceso de sal ferrosa que ha quedado inalterada. La diferencia entre la cantidad de Fe empleada, que viene dada por el cociente $\frac{\text{gr de sulfato ferrosoamónico}}{7}$, y la del Fe dado por la valoración (1 cm³ de permanganato $\frac{N}{10} = 0,0056$ gr de Fe), da la cantidad de Fe consumida en reducir los 0,05 gr de substancia empleados, y de ella se deduce el bicromato potásico o el anhídrido crómico contenidos en ella ($Fe \times 0,8781 = K_2Cr_2O_7$; $Fe \times 0,5969 = CrO_3$).

b) Yodométricamente.—Disuélvense 5 gr de bicromato y se diluye la solución hasta 1 litro; a 25 cm³ del líquido obtenido

(= 0,125 gr de substancia) se agregan 4-5 gr de yoduro potásico y 20 cm^3 de ácido sulfúrico al 50 por 100; dilúyese con ½ litro aproximadamente de agua y el yodo puesto en libertad se valora con solución $\frac{N}{10}$ de tiosulfato sódico, en presencia de engrudo de almidón.

1 cm^3 de tiosulfato $\frac{N}{10}$ = 0,0049 gr de $K_2Cr_2O_7$ = 0,00333 gr de CrO_3.

De hallar un tanto por ciento de CrO_3 superior al que comportaría el bicromato potásico puro (68 por 100) se atribuirá a la presencia de bicromato sódico.

El bicromato de potasio comercial tiene de ordinario una pureza garantizada de 67,5-68 por 100 de CrO_3.

BICROMATO DE SODIO

$Na_2Cr_2O_7 + 2\,H_2O = 298{,}3\ (298)$

La sal pura está en cristales rojos, higroscópicos, que pierden a 100° el agua de cristalización. En el comercio se encuentra también en gran cantidad la sal deshidratada, en masas fundidas o en costras, especialmente impurificada por sulfato de sodio y substancias insolubles carbonosas.

Su valor depende del contenido en anhídrido crómico.

Para el análisis de este producto se practican los siguientes ensayos:

1. **Substancias insolubles.**—Determínanse disolviendo algunos gramos de la sal en agua y filtrando por filtro tarado, en el cual se recoge la porción insoluble, que luego se lava, deseca y pesa.

2. **Agua.**—2-3 gr se calientan a 100-105° hasta peso constante.

3. **Sulfatos.**—Investíganse como en el bicromato de potasio, y se determinan, si conviene, en estado de sulfato de bario.

4. **Determinación del anhídrido crómico.**—Se lleva a cabo como en el bicromato de potasio (V. Bicromato de potasio, n. 5).

El bicromato sódico puro cristalizado contiene 67 por 100 de CrO_3, el anhidro 76,4 por 100. El producto comercial fundido contiene de ordinario 73-74 por 100 de CrO_3.

BISULFATO DE SODIO

$NaHSO_4 + H_2O = 138$

Cristales incoloros o masas fundidas blancas, solubles en el agua con reacción ácida. Puede contener las mismas impurezas que el sulfato, y se investigan del mismo modo (V. Sulfato de sodio). Para

determinar la riqueza en bisulfato puro se procede a una determinación cuantitativa del siguiente modo:

Determinación cuantitativa.—4-5 gr se disuelven en agua y se valoran con álcali normal (indicador, anaranjado de metilo). 1 cm^3 de álcali normal = 0,120 gr de Na H SO_4 = 0,138 gr de Na H SO_4 + H_2O.

BISULFITO DE POTASIO

K H SO_3 = 120

Preséntase de ordinario en masas cristalinas, ligeramente eflorescidas, solubilísimas en el agua, con reacción ácida. Puede contener las mismas impurezas que el bisulfito sódico y su valor depende del contenido en anhídrido sulfuroso. Para su análisis se procede de igual manera que para el del bisulfito de sodio.

El bisulfito potásico comercial se denomina también *Metabisulfito*; probablemente éste es una mezcla de bisulfito normal K H SO_3 y metabisulfito $K_2S_2O_5$. Contiene alrededor de 53 por 100 de SO_2 total.

BISULFITO DE SODIO

Na H SO_3 = 104,1 (104)

Se encuentra en el comercio en cristales, en masas cristalinas húmedas, en polvo cristalino seco, o en disolución; los cristales y el polvo seco son de ordinario inodoros; las demás clases huelen a anhídrido sulfuroso. Es soluble en el agua dando un líquido de reacción ácida.

Puede contener las mismas impurezas que el sulfito neutro, que se revelan por los mismos ensayos descritos en Sulfito de sodio. Deben rebuscarse especialmente los sulfatos y el hierro. Su valor depende, con todo, esencialmente del contenido en bisulfito puro o en anhídrido sulfuroso (libre; semilibre, es decir, en estado de bisulfito; combinado, es decir, en estado de sulfito neutro), que se determina del modo siguiente:

Determinaciones cuantitativas.—Fúndanse en que con una solución valorada de yodo se puede determinar el anhídrido sulfuroso total; y que el anhídrido sulfuroso libre o semilibre presenta reacción ácida para la fenolftaleína, mientras que el semilibre presenta reacción neutra para el anaranjado de metilo (en otros términos: con la fenolftaleína sólo reacciona neutro el sulfito normal; con el metilnaranja también reacciona neutro el bisulfito; el anhídrido sulfuroso libre reacciona ácido con ambos indicadores).

a) Anhídrido sulfuroso total.—5 gr de la substancia se disuelven en agua recién hervida y enfriada, diluyendo la solución

hasta 1 litro. En un matraz cónico o esférico se vierten 15 cm^3 de solución de yodo $\frac{N}{10}$, acidulada con ácido clorhídrico diluído. Por medio de una bureta se deja caer la solución de la substancia en la solución yódica valorada, hasta dejarla casi decolorada. En este punto se agrega engrudo de almidón, y se prosigue agregando el bisulfito hasta desaparición del color azul. 1 cm^3 de yodo $\frac{N}{10}$ = = 0,0032 gr de SO_2.

b) ANHÍDRIDO SULFUROSO LIBRE Y SEMILIBRE.—A 200 cm^3 de la solución de substancia preparada para la determinación precedente se agregan algunas gotas de anaranjado de metilo, y se valora con solución normal de hidrato sódico hasta coloración amarilla: así se tiene el anhídrido sulfuroso libre (1 cm^3 de álcali N = 0,064 gr de SO_2 libre). Agrégase fenolftaleína y se valora con más hidrato sódico normal hasta coloración roja: así se tiene el anhídrido sulfuroso semilibre (1 cm^3 de álcali N = 0,032 gr de SO_2). Por diferencia con el anhidrido sulfuroso total hallado en *a* se obtiene el combinado en estado de sulfito neutro.

El bisulfito sódico comercial sólido, a veces llamado también *Metabisulfito* o *Pirosulfito* (V. Bisulfito de potasio), contiene ordinariamente 60-62 por 100 de SO_2 total; el que se halla en forma de solución a 38-40° Bé contiene 24-25 por 100.

BITARTRATO DE POTASIO (Crémor tártaro)

$KC_4H_5O_6 = 188,2$

La sal impura constituye el tártaro bruto, de que se ha tratado en la página 56. El crémor puro, o refinado, se encuentra en cristales rómbicos o en polvo cristalino, blanco, soluble en unas 220 partes de agua fría y en 15 partes de agua hirviente, insoluble en el alcohol.

Puede estar impurificado por pequeñas cantidades de sales de calcio, plomo, cobre, hierro, o sofisticado con diversas sales minerales (alumbre u otras sales ácidas).

Su análisis comprende los siguientes ensayos:

1. **Substancias insolubles.**—1 gr se trata con 220 cm^3 de agua a la temperatura ordinaria; o se hierve 1 gr con 18 cm^3 de agua: si el crémor es puro deben obtenerse en uno y otro caso soluciones límpidas; si queda residuo insoluble, se investigará en él especialmente el tartrato de calcio, el carbonato de calcio, el yeso, la arcilla, etc.

2. **Nitratos - Sulfatos - Cloruros.**—10 gr y 30 cm^3 de agua se calientan hasta hervir; luego se deja enfriar, se filtra, y sobre el filtrado se ensayan las conocidas reacciones de las sales citadas.

3. **Metales pesados.**—5 gr se disuelven en amoníaco; acidi-

fícase con ácido clorhídrico y se trata primero con hidrógeno sulfurado, luego con sulfuro amónico, etc.

4. **Tartrato de calcio** (pequeñas cantidades).—**1 gr se trata en** caliente con 10 cm^3 de agua y algunas gotas de amoníaco hasta disolución: agregando oxalato amónico no debe producirse enturbiamiento.

5. **Determinación cuantitativa.**— 0,5 gr de crémor se disuelven en agua hirviente (100 cm^3) y se valoran con álcali normal en presencia de fenolftaleína. 1 cm^3 de álcali normal = 0,1882 gr de bitartrato potásico.

BÓRAX Y BORATOS NATURALES

El *Borato de sodio* más común es el *prismático* u *ordinario* $Na_2 B_4 O_7 + 10 H_2O = 382,26$, con 47,14 por 100 de agua. También existe el *Bórax octaédrico* $Na_2 B_4 O_7 + 5 H_2O = 292,26$ con 30,83 por 100 de agua, además del *Bórax calcinado* $Na_2 B_4 O_7 = 202,1$, sin agua.

Las dos primeras clases se hallan en cristales, prismáticos u octaédricos; la tercera en polvo fino; todas son solubles en agua y le comunican reacción alcalina.

Los boratos naturales son: la *Boracita* (borato de magnesio con cloruro de magnesio, $2 Mg_3 B_8 O_{15} + Mg Cl_2$); la *Borocalcita* o *Pandermita* (borato de calcio hidratado $Ca_2 B_6 O_{11} + 4 H_2O$, o $Ca B_4 O_7 + 6 H_2O$); la *Boronatrocalcita* (borato de calcio y sodio hidratado, $Na Ca B_5 O_9 + 8 H_2 O$).

En el bórax se pueden hallar las mismas impurezas que en el ácido bórico, las cuales se reconocen y determinan según lo indicado para el Acido bórico (n. 1 a 4). En el mismo bórax y en los boratos naturales es necesario determinar también el contenido en ácido bórico, determinación que se puede conseguir por diferencia, una vez determinada el agua y las diversas impurezas, o bien directamente, por vía volumétrica.

Determinación del ácido bórico.—*a)* EN EL BÓRAX.—Unos 30 gr de substancia se disuelven en agua hervida, y la solución se diluye hasta formar un litro; a 50 cm^3 de la solución, filtrada si es preciso, se agregan unas gotas de anaranjado de metilo, y se valora con un ácido seminormal, que se combina con el $Na_2 O$ del borato, dejando en libertad todo el ácido bórico. Agréganse 50 cm^3 de glicerina y 2 a 3 gotas de fenolftaleína y se valora con álcali seminormal (absolutamente exento de carbonatos) como se ha indicado para el Acido bórico (n. 5). 1 cm^3 de ácido $\frac{N}{2} = 0,0155$ gr de $Na_2 O$; 1 cm^3 de ál-

cali $\frac{N}{2}$ = 0,0175 gr de B_2O_3 = 0,0955 gr de $Na_2B_4O_7 + 10\ H_2O$.

b) EN LOS BORATOS NATURALES.—2 gr de substancia se calientan, en matracito provisto de refrigerante de reflujo, con 50 cm³ de ácido normal; una vez enfriado y lavado el refrigerante, se satura el exceso de ácido con un álcali normal en presencia de anaranjado de metilo; por fin se agrega glicerina y fenolftaleína y se valora el ácido bórico libre con álcali seminormal como en el caso precedente.

El bórax *bruto* puede contener notables cantidades de impurezas (cloruro y sulfato de sodio, sulfato de calcio, substancias insolubles, agua higroscópica); el *refinado* es ordinariamente puro o casi puro. La boronatrocalcita de la América del Sud contiene 21-44 por 100 de B_2O_3.

BROMO

Br = 79,92 (80)

Líquido rojo obscuro, pesado, que al aire despide densos humos rojos irritantes, soluble en unas 33 partes de agua. D = 2,99 a 15°. Hierve a 63°. Puede hallarse impurificado por cloro, yodo, ácido sulfúrico, substancias orgánicas (bromoformo, compuestos bromocarbonados).

Su análisis comprende los siguientes ensayos:

1. **Residuo fijo.**—Algunos gramos se dejan volatilizar en una cápsula de porcelana: si el bromo es puro no debe dejar residuo apreciable.

2. **Substancias orgánicas.**—Disuélvense en agua algunos gramos y se saturan con un exceso de amoníaco; en presencia de combinaciones orgánicas de bromo, la solución queda turbia, y pueden separarse de ella gotículas aceitosas.

3. **Acido sulfúrico.**—Una parte de la precedente solución amoniacal se acidula con ácido clorhídrico y se ensaya con cloruro de bario.

4. **Yodo.**—Otra porción de la solución amoniacal se evapora a sequedad, el residuo se redisuelve en agua y se trata con algunas gotas de cloruro férrico: en presencia de yodo, el líquido se tiñe de amarillo, y si se agita con sulfuro de carbono éste queda teñido de violeta.

5. **Cloro.**—Otra porción de la solución amoniacal se evapora a sequedad: 0,1 gr del residuo se disuelve en 10 cm³ de agua y 4 cm³ de una solución de carbonato amónico (preparada con 1 parte de carbonato, 1 parte de amoníaco de D = 0,96 y 3 partes de agua); se agregan 12 cm³ de solución $\frac{N}{10}$ de nitrato argéntico, se calienta a unos 50-60° y se filtra; acidifícase el filtrado con ácido nítrico. Si el bromo

era puro, aparecera una débil opalescencia; si contenía cloro se obtendrá un precipitado blanco de cloruro de plata.

Para una determinación cuantitativa rápida y suficientemente exacta del cloro en el bromo, se puede seguir el método de Kubierschki (1).

El bromo del comercio es generalmente bastante puro; el del Sindicato de las minas de Stassfurt-Leoppoldshall está garantizado con menos de 0,3 por 100 de Cl.

BROMURO DE POTASIO

K Br = 119

Cristales blancos, delicuescentes, solubilísimos en el agua. Puede estar impurificado por bromatos, sulfatos, cloruros, yoduros, carbonatos, que se descubren como está indicado en los números 1 a 5.

Para determinar su valor, se practica el ensayo cuantitativo descrito en 6.

1. **Sulfatos - Metales - Tierras.** — La solución acuosa (1 : 10) se ensaya con nitrato de bario (sulfatos), con hidrógeno sulfurado (metales pesados), con amoníaco, sulfuro amónico, oxalato amónico. El sodio se descubre con la llama o mediante el piroantimoniato potásico.

2. **Carbonatos.**—La sal no debe dar efervescencia, tratada con el ácido clorhídrico diluído. Un cristal colocado sobre papel de tornasol rojo y humedecido con agua, deja una mancha azul si contiene carbonatos alcalinos.

3. **Bromatos.**—0,1 gr tratado con ácido sulfúrico diluidísimo no debe amarillear ni despedir olor de bromo.

4. **Yoduros.**—A 0.5 gr disueltos en 5 cm^3 de agua, se agrega una gota de solución de cloruro férrico, o bien algún cristalito de nitrito potásico y unas gotas de ácido sulfúrico diluído, y se agita con cloroformo: este líquido se tiñe de violeta si existen yoduros.

5. **Cloruros.**—0,5 gr se disuelven en 30 cm^3 de agua; 5 cm^3 de esta solución, acidulados con ácido nítrico, se tratan con nitrato de plata hasta completa precipitación; el precipitado se lava varias veces por decantación, luego se hace digerir con 4 cm^3 de solución de carbonato amónico (1 : 6) y se filtra: el filtrado, acidulado con ácido nítrico, debe, cuando más, opalescer.

6. **Determinación cuantitativa.**—10 cm^3 de una solución de 3 gr de bromuro, desecado a 100°, en 100 cm^3 de agua, se valoran con nitrato de plata decinormal, en presencia de cromato de potasio. Para

(1) V. Post y Neumann. *Traité complet d'analyse chimique*, 2.ª ed. francesa, t. I, pág. 1242.

obtener la coloración roja, deben necesitarse 25,2 cm^3 de solución argéntica, si el bromuro es puro. Si contuviese cloruros, exigiría mayor cantidad.

La Farmacopea italiana tolera que el bromuro potásico requiera, en el ensayo n. 6, hasta 25,4 cm^3 de solución argéntica. Según la Farmacopea española, un gramo del producto debe ser exactamente precipitado por 1,427 gr de nitrato de plata.

CARBONATO DE AMONIO

El producto comercial debe considerarse como una mezcla de bicarbonato y carbamato amónico, $NH_4HCO_3 + NH_4NH_2CO_2 = 157$ (32,5 por 100 de NH_3). Preséntase en masas cristalinas, fibrosas, blancas, que despiden olor de amoníaco, lentamente solubles en 4-5 partes de agua a la temperatura ordinaria.

Puede contener pequeñas cantidades de cloruros, sulfatos, substancias alquitranosas, substancias fijas, que se descubren como sigue. Se puede determinar también la riqueza en amoníaco.

1. **Cloruros - Sulfatos.**—Las soluciones de 1 gr en 10 cm^3 de ácido nítrico diluído no deben enturbiarse con nitrato de plata ni con cloruro de bario.

2. **Substancias alquitranosas.**—2 gr con ácido nítrico deben dar una solución incolora y que evaporada al baño maría deje residuo blanco.

3. **Volatilidad.**—10 gr deben volatilizarse por la acción del calor, sin dejar residuo apreciable.

4. **Determinación del amoníaco.** — Llévase a cabo por destilación, según las normas expuestas en el Cap. Abonos; o bien directamente, valorando con ácido normal la solución de carbonato (indicador, metilnaranja; 1 cm^3 de ácido N = 0,017 gr de NH_3).

El carbonato amónico comercial contiene aproximadamente 31 por 100 de NH_3.

CARBONATO DE POTASIO

$K_2CO_3 = 138,2$ (138)

El *Carbonato de potasio bruto* (*Potasa bruta*) se halla en masas esponjosas, grises, azuladas o rojizas, delicuescentes al aire húmedo. Hállase especialmente impurificado por agua, cloruros, sulfatos, sulfitos, sulfuros, fosfatos, compuestos del cianógeno, hidrato potásico, carbonato sódico, substancias insolubles. Su análisis comprende la determinación de las substancias insolubles, del contenido en carbonato, hidrato, cloruro, sulfato, sulfuro (sulfito), que se practica como en el Carbonato de sodio (V. Carbonato de sodio, n. 17, reem-

plazando naturalmente los pesos equivalentes de las diversas sales sódicas por los de las correspondientes sales potásicas), además del agua, de los fosfatos y de las sales sódicas (n. 1 a 3) (1).

El *Carbonato de potasio puro comercial* (*Potasa refinada*) se halla en polvo o en costras cristalinas, blancas, higroscópicas, solubilísimas en el agua. Según el grado de refinación, puede contener cantidades más o menos notables de cloruro, sulfato, fosfato, silicato, substancias insolubles, humedad, que se rebuscan mediante los ensayos expuestos en el Art. Potasa cáustica, y se determinan, si conviene, como en la potasa bruta.

El *Carbonato de potasio purísimo* puede contener vestigios de cloruro y sulfato: se ensaya como la potasa cáustica (V. Potasa cáustica).

1. **Agua.**—10 gr, en un crisol de platino, se calientan al rojo obscuro, hasta peso constante. La pérdida de peso representa el agua.

2. **Fosfatos.**—Disuélvense 5 gr en ácido nítrico; filtrase, caliéntase, precipítase con molibdato amónico; disuélvese el precipitado en amoníaco, reprecipítase con la mixtura magnesiana (V. capítulo Abonos), se recoge el fosfato amónico magnésico, se calcina y se pesa en estado de pirofosfato magnésico, con las precauciones de costumbre. $Mg_2 P_2 O_7 \times 1{,}907 = K_3 PO_4$.

3. **Sales de sodio.**—10 cm^3 de la solución al 10 por 100 del carbonato en examen (= 1 gr de substancia) se saturan exactamente con ácido clorhídrico N (indicador, metilnaranja); se calienta para expulsar el ácido carbónico (y si los hubiere, los ácidos sulfuroso y sulfhídrico); se agrega solución normal de cloruro de bario en cantidad precisamente correspondiente al sulfato potásico (y si lo hay, también al fosfato) hallado ya por otro camino; se calienta un poco, se filtra, se lava lo insoluble; se evapora a sequedad el filtrado y se calcina cuidadosamente el residuo; humedécese con un poco de agua y algunas gotas de carbonato amónico, se filtra si es necesario, se vuelve a evaporar el líquido en cápsula de platino tarada, se calcina ligeramente y se pesa.

En los cloruros puros así obtenidos, se determina el cloro volumétricamente por el método de Volhard y de la cantidad de cloro hallada se deducen los cloruros de potasio y de sodio (V. Sales de Stassfurt: Determinación del cloruro de sodio); o mejor (especialmente si el sodio se halla en pequeña cantidad), se determina el potasio en estado de cloroplatinato o de perclorato y por diferencia se calcula el cloruro sódico, que luego se expresa en forma de carbonato. $Cl\,Na \times 0{,}906 = Na_2 CO_3$.

---

(1) Para el *Análisis rápido del carbonato de potasio*, v. E. Baroni, *L'Industria chimica*, VI, 1904, pág. 164.

El carbonato potásico *bruto* contiene de ordinario 50-90 por 100 de K_2CO_3, con cantidades variables de agua, substancias insolubles, sulfato, cloruro, etc. Encuéntranse también potasas brutas con elevadísimas cantidades de carbonato sódico (hasta 60 por 100); las mejores clases lo contienen alrededor de 2 por 100.

El carbonato *puro comercial*, procedente de las sales de Stassfurt, tiene 96-98 por 100 de K_2CO_3; el no tan puro, obtenido de las melazas, contiene aproximadamente 92 por 100 de K_2CO_3, con cantidades más o menos notables de fosfato, y a menudo también con KOH y compuestos sulfurados y del cianógeno: además de hallarse en él Na_2CO_3 (0,05-2,5 por 100), KCl (0,5-2,5 por 100), K_2SO_4 (0,5-3 por 100).

El carbonato *purísimo* puede contener vestigios de cloruro y de sulfato.

CARBONATO DE SODIO

$Na_2CO_3 = 106$; $Na_2CO_3 + 10\,H_2O = 286$

Hállase en el comercio el *Carbonato de sodio bruto* (*Sosa bruta*), en masas cristalinas más o menos coloradas e impurificadas por cloruros, sulfatos, sulfuros, tiocianatos, fosfatos, sílice, metales pesados y térreos, hidrato sódico; el *Carbonato cristalizado* (*Cristal de sosa*) con 10 moléculas de agua, que contiene casi siempre especialmente sulfatos y cloruros, pero no en mucha cantidad; el *Carbonato seco* (*Sosa calcinada*) en polvo o en masas blancas, que puede contener sulfatos, sulfuro, hidrato, si procede de la calcinación de la sosa Leblanc; cloruro, bicarbonato, si se trata de sosa Solvay o al amoníaco. Hállase también el carbonato sódico (cristalizado o seco) *purísimo* el cual debe estar exento de impurezas.

El análisis del carbonato sódico comprende la investigación cualitativa de las diversas impurezas, con arreglo a los ensayos indicados en los números 1 a 14, los cuales se aplican a los productos puros y purísimos para análisis; la determinación del agua, del título y de algunas de las impurezas más comunes, que se aplican especialmente a las sosas comerciales (n. 15 a 17).

Las cantidades indicadas para los ensayos 1 a 9, se refieren al carbonato cristalizado; si se opera con el carbonato anhidro (seco) se toma solamente la tercera parte.

1. Solubilidad.—1 gr en 10 cm^3 de agua debe dar una solución límpida.

2. Cloruros - Sulfatos.—Disuélvense 5 gr en ligero exceso de ácido nítrico diluído y añadiendo agua hasta formar 25 cm^3, se ensayará una porción con cloruro de bario en caliente, observando al cabo de 12 horas de reposo (*sulfatos*), y otra con nitrato de plata (*cloruros*).

3. Nitratos.—V. Potasa cáustica.

106 L2 53

4. Fosfatos.—20 gr disueltos en ácido nítrico diluído, se tratan con molibdato amónico, calentando ligeramente.

5. Sílice.—20 gr se disuelven en ácido clorhídrico diluído; se evapora en baño maría, se deseca el residuo a 105° y se humedece con agua: débese obtener una solución límpida que no precipite copos blancos ni aun después de prolongado reposo.

6. Arsénico.—Ensáyase en el aparato de Marsh por 1 hora.

7. Alúmina.—10 gr en 50 cm^3 de agua se acidifican con ácido acético y después se sobresaturan con amoníaco: al cabo de mucho tiempo se observa si se han formado copos gelatinosos.

8. Metales pesados.—10 gr disueltos en agua (50 cm^3) y acidificados con ácido clorhídrico diluído, se tratan con hidrógeno sulfurado: no deben alterarse ni aún después de saturar con amoníaco.

9. Potasio.—3 gr disueltos en ácido clorhídrico diluído, se tratan con algunas gotas de cloruro de platino; se evapora al baño maría y se trata el residuo seco con 50 cm^3 de alcohol de 80°: débese obtener una solución límpida.

10. Amoníaco.—V. Potasa cáustica.

11. Hidrato sódico.—3 gr en 50 cm^3 de agua se tratan con 6 gr de cloruro de bario cristalizado, disueltos en 50 cm^3 de agua: se agita y se filtra; agréganse al filtrado algunas gotas de solución de fenolftaleína: en presencia de sosa cáustica aparece coloración roja. Para la determinación cuantitativa, v. n. 17.

Descúbrense también indicios de álcalis cáusticos humedeciendo la sosa en examen con algunas gotas de *Reactivo de Dobbin* (coloración amarilla). Este reactivo se prepara agregando a una solución acuosa de 5 gr de yoduro potásico, una solución de cloruro mercúrico hasta que comienza a formarse un precipitado persistente; luego se filtra, se agrega 1 gr de cloruro amónico y solución diluída de hidrato sódico hasta formación de precipitado; vuélvese a filtrar y se diluye hasta 1 litro.

12. Bicarbonato sódico. — Algunos gramos de substancia se calientan a unos 250° en un tubo de ensayo provisto de tubito (para desprendimiento del gas) encorvado y con el extremo sumergido en agua de cal: en presencia de bicarbonato, ésta se enturbia. La determinación cuantitativa se puede hacer de la manera descrita para Bicarbonato de sodio, n. 3.

13. Sulfuro sódico.—La solución 1 : 10 se trata con otra de nitroprusiato sódico (coloración violácea) o bien se acidifica con ácido clorhídrico diluído y se ensaya con una tira de papel de acetato de plomo (coloración parda). Para la determinación cuantitativa, v. n. 17.

14. Sulfito sódico.—La solución 1 : 10, adicionada de un poco de engrudo de almidón, se acidifica con ácido acético y se ensaya con solución diluída de yodo (decoloración). Para la determinación cuantitativa v. n. 17.

15. Determinación de la humedad (en las sosas calcinadas y Solvay).—Caliéntanse 5 gr por $^1/_2$ hora a 300° en un crisol de platino sumergido en baño de arena; después de enfriarlo en el desecador, se pesa. La pérdida de peso corresponde al agua.

16. Determinación del título - Graduación.

a) En la sosa cristalizada: 50 gr se disuelven en agua y se diluye hasta 1 litro, del cual se toman 50 cm^3 (= 2,5 gr de substancia) para valorarlos en frío con ácido clorhídrico normal, y metilnaranja como indicador. 1 cm^3 de H Cl normal = 0,053 gr de $Na_2 CO_3$ = 0,143 gr de $Na_2 CO_3 + 10 H_2 O$.

b) En la sosa calcinada: Pueden seguirse los dos procedimientos siguientes:

1. *Método inglés.*—26,5 gr se disuelven en agua caliente: una vez fría se diluye la solución hasta 500 cm^3, se filtra si es necesario y 50 cm^3 del filtrado (= 2,65 gr de substancia) se valoran en frío con ácido clorhídrico normal, en presencia de metilnaranja. 1 cm^3 de ácido = 2 por 100 de $Na_2 CO_3$.

2. *Método alemán* (concordado entre los fabricantes de sosa de Alemania, según las prescripciones de Lunge).—Pésanse 2,65 gr de substancia, previamente desecados (n. 15), se disuelven en agua y, sin filtrar, se valora en frío con ácido clorhídrico normal, en presencia de metilnaranja. 1 cm^3 de H Cl normal = 2 por 100 de $Na_2 CO_3$.

En cuanto a la *Graduación*, hay que tener presente que en el comercio la sosa se evalúa en *grados*, que expresan el contenido en carbonato sódico o en óxido. Los grados franceses o de Gay-Lussac y los ingleses expresan el tanto de $Na_2 O$ por ciento de sosa comercial; pero los grados ingleses son ligeramente superiores a los franceses por estar calculados tomando como equivalente del óxido de sodio 32 en lugar de 31. Los grados alemanes expresan el tanto por ciento en $Na_2 CO_3$. Por fin, los grados franceses Descroizilles expresan los gramos de ácido sulfúrico monohidratado ($H_2 SO_4$) necesarios para neutralizar 100 gr de sosa. Así, 1 grado Gay-Lussac = 1,01 grados ingleses = 1,71 grados alemanes = 1,58 grados Descroizilles (1).

17. Análisis completo.—100 gr de sosa se disuelven en un vaso en agua caliente; abandónase, en caliente, durante media hora; fíltrase por filtro desecado a 100° y tarado, en el que se recoge la porción insoluble, que se lava con agua y sirve para la determinación *a*.

El filtrado se recoge en un matraz de 1 litro, y una vez frío se completa este volumen y sirve para las determinaciones *b* a *h*.

a) Residuo insoluble.—El filtro que contiene la porción insoluble lavada, se deseca a 100° y se vuelve a pesar: así se tiene el residuo insoluble total por 100 de sosa. Humedeciéndolo con agua,

---

(1) Una tabla de correspondencia entre grados franceses, ingleses y alemanes se halla en el *Manual del fabricante de jabones*, por V. Scansetti.

lixiviando con ácido clorhídrico diluído caliente (que disuelve el óxido de hierro, la alúmina, los carbonatos de calcio y de magnesio), lavando con agua, desecando a 100° y pesando, se obtendrá la arena y el carbón por 100 de sosa. Por fin, quemando el filtro, calcinando y pesando el residuo, se obtendrá, una vez restadas las cenizas del filtro, la arena, y por diferencia el carbón, por 100 de sosa.

b) ALCALINIDAD TOTAL Y CARBONATO SÓDICO.—10 cm^3 de la solución (= 1 gr de substancia), diluídos en agua, se valoran en frío con ácido clorhídrico normal y anaranjado de metilo. Así se obtiene la alcalinidad total debida a carbonato, hidrato, sulfuro, expresada en centímetros cúbicos de ácido normal; después, restando de éstos los centímetros cúbicos correspondientes al hidrato y al sulfuro (determinaciones *c* y *d*) y multiplicando la diferencia por 53, se tendrá el carbonato sódico (Na_2CO_3) contenido en 100 gr de sosa.

c) HIDRATO SÓDICO.—100 cm^3 de solución (= 10 gr de substancia) se vierten en un matraz de 200 cm^3, se agrega un exceso de cloruro de bario (de ordinario bastan 10 cm^3 de una solución al 10 por 100), se agita bien, se completa el volumen, se vuelve a agitar y se deja en reposo; luego se aspiran en una pipeta, sin filtrar, 100 cm^3 del líquido claro y se valoran con ácido clorhídrico normal y fenolftaleína. Así se tiene la alcalinidad debida al hidrato y al sulfuro sódico, expresada en centímetros cúbicos de ácido normal; luego, restando de éstos los centímetros cúbicos consumidos en el ensayo *d*, y multiplicando por 0,8 la resta, se tiene el tanto por ciento de Na OH.

d) SULFURO DE SODIO.—50 cm^3 de solución (= 5 gr de substancia) se calientan hasta hervir, se añade amoníaco y, por medio de una bureta dividida en décimas de centímetro cúbico, se va agregando nitrato argéntico en solución amoniacal que contenga 13,82 gr de Ag por litro (1) hasta que deje de producir precipitado negro. Para mejor apreciar este punto, hacia el fin de la operación se filtra y se prosigue la valoración sobre el filtrado.

Los centímetros cúbicos de solución argéntica multiplicados por 0,1 dan el % de Na_2S en la sosa examinada. 1 cm^3 del líquido argéntico = 0,13 cm^3 de ácido normal (para los cálculos correspondientes a los ensayos *b* y *c*).

e) SULFITO DE SODIO.—50 cm^3 de la solución (= 5 gr de substancia) se acidifican con ácido acético y se valoran con solución $\frac{N}{10}$ de yodo, en presencia de engrudo de almidón, hasta coloración azul. Los centímetros cúbicos de solución yódica multiplicados por 0,1261 dan el % de Na_2SO_3 en la sosa en examen.

---

(1) 13,82 gr de plata pura se disuelven en ácido nítrico; se agregan 250 cm^3 de amoníaco y se diluye hasta 1 litro. 1 cm^3 de esta solución = 0,005 gr de Na_2S.

Si existen sulfuros, del número de centímetros cúbicos de la solución yódica empleados hay que restar los correspondientes al sulfuro hallado en el ensayo *d*, sabiendo que 1 cm^3 de solución argéntica = 1,3 cm^3 de solución $\frac{N}{10}$ de yodo.

f) CLORURO DE SODIO.—20 cm^3 de la solución (= 2 gr de substancia) si se trata de sosa al amoníaco, o 50 cm^3 (=5 gr) si se trata de sosa Leblanc, se neutralizan exactamente con ácido clorhídrico normal; se hierve, se agregan 10 gotas de solución de cromato potásico al 10 por 100 y se valora con nitrato de plata $\frac{N}{10}$ hasta coloración roja. 1 cm^3 de $AgNO_3$ decinormal = 0,005846 gr de NaCl.

g) SULFATO DE SODIO.—50 cm^3 de solución (= 5 gr de substancia) si se trata de sosa Leblanc, o 100 cm^3 (= 10 gr de substancia) si de sosa al amoníaco, se acidifican con ácido clorhídrico y se precipitan a la ebullición con cloruro de bario; se filtra, se recoge el sulfato de bario, se calcina y se pesa. 1 gr de $BaSO_4$ = 0,6089 gr de Na_2SO_4.

h) SÍLICE Y ALÚMINA.—100 cm^3 de la solución (=10 gr de substancia) se acidifican con ácido clorhídrico y se evaporan al baño maría; el residuo se deseca a 105°, se humedece con ácido clorhídrico, se trata con agua, se separa y pesa la sílice, y en el líquido filtrado se determina la alúmina del modo acostumbrado.

***

La *Sosa cristalizada* comercial debe contener por lo menos 34 por 100 de Na_2CO_3; ordinariamente contiene 35 por 100 (teóricamente Na_2CO_3 = 37,042 y H_2O = 62,958 por 100). Alguna vez contiene un ligero exceso de agua, que no debe exceder de 1 por 100; a menudo se presenta algo eflorescida. La impureza de consuetud es el sulfato (en la sosa Leblanc), pero si la cantidad es excesiva (hay veces que llega a 10 y aún a 20 por 100) debe considerarse como adicionado fraudulentamente. El cloruro en la sosa Leblanc no excede de 0,5 por 100. El color amarillento de algunos cristales de sosa proviene ordinariamente de substancias orgánicas: no del hierro.

La *Sosa calcinada Leblanc* puede contener pequeñas cantidades de hidrato, de sulfuro, de sulfito; siempre está impurificada por el sulfato; su título puede variar entre 80 y 96 por 100, siendo de ordinario 88-95 por 100.

La *Sosa al amoníaco* contiene en cambio cloruro, y a veces pequeñas cantidades de bicarbonato; su título es de 95-98 por 100. (El título se refiere siempre a la substancia seca.)

La humedad de las sosas calcinadas es en general de 0,5 a 1 por 100; puede tolerarse hasta el 3 por 100, y hay que advertir que al aire húmedo la sosa calcinada puede absorber hasta 10 por 100 aproximadamente de humedad.

Las substancias insolubles en las buenas sosas ordinarias, no exceden de 0,5 por 100; siendo aprox. 0,1 por 100 insolubles en ácido clorhídrico y 0,02 por 100 de óxido férrico.

En las sosas al amoníaco el sulfato, no habiéndosele agregado, no pasa de 0,1 por 100; en las Leblanc de mejor calidad está en proporción de

0,5 a 1 por 100, mientras que en las de calidad inferior puede llegar y aun pasar del 8 por 100.

El cloruro hállase en la proporción de 0,5 a 2,5 por 100 en las sosas al amoníaco y de 0,25 a 0,5 por 100 en las Leblanc.

El *Carbonato de sodio puro* o *purísimo* debe corresponder a los ensayos cualitativos descritos en los n. 1 a 14.

CARBURO DE CALCIO

$Ca\ C_2 = 64$

Masas fundidas, de fractura cristalina, color gris obscuro, alterables al aire húmedo. Descompónese con el agua para dar acetileno e hidrato de calcio. Puede contener, como impurezas, sulfuro y fosfuro de calcio, sulfuro amónico, sílice, ferrosilicio, carburo de silicio; pero su valor depende esencialmente del rendimiento en acetileno.

Para el análisis de ese producto, que es siempre poco homogéneo, tiene especial importancia la toma de muestra.

1. Toma de muestra.—Según el número de los barriles (tambores) que forman la partida del material que ha de ser analizado, se toma una muestra de al menos 2 Kg por barril de toda la partida (tratándose de partidas que no pasen de 20 barriles) o del 5 por 100 ó 10 por 100 de la partida (siendo ésta de más de 20 barriles). Antes de abrir el barril, se invierte dos veces con objeto de distribuir lo más uniformemente posible las porciones menudas y pulverulentas entre las más voluminosas. La muestra se pone en seguida en recipientes de vidrio con tapón esmerilado, o de hojalata con la tapa soldada (1).

2. Impurezas varias. — Generalmente no se buscan en el carburo, bastando determinar el rendimiento en acetileno y verificar la pureza del gas (V. n. 3 y 4). Pero si es preciso determinarlas, se puede tratar el carburo con una solución sacarina, en la cual se disuelve la cal, mientras las impurezas quedan sin disolver y se pueden reconocer por los métodos analíticos ordinarios. Generalmente tales impurezas forman 3 a 6 por 100 del carburo.

3. Rendimiento en acetileno. — Determínase tratando un peso conocido de carburo con agua (o mejor agua salada) y midiendo el volumen de gas que se desprende. Varios son los tipos de gasómetros o aparatos que se pueden utilizar para recoger y medir el gas acetileno (2).

En cuanto a la determinación, se puede llevar a cabo por dos métodos: por *Gasificación total,* que consiste en descomponer con

---

(1) V. también *Acetylene* de V. B. Lewes (New-York, 1900); *Traité complet d'analyse chimique* de Post y Neumann, trad. Chenu, Gautier y Pellet, t. I, pág. 302 (París, 1911).

(2) V. los tratados mencionados en la nota anterior y los artículos de Formenti en *La chimica industriale,* 1902, vol. VI, pág. 182; Recchi en *Gazz. chim. ital.,* 1903, I, pág. 153; Magnanini y Vannini en *Ibidem,* 1900, I, pág. 401.

agua (en una o varias veces) toda la muestra en el estado en que se encuentra; o por *Gasificación parcial*, que consiste en pulverizar rápidamente la muestra y descomponer luego dos o más partes alícuotas del polvo.

4. Pureza del acetileno.—El gas acetileno que se desprende por acción del agua sobre el carburo de calcio puede contener diversas impurezas, como hidrógeno fosforado o sulfurado, amoníaco, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, óxido de carbono. La impureza que más importa descubrir y determinar es el hidrógeno fosforado. A este fin puede usarse el siguiente método de Lunge y Cedercreutz: pónense 50 gr de carburo en un matraz de ½ litro aproximadamente de capacidad, cerrado con tapón provisto de dos orificios, por uno de los cuales pasa el cuello de un embudo de llave y por el otro un tubo acodado unido a un tubo de 10 bolas en el cual se han introducido 75 cm^3 de una solución al 2-3 por 100 de hipoclorito sódico. Por medio del embudo de llave se deja gotear lentamente agua sobre el carburo, agitando de vez en cuando. Terminado el desprendimiento de gas, se introduce por el mismo embudo agua suficiente para llenar todo el matraz, y se aspira un poco por el tubo de bolas para que todo el gas pase a través del hipoclorito. Luego se vierte el contenido del tubo de bolas en un vaso y se precipita el ácido fosfórico (formado por la acción del hipoclorito sobre el hidrógeno fosforado) con la mixtura magnesiana (v. cap. Abonos). 1 gr de pirofosfato magnésico = 0,81982 gr de fosfuro de calcio (Ca_3P_2) = 200,86 cm^3 de hidrógeno fosforado (PH_3).

***

El carburo de calcio del comercio, en masas o fragmentos, no debe contener más de 5 por 100 de polvo fino, que pase por el tamiz de mallas de 1 mm^2; las impurezas no deben llegar a más de 3 a 6 por 100 del peso del carburo. El carburo de buena calidad da ordinariamente unos 300 litros (a 15° y 760 mm) de acetileno por kilogramo, mientras que el químicamente puro debería dar 348,8 litros. Admítese que un carburo comercial no debe dar menos de 270 litros por kilogramo, con una tolerancia de 2 por 100 en los resultados analíticos. En cuanto al acetileno, las impurezas que lo pueden acompañar no pasan ordinariamente de 1 por 100. Entre ellas, el hidrógeno sulfurado o el amoníaco se encuentran raramente y sólo en vestigios; hállase en cambio en cantidad relativamente notable el hidrógeno fosforado. Lunge y Cedercreutz lo han hallado en proporción de 0,031 a 0,061 por 100 en volumen, que corresponde a unos 0,038 a 0,075 gr de fosfuro de calcio por kilogramo del carburo empleado (con el rendimiento de 300 litros de gas acetileno).

CIANURO DE POTASIO

KCN = 65,11 (65)

Polvo o masas fundidas, de color blanco o blanco sucio, solubilísimos en el agua, con reacción alcalina, solubles en el alcohol no muy

concentrado. Como impurezas habituales, puede contener carbonatos, sulfatos, cloruros, sulfuros, cianatos, sulfocianatos, ferrocianuros y sosa. A veces puede contener también pequeñas cantidades de metales pesados, especialmente hierro y plomo, y vestigios de plata.

Las impurezas se descubren por los ensayos descritos en los números 1 a 9. El valor se obtiene por la determinación cuantitativa descrita en el n. 10.

1. Solubilidad.—1 gr en 10 cm³ de agua debe dar una solución límpida. 2 gr deben disolverse, a la temperatura ordinaria, en 50 cm³ de alcohol al 70 por 100 (en peso).

2. Carbonatos.—La solución acuosa (1 : 10) se trata con agua de cal: en presencia de carbonatos aparecerá un enturbiamiento o un precipitado blanco.

3. Sulfatos.—La solución 1 : 10, acidulada con ácido clorhídrico (*debajo de una chimenea o vitrina*), se ensaya con cloruro de bario.

4. Sulfuros.—La solución 1 : 10 se ensaya con acetato de plomo: en presencia de sulfuros, aparecerá una coloración o un precipitado negro.

5. Cianatos. — Tritúrase un poco de la sal con algo de alcohol de unos 84°; se filtra, se concentra y al líquido se agregan algunas gotas de ácido clorhídrico; si el cianuro contenía cianato, se observará una efervescencia.

6. Sulfocianuros - Ferrocianuros. — La solución 1 : 10 se ensaya con algunas gotas de cloruro férrico: en presencia de sulfocianuros, el líquido se teñirá de rojo, y en presencia de prusiatos aparecerá un precipitado azul.

7. Cloruros.—Mézclase 1 gr con 2 gr de nitro y 10 gr de carbonato potásico puro, y se funde para descomponer el cianuro; la masa fundida se disuelve en el agua, se satura con ácido nítrico y se ensaya con nitrato de plata.

8. Sosa.—Trátase 1 gr con un exceso de ácido clorhídrico y se evapora a sequedad (*debajo de una chimenea de fuerte aspiración*); el residuo se disuelve en un poco de agua y se ensaya a la llama o con piroantimoniato potásico, para comprobar la presencia del sodio.

9. Metales pesados. — La solución 1 : 10 se hierve con ácido clorhídrico hasta eliminación completa del ácido cianhídrico (*trabajar en una vitrina de buen tiro*); trátase luego con hidrógeno sulfurado y se observa si se produce un enturbiamiento o precipitado, sea en seguida, sea después de saturar con amoníaco.

10. Determinación cuantitativa.—10 gr se disuelven en agua y se diluye la solución hasta formar 1 litro; a 25 cm³ (= 0,25 gr de substancia) se agrega un cristalito de cloruro sódico, y luego, mediante una bureta, nitrato de plata $\frac{N}{10}$, hasta obtener un enturbiamiento persistente. El número de centímetros cúbicos de nitrato

argéntico empleados, multiplicado por 5,2, dará el tanto por 100 en KCN del cianuro en examen (1).

El cianuro potásico purísimo contiene aproximadamente 99 por 100 de KCN; el puro, comercial, y el destinado a usos técnicos contiene bastante menos (hasta sólo 50 por 100). A menudo la sal comercial contiene notables cantidades de cianuro sódico, el cual, calculándose en la determinación cuantitativa como KCN, hace aparecer el contenido en KCN mayor que el real (a veces hasta mayor de 100 por 100): en tales casos conviene determinar el sodio, procediendo como en el n. 8 y pesando luego los cloruros alcalinos por los métodos de costumbre (V. Abonos, Sales de Stassfurt).

CITRATO DE CALCIO

$$Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 4\,H_2O = 570$$

El citrato de calcio bruto sirve como materia prima para la preparación del ácido cítrico.

Hállase en grumos o en polvo de color gris amarillento, con ligero olor a quemado, poco soluble en agua fría, a la que comunica reaccion alcalina, y menos todavía en la caliente. Está compuesto en su mayor parte de citrato de calcio, mezclado con carbonato y óxido de calcio, y pequeñas cantidades de otras sales y compuestos orgánicos de calcio, óxido de hierro, alúmina, sílice, etc.; alguna vez puede contener magnesia y estronciana.

El valor comercial del citrato de calcio depende de la cantidad de ácido cítrico cristalizado correspondiente al citrato de calcio puro contenido en el producto; por lo tanto, el análisis del citrato bruto comprende en primer lugar la determinación cuantitativa del ácido cítrico, y en segundo lugar la determinación de la alcalinidad, del agua higroscópica, de las cenizas, además de un sumario análisis cualitativo para descubrir las sofisticaciones, como sulfato, oxalato, fosfato, tartrato de calcio, etc.

Preparación de la muestra. — Antes de proceder al análisis es necesario entremezclar bien la muestra, triturándola en un mortero de vidrio y pasándola después varias veces por un cedazo fino. La muestra así preparada se conserva en vasijas perfectamente cerradas.

1. Alcalinidad.—En un matraz de 100 cm^3 de capacidad se

---

(1) Reaccionando el nitrato de plata con el cianuro de potasio, se forma primero cianuro doble de plata y potasio, soluble:

$$AgNO_3 + 2\,KCN = AgK(CN)_2 + KNO_3$$

pero en cuanto el primero está en exceso, reacciona con el cloruro sódico añadido, para formar cloruro de plata, insoluble.

Si el cianuro en examen contiene cantidades no despreciables de sulfuros, antes de proceder a la valoración con nitrato de plata, se agita la solución con carbonato de plomo en polvo, y se filtra.

pesan unos 5 gr de citrato de cal y se agregan 25-30 cm³ de ácido clorhídrico seminormal; hiérvese con cuidado por algunos minutos, déjase enfriar y luego se valora el exceso de ácido con el álcali correspondiente, en presencia de fenolftaleína.

La alcalinidad se expresa en carbonato de calcio, para lo cual los centímetros cúbicos de ácido saturado se multiplican por 0,025, y la cantidad hallada se refiere a 100 gr de citrato.

2. **Pérdida de peso a 100°.** — En un pesafiltros de 5 cm de diámetro y 3 de altura, se pesan 2 a 3 gr de citrato de cal, se tiene por unas cinco horas en estufa de agua y se pesa nuevamente. La pérdida de peso se refiere a 100 gr de citrato. El citrato de calcio puro pierde 4,73 por 100 de agua de cristalización.

3. **Agua higroscópica.**—De la pérdida de peso a 100° se deduce la humedad higroscópica teniendo en cuenta el tanto por ciento de ácido cítrico, o mejor de citrato de calcio (v. n. 6) contenido en la muestra examinada.

EJEMPLO: Una muestra de citrato contiene 62,40 por 100 de ácido cítrico, o sea 84,72 por 100 de citrato de calcio puro, y pierde en la estufa de agua 5,08 por 100 de su peso. Puesto que 100 gr de citrato puro perderían 4,73 por 100, se tiene:

$$100 : 4{,}73 = 84{,}72 : x$$
$$x = 4.00$$

y por lo tanto, 4 por 100 será el peso del agua de cristalización perdida por el citrato de calcio contenido en el producto examinado. De donde resulta que 5,08 — 4,00 = 1,08 será la humedad real del producto.

Este procedimiento no puede dar con los citratos comerciales más que resultados aproximados, porque las demás substancias contenidas en los mismos productos pueden influir conjuntamente, en uno u otro sentido, en la determinación de la pérdida de peso.

4. **Cenizas.**—En una cápsula de platino se pesan unos 10 gr de citrato y se incineran con cuidado, teniendo primero expuesta la cápsula a la llama del gas, y después dejándola cosa de una hora en una mufla calentada al rojo.

5. **Investigación de las impurezas.**—*a)* FOSFATOS. — El citrato puede estar alguna vez sofisticado con fosfato de calcio. Una porción de las cenizas obtenidas en el anterior ensayo se trata con ácido nítrico, se calienta, se filtra y en el filtrado se buscan los fosfatos con molibdato amónico.

b) MAGNESIO Y ESTRONCIO. — En otra porción de las cenizas se buscan el magnesio y el estroncio por los métodos ordinarios.

c) OXALATOS.—Unos 8 gr de citrato se disuelven en la cantidad suficiente de ácido clorhídrico diluído, en caliente, se filtra y se diluye el líquido filtrado hasta 200 cm³ (*solución a*).

50 cm³ de esta solución se diluyen con agua destilada, se alcali-

niza con sosa cáustica y después se acidifica con ácido acético concentrado: no debe aparecer enturbiamiento alguno

d) SULFATOS —A otros 50 cm³ de la solución *a* se agrega ligero exceso de la de cloruro de bario.

e) TARTRATOS.—Los restantes 100 cm³ de la solución *a* se alcalinizan con solución de carbonato potásico y se evapora hasta sequedad. Trátase el residuo con un poco de agua hirviente y se filtra; se acidifica netamente el filtrado con ácido acético y se agregan 10 volúmenes de alcohol de 95°. El precipitado cristalino que se obtiene se recoge en un filtro, se lava dos o tres veces con alcohol y se seca en estufa de agua. En una capsulita de porcelana se pone una pequeñísima cantidad de resorcina y algunas gotas de ácido sulfúrico concentrado; caliéntase a un débil calor, hasta emisión de humos blancos, se agregan algunos cristalitos del precipitado recogido en el filtro y se calienta de nuevo cuidadosamente. Si aparece una coloración roja de vino, existe ácido tartárico.

6. Determinación del ácido cítrico.—10 gr de citrato se vierten en un matraz tarado de 250 cm³. Agréganse 22 cm³ de ácido clorhídrico de peso específico 1,10 y unos 50 cm³ de agua destilada; se hierve moderadamente para expulsar completamente el anhídrido carbónico. Después de frío se llena el matraz hasta señal, se agita y se filtra a través de filtro seco. Del filtrado se toman con una pipeta 50 cm³, correspondientes a 2 gr de citrato de cal, y se neutralizan exactamente con sosa cáustica aproximadamente doble normal y exenta de carbonatos, empleando fenolftaleína como indicador. Agréganse 2 cm³ de una solución de cloruro de calcio al 40 por 100 aproximadamente, y por fin se acidula ligeramente el líquido con 4 a 6 gotas de ácido clorhídrico seminormal.

Puesto este líquido en un vaso de vidrio resistente, se mantiene sumergido por media hora en un baño de agua salada hirviente; fíltrase en caliente por filtro rápido, al cual se pasa con un chorro de agua hirviente el precipitado de citrato de calcio, tratando de desprender en lo posible el que queda adherido a las paredes del vaso, y se prosigue la loción, siempre con agua hirviente, del precipitado recogido en el filtro, cuidando de no emplear en conjunto más de 150 cm³ de agua. El precipitado (I) así lavado se deseca en estufa de agua, mientras el filtrado se neutraliza con algunas gotas de amoníaco diluído (1 : 6) y se concentra en el mismo vaso en que se llevó a cabo la primera precipitación; cuando el volumen queda reducido a 30 ó 40 cm³, se pasa el líquido a un vaso más pequeño (50 cm³), agrégase otra gota de amoníaco y se concentra hasta 15 cm³. Recógese el precipitado en un filtro pequeño y se lava rápidamente con una pequeña cantidad de agua hirviente.

El precipitado (II) con el filtro se pone a desecar, y el filtrado se trata, como el anterior, con unas pocas gotas de amoníaco diluído,

se concentra por ebullición hasta el volumen de 10 cm^3, señalado en el mismo vaso.

Recógese el precipitado (III) en un filtro pequeño, lávase con pequeñísima cantidad de agua hirviente, y sécase también en la estufa de agua.

Los tres precipitados obtenidos (I, II, III), bien desecados, se incineran juntos y con sus filtros en una cápsula de platino, y luego cápsula y cenizas se dejan media hora en una mufla calentada al rojo.

Las cenizas se tratan por fin con 50 cm^3 de ácido clorhídrico seminormal, que se vierte en la cápsula por pequeñas porciones, y se pasan de la cápsula a un matraz. Hiérvese con cuidado para disolver completamente las cenizas, déjase enfriar y se valora el exceso de ácido con potasa cáustica cuartinormal, empleando fenolftaleína como indicador.

Calcúlase finalmente la cantidad de ácido cítrico, partiendo de que cada centímetro cúbico de solución $\frac{N}{4}$ corresponde a 0,0175 gr de ácido cítrico cristalizado, o a 0,875 por 100 en la muestra analizada.

Este método es el adoptado oficialmente en Italia para el análisis de los citratos brutos y del zumo cocido (Decreto del Ministerio de A. I. y C. de 18 de diciembre 1913).

En el caso de encontrar cantidades algo notables de tartrato, conviene no concentrar mucho las soluciones, para recoger los precipitados II y III: en vez de concentrar hasta 15 y 10 cm^3 se concentrará sólo hasta 20 y 15 cm^3.

En caso de existir sulfatos convendrá tratar las cenizas obtenidas de los tres precipitados con 10 cm^3 de agua oxigenada al 3 por 100, que luego se hace evaporar lentamente al baño maría, después de lo cual se procede al tratamiento con los 50 cm^3 de ácido clorhídrico seminormal, del modo ya señalado.

* * *

El citrato de calcio bruto contiene de 64 a 70 por 100 de ácido cítrico cristalizado, con 1 molécula de agua, en combinación con la cal; ordinariamente la proporción de ácido cítrico oscila entre 64 y 66 por 100, y no es raro hallar citratos tan impuros que contienen sólo 59 a 63 por 100 de ácido cítrico.

La alcalinidad de los citratos brutos, deducida de la cal libre, y calculada como carbonato de calcio, no debe exceder de 2 por 100; si el carbonato excede de 2 por 100, el exceso obliga a la rebaja del precio del producto.

Las cenizas de los citratos brutos son generalmente de color gris por la presencia de óxido de hierro, y contienen alúmina, sílice, álcalis; el magnesio, cuando existe, debe hallarse en pequeñísima cantidad, como también el aluminio. Magnesio y aluminio provienen de las cales impuras empleadas en la fabricación del citrato, y determinan pérdidas no despreciables en esta fabricación.

Sulfatos, fosfatos y oxalatos también deben hallarse sólo en mínima proporción en los citratos.

Los citratos brutos, en la estufa de agua pierden de 4 a 6 por 100 de su peso; esta pérdida se debe al agua higroscópica y a la de cristalización, pues el citrato de calcio pierde a 100° molécula y media de agua de cristalización.

El citrato puro pierde a 100° el 4,73 por 100; si en los citratos brutos se obtiene una pérdida de peso superior de 4,73 por 100, significará que contienen agua higroscópica, la cual se calculará de la manera antes expuesta.

CLORATO DE POTASIO

$K ClO_3 = 122,56 (122,5)$.

Cristales incoloros, inodoros, solubles en unas 16 partes de agua, en frío; calentados, funden y desprenden oxígeno. De ordinario se halla en el comercio en estado puro; pero alguna vez puede contener pequeñas cantidades de cloruros, hipocloritos, sulfatos, arsénico, plomo, hierro, cal. Se han señalado falsificaciones con nitro, cloruro de potasio, ácido bórico, mica. Todas estas impurezas se descubren con los ensayos abajo indicados. Para determinar el valor del producto se procede a la valoración cuantitativa descrita en el n. 7.

1. **Cloruros - Sulfatos.**—La solución 1 : 20 se ensaya con nitrato de plata o con cloruro de bario: debe mantenerse límpida si no existen cloruros o sulfatos.

2. **Hipocloritos.**—La solución 1 : 20 se trata en frío con solución de yoduro potásico y engrudo de almidón: no debe aparecer *en seguida* coloración azul. El clorato puro da un ligero color azul al cabo de algunos minutos.

3. **Nitratos.**—1 gr calentado con 5 cm^3 de solución de hidrato sódico, 0,5 gr de limaduras de hierro y 0,5 gr de polvo de zinc, no debe desprender amoníaco.

4. **Metales - Tierras.**—La solución 1 : 20 se trata con hidrógeno sulfurado, luego con amoníaco y sulfuro amónico, y después con oxalato amónico. No ha de enturbiarse.

5. **Arsénico.** — Fúndese y calcínase fuertemente 1 gr para transformarlo en cloruro y luego se ensaya en el aparato de Marsh (V. Carnes, en el tomo II).

6. **Acido bórico - Mica.**—Trátase con alcohol de 96°, se filtra y en el filtrado se busca el ácido bórico quemando el alcohol (llama verde) o con papel de cúrcuma (coloración roja). La mica se reconoce por su insolubilidad en el agua.

7. **Determinación cuantitativa.**—Destílase 0,1 ó 0,2 gr de clorato con ácido clorhídrico, y el cloro que se desprende se recoge en el yoduro de potasio, para valorar luego con solución de tiosulfato

el yodo liberado. 1 cm³ de tiosulfato decinormal = 0,0020416 gr de $KClO_3$.

CLORATO DE SODIO

$NaClO_3 = 106,5$

Cristales o polvo, blancos, solubles aproximadamente en 1 parte de agua, en frío. El producto comercial no presenta el grado de pureza del clorato potásico, pues contiene de ordinario pequeñas cantidades de cloruros y de cal y hasta a veces hierro. Las diversas impurezas, así como la riqueza en clorato puro, se descubren y determinan como en el clorato potásico (V. artículo anterior). 1 cm³ de tiosulfato $\frac{N}{10}$ = 0 001775 gr de $NaClO_3$.

CLOROFORMO

$CH\,Cl_3 = 119,38$

Líquido incoloro, de olor especial; D = 1,490-1,493; punto de ebullición, 61°-62°; muy poco soluble en agua, miscible en el alcohol. Las impurezas que deben rebuscarse especialmente son: cloro, ácido clorhídrico, compuestos clorurados (de etilideno, de amilo), aldehidos, mediante los siguientes ensayos:

1. **Volatilidad.**—20 a 30 cm³, evaporados espontáneamente o por medio del calor, no deben dejar residuo apreciable de olor irritante (*fosgeno, compuestos amílicos* o *valéricos*).

2. **Reacción - Acido clorhídrico.**—A 5 cm³ se agrega 1 gota de solución saturada de rojo Congo en alcohol absoluto: si el cloroformo está alterado, aparece una coloración azul.

Agítanse 5 cm³ con 2,5 cm³ de agua: ésta no debe adquirir reacción ácida ni enturbiarse con el nitrato de plata (*ácido clorhídrico*).

3. **Otros ensayos.**—5 cm³ agitados con solución de yoduro potásico o con engrudo de almidón yodurado, no han de dar coloración rosada o azul (*cloro*).

20 cm³, agitados con 12 cm³ de ácido sulfúrico puro y concentrado, no deben teñirse de amarillo pardusco, ni aun al cabo de 24 horas (*compuestos clorurados de etilideno, de amilo*).

Un trozo de potasa cáustica bañado en 5 cm³ del producto debe mantenerse blanco y el líquido no debe haber amarilleado al cabo de 12 horas.

El cloroformo purísimo, para usos medicinales, debe corresponder a todos los ensayos descritos. Admítese la adición, para la conservación, de 0,5-1 por 100 de alcohol.

CLORURO DE AMONIO

$NH_4Cl = 53,47\ (53,5)$

Se encuentra en el comercio en masas o en polvo cristalino; el puro es blanco, el destinado a usos técnicos es gris o amarillento. Puede contener, como impurezas, sulfatos, fosfatos, sulfocianuros, hierro, plomo, substancias empireumáticas, que se descubren mediante los ensayos 1 a 6. El contenido en NH_4Cl puro se determina por el método indicado en el número 7.

1. **Volatilidad.**—Caliéntanse 10 gr hasta desaparición de los humos blancos. Si queda residuo, pueden buscarse en él los metales pesados, las tierras, los álcalis.

2. **Sulfatos.**—La solución 1 : 10 se trata con cloruro de bario.

3. **Fosfatos.**—4 gr disueltos en 40 cm^3 de solución de cloruro de magnesio al 5 por 100, y adicionados de 6 cm^3 de amoníaco. no deben enturbiarse, ni aún al cabo de 12 horas.

4. **Sulfocianuros.**—La solución 1 : 10, acidulada con ácido clorhídrico, se ensaya con cloruro férrico.

5. **Hierro.**—La solución 1 : 10, acidulada con ácido clorhídrico, se ensaya con ferrocianuro potásico.

Si interesa la determinación cuantitativa, se llevará a cabo colorimétricamente, como en el Sulfato de aluminio (V. este artículo).

6. **Substancias empireumáticas y alquitranosas.**—2 gr humedecidos con un poco de ácido nítrico, se calientan al baño maria hasta sequedad; en presencia de productos alquitranosos, queda un residuo amarillento; si no, el residuo es blanco.

7. **Determinaciones cuantitativas.**—Determínase el cloro por el método de Volhard (V. Aguas potables) y el amoníaco por destilación en presencia de hidrato sódico (V. Abonos).

CLORURO DE BARIO

$BaCl_2 + 2\ H_2O = 244,29$

Cristales incoloros, solubles en el agua, insolubles en el ácido clorhídrico concentrado. La sal del comercio para usos técnicos puede ser amarillenta o grísea y estar en polvo fino (harinosa).

Como impurezas puede contener hierro, cloruro de calcio (higroscópico), cloruro de potasio (a veces en gran cantidad). Para su análisis bastan, en general, los siguientes ensayos:

1. **Solubilidad - Metales pesados.**—1 gr en 10 cm^3 de agua debe dar una solución límpida y neutra, que acidulada con ácido clorhídrico no se altere con el prusiato amarillo (*hierro*) ni con hidrógeno

sulfurado, ni aun después de saturarla con amoníaco (*otros metales*).

2. **Cal y álcalis.**—5 gr disueltos en 50 cm³ de agua se precipitan en caliente con ácido sulfúrico diluído y se filtra: el filtrado no debe enturbiarse con alcohol, y evaporado a sequedad y calcinado, no debe dejar residuo apreciable.

CLORURO DE CAL

$CaOCl_2 = 127$

Polvo blanco, higroscópico, de olor a cloro, parcialmente soluble en el agua, soluble en el ácido clorhídrico con desprendimiento de cloro. Su valor comercial depende del contenido en cloro activo. Si está destinado al blanqueo de tejidos, rebúsquense Fe y Mn.

Determinación del cloro activo (Método de Penot y Lunge).—10 gr del producto se deslíen perfectamente, en un mortero, con un poco de agua; agrégase poco a poco más agua, removiendo sin cesar; viértese todo en un matraz graduado de 1 litro, se lava con más agua el mortero y su mano y se hace pasar toda la porción sólida al matraz; complétase el volumen; agítase bien y tómanse rápidamente, sin dejar posar, 50 cm³ del líquido turbio (= 0,5 gr de substancia) con los cuales se procede a la determinación. Si hay que hacer otras determinaciones, agítase bien el matraz todas las veces, antes de tomar los 50 cm³ necesarios.

En dicho volumen de solución se deja luego caer de una bureta, poco a poco y agitando suavemente, una solución valorada de arsenito sódico (1), hasta que una gota del líquido deje de teñir de azul el papel almidoyodurado (2). Colígese fácilmente el punto final de la valoración, porque a medida que se aproxima, va palideciendo el color que toma el papel.

Los centímetros cúbicos de arsenito empleados, multiplicados por 2, dan los litros de cloro (a 0° y 760 mm) por 1 Kg de substancia.

Los litros de cloro activo, a 0° y 760 mm, que puede dar 1 Kg de cloruro de cal representan el *Grado clorométrico*, *Grado de Gay-Lussac* o *Grado francés* del cloruro en cuestión. Para conocer el contenido en cloro por 100 en peso (*Grado inglés, alemán* o *americano*), basta multiplicar el grado clorométrico por 0,31698.

El mismo método se puede aplicar a la determinación del cloro

---

(1) En agua caliente se disuelven 4,425 gr de ácido arsenioso purísimo y 13 gr de carbonato sódico cristalizado purísimo; después de frío, se diluye el líquido con agua hasta 1 litro.

(2) Deslíense 3 gr de fécula de patata pura en 250 cm³ de agua fría; hiérvese agitando; agréganse 2 gr de yoduro potásico purísimo y 1 gr de carbonato sódico cristalizado; dilúyese hasta 500 cm³; inmérgense en este líquido tiras de papel de filtro, que se dejan luego secar y se conservan en bocales bien cerrados.

activo en otros cloruros decolorantes, como el *Hipoclorito de sosa* (*Agua de Labarraque*), el *Hipoclorito de potasa* (*Agua de Javelle*), etc.

El cloruro de cal del comercio de buena calidad, corresponde ordinariamente a 123-127 grados clorométricos, o sea a unos 39-40 por 100 de cloro activo; hállanse clases malas de hasta sólo 95 grados (30 por 100 de cloro).

CLORURO ESTÁNNICO

$SnCl_4 = 261$; $SnCl_4 + 5\,H_2O = 351$

En el comercio se encuentra el *Cloruro estánnico anhidro* en forma de líquido pesado, incoloro, que esparce en al aire densos humos blancos, D = 2,26, y hierve a 115°; el *Cloruro estánnico líquido*, solución acuosa del anterior, en forma de líquido incoloro o amarillento, que marca 50°-60° Bé; el *Cloruro estánnico sólido* ($SnCl_4 + 5\,H_2O$) en masas cristalinas blancas o amarillentas, higroscópicas.

Las impurezas más comunes de estos productos consisten en cloro libre, ácido nítrico, ácido sulfúrico, cloruro estannoso, óxido de estaño, sales amoniacales, de plomo, de hierro y alcalinas (en especial cloruro de sodio). Su análisis comprende las investigaciones y determinaciones siguientes:

1. **Impurezas en general.**—La solución acuosa del producto en examen se trata con hidrógeno sulfurado, se filtra y se evapora el líquido límpido: no ha de quedar residuo apreciable.

2. **Cloro libre.**—La solución 1 : 10 se trata con engrudo de almidón yodurado: en presencia de cloro aparece una coloración azul.

3. **Acido sulfúrico.**—La solución 1 : 10 se ensaya con cloruro de bario. Si interesa la determinación cuantitativa, se pesa el ácido sulfúrico en estado de sulfato bárico del modo usual.

4. **Acido nítrico.**—La solución concentrada se trata con ácido sulfúrico pùro y se vierte encima una solución de sulfato ferroso: el ácido nítrico produce un anillo de color pardo en la zona de separación.

5. **Cloruro estannoso.**—La solución 1 : 10 se ensaya con cloruro mercúrico (precipitado blanco o gris). La determinación cuantitativa se lleva a cabo de la manera explicada en el artículo Cloruro estannoso.

6. **Oxido de estaño** (ácido metaestánnico).—Su presencia es revelada por el poso blanco insoluble, en los cloruros líquidos. El cloruro sólido (1-2 gr) se trata con exceso de hidrato sódico: disolución incompleta en presencia del óxido.

7. **Amoníaco.**—La solución 1 : 10 se hierve con un exceso de hidrato sódico, observando si despide olor amoniacal.

8. Plomo.—El precipitado producido por el hidrógeno sulfurado, en el ensayo número 1, se trata con sulfuro amónico amarillo: en presencia del plomo queda un residuo negro insoluble.

9. Hierro.—La solución 1 : 10, acidulada con ácido clorhídrico, se ensaya con unas gotas de solución de sulfocianuro potásico (coloración roja).

10. Sales alcalinas (cloruro de sodio).—Descúbrense por el ensayo número 1. Para la determinación cuantitativa, se disuelve 1 gr de substancia en unos 500 cm^3 de agua, se hierve hasta completa descomposición del cloruro estánnico en hidróxido de estaño, se filtra y lava, se evapora el filtrado, se deseca el residuo a 120° y se pesa (1).

11. Determinación del estaño y del ácido clorhídrico.—Hiérvese 1 gr de substancia con 500 cm^3 de agua, como en el caso precedente (1). La parte insoluble recogida en el filtro y lavada, se deseca, se calcina y se pesa en estado de SnO_2. 1 gr de SnO_2 = 0.78808 gramos de Sn.

El líquido filtrado se valora con un álcali normal, en presencia de fenolftaleína. 1 cm^3 de álcali N = 0,0365 gr de HCl ó 0,0355 gramos de Cl.

* * *

El cloruro estánnico de buena calidad no ha de contener más que pequeñas cantidades de las diversas impurezas mencionadas. El contenido en SO_3 no debe pasar de 0,04 por 100. De hierro sólo deben existir indicios. El cloruro sólido ha de contener por lo menos 45,4 por 100 de Sn. El cloruro de sodio hállase a menudo hasta en proporción de 5 por 100, y aun mayor.

Las llamadas *Composiciones* o *Soluciones de estaño*, los *Mordientes de estaño*, *Nitromuriatos*, *Sulfomuriatos de estaño*, consisten en soluciones de cloruro estánnico y estannoso con cantidades variables de ácido sulfúrico o nítrico, de sales amoniacales, de zinc o de hierro, cloruro de sodio, etc.; su valor depende principalmente del contenido en estaño total.

CLORURO ESTANNOSO

$$Sn\,Cl_2 + 2\,H_2O = 226$$

Cristales blancos o amarillentos, solubles en agua, alterables al aire húmedo. Puede hallarse impurificado por oxicloruro (insoluble), hierro, etc. (V. Cloruro estánnico) o sofisticado con cloruro sódico, sulfatos de sodio, de magnesio o de zinc.

Descúbrense las diversas impurezas por los mismos métodos expuestos para el Cloruro estánnico (n. 1, 3, 7, 8, 9).

---

(1) Si el cloruro estánnico contiene sal estannosa, se agrega, antes de hervir, un poco de agua de bromo.

La presencia de *oxicloruro* se advierte por la incompleta solubilidad de la sal en el agua y en el alcohol.

Su valor depende esencialmente del contenido en estaño estannoso, que se determina así:

Determinación cuantitativa (según Goppel y Fränkel).—Disuélvense 3-4 gr de cloruro en 30-40 cm^3 de ácido clorhídrico al 10 por 100, y se diluye en agua hasta 500 cm^3; 50 cm^3 del líquido se tratan, en frasco de tapón esmerilado, con 50 cm^3 de solución decinormal de bicromato potásico; al cabo de 15 minutos se agregan 10-15 cm^3 de solución de yoduro potásico y 5-10 cm^3 de ácido clorhídrico (una y otro al 1 : 10); al cabo de media hora se diluye con 200 cm^3 de agua y se valora el yodo liberado con solución decinormal de hiposulfito, y engrudo de almidón. La diferencia (en centímetros cúbicos) entre la solución de bicromato y la de hiposulfito $\times 0{,}0113 =$ $= Sn Cl_2 + 2 H_2O$; y $\times 0{,}00595 = Sn$ en la cantidad de substancia tomada para la valoración.

Hállase en el comercio cloruro estannoso a 99-100 por 100 y a 96,8-98,7 por 100, en los que se garantiza el 51-52 por 100 de Sn. Las sofisticaciones con sulfatos de zinc o de magnesio son actualmente raras.

CLORURO FÉRRICO

$Fe Cl_3 + 6 H_2O = 270{,}22$

Masas cristalinas, anaranjadas, delicuescentes, que pueden hallarse impurificadas por oxicloruro (insoluble), cloro y ácido clorhídrico libres, cloruro ferroso, arsénico, nitratos, metales extraños. Sométese a los siguientes ensayos:

1. **Solubilidad.**—Trátase 1 parte de la sal con 1 parte de agua: en ausencia de oxicloruro la disolución es completa y el líquido se mantiene límpido aun después de adicionado de 5 volúmenes de alcohol,

2. **Cloro y Ácido clorhídrico libres.**—En el vaso que contiene la sal en examen se suspende una tira de papel almidoyodurado y una varilla de vidrio mojada de amoníaco: en presencia de cloro, el papel se vuelve azul; en presencia de ácido clorhídrico, aparecen humos blancos alrededor de la varilla.

3. **Cloruro ferroso.**—La solución 1 : 100 se ensaya con algunas gotas de solución diluída de ferricianuro potásico puro, recién preparada: en presencia de sales ferrosas aparece una coloración azul.

4. **Arsénico.**—A 1 cm^3 de la solución 1 : 1 se agregan 5 cm^3 de reactivo de Bettendorf: no debe observarse coloración parda ni al cabo de una hora.

5. **Nitratos y metales extraños.**—Disuelto 1 gr en 20 cm^3 de agua, se trata con exceso de amoníaco y se filtra; 2 cm^3 del filtrado

se hierven hasta completa expulsión del amoníaco, se mezclan con ácido sulfúrico concentrado y se añade cuidadosamente, de manera que quede sobrenadando, una solución de sulfato ferroso: obsérvase si en la zona de contacto entre los dos líquidos se forma un anillo pardo (*nitratos*).

El resto del filtrado se evapora a sequedad y se calcina para observar si queda residuo apreciable (*metales extraños*).

CLORURO DE MAGNESIO

$Mg\,Cl_2 + 6\,H_2O = 203{,}34$

Cristales incoloros, delicuescentes, solubles en agua y en alcohol. Puede contener especialmente sulfatos y sales de sodio; y alguna vez también fosfatos, metales pesados, cal, amoníaco: impurezas que se descubren por los siguientes ensayos:

1. **Solubilidad.**—3 gr con 15 cm^3 de alcohol absoluto deben dar una solución límpida si la sal es pura; si queda un residuo insoluble, búscanse en él las *sales sódicas*.

2. **Sulfatos.**—La solución 1 : 10, acidulada con ácido clorhídrico, se ensaya con cloruro de bario.

3. **Fosfatos.**—2 gr disueltos en 40 cm^3 de solución de cloruro amónico al 10 por 100 se tratan con 6 cm^3 de amoníaco y se observa si se produce un enturbiamiento en el transcurso de 12 horas.

4. **Metales pesados-Cal.**—La solución 1 : 20 se trata con hidrógeno sulfurado, observando si se enturbia, ya en seguida, ya después de saturar con amoníaco (*metales pesados*).

La misma solución se trata con cloruro amónico en exceso y después con oxalato amónico (*cal*).

5. **Amoníaco.**—Véase Cloruro estánnico.

CLORURO MERCÚRICO

$Hg\,Cl_2 = 270{,}98\ (271)$

Cristales blancos o masas cristalinas solubles en unas 16 partes de agua (a 15°), en 2,5 partes de alcohol de 90° o en 14 partes de éter. Puede contener, como impurezas, sales de sodio, de manganeso, de zinc o de otros metales, arsénico, calomelanos, y estas impurezas se descubren con los ensayos 1 a 3. La valoración del cloruro mercúrico, especialmente en los preparados a base de esta sal, se lleva a cabo por los métodos indicados en el n.° 4.

1. **Impurezas en general.**—Disuelto 1 gr en 10 cm^3 de agua y acidulado con ácido clorhídrico, se trata con un exceso de hidrógeno sulfurado: si la sal es pura debe resultar un precipitado negro y un

líquido incoloro, el cual, evaporado a sequedad, no ha de dejar residuo apreciable (metales alcalinos, alcalinotérreos, etc.).

2. **Arsénico.**—El precipitado de sulfuro, obtenido en el ensayo n. 1, se trata con amoníaco diluído y se filtra; el líquido filtrado, acidificado con ácido clorhídrico, no ha de amarillear ni dar precipitado amarillo.

3. **Calomelanos.**—1 gr ha de disolverse completamente en alcohol y en éter.

4. **Determinación cuantitativa.**—La valoración del cloruro mercúrico en las pastillas de sublimado, en los algodones, en las gasas y demás preparados antisépticos a base de la misma sal, se puede efectuar por los siguientes métodos:

a) Método yodométrico.—Si se trata de sublimado o de pastillas de sublimado, se toman 2 ó 3 gr y se disuelven en agua, diluyendo la solución hasta 500 cm^3. Si se trata de algodón, gasa u otros objetos, que generalmente están preparados con 0,5 por 100 aproximadamente de cloruro mercúrico, se toman 20-25 gr para hacerlos digerir por algunas horas en agua, luego se exprimen bien, se lavan, y el líquido se filtra y diluye con agua hasta 500 cm^3. Sepárase de la solución obtenida una parte alícuota, que venga a contener 0,05 a 0,10 gr de sublimado, se acidula con un poco de ácido clorhídrico y se precipita, en caliente, con hidrógeno sulfurado. Recógese en un filtro el sulfuro de mercurio formado y se lava con agua; luego se introduce, junto con el filtro, en un frasco de tapón esmerilado, se agrega un poco de agua (20-25 cm^3), unos 5 cm^3 de sulfuro de carbono y un exceso de solución $\frac{N}{10}$ de yodo (generalmente bastan 20-25 cm^3). Agítase vivamente, y se valora el exceso de yodo con solución $\frac{N}{10}$ de tiosulfato sódico (indicador, engrudo de almidón) (1). La diferencia entre el número de centímetros cúbicos de solución de yodo empleada y el de centímetros cúbicos de la de tiosulfato sódico que se ha debido emplear, multiplicada por 0,01356, da el $Hg\,Cl_2$ contenido en la cantidad de solución tomada para la valoración.

b) Método alcalimétrico o a la hidracina (2), especialmente adecuado al análisis de las pastillas o comprimidos de sublimado corrosivo. Disuélvese una pastilla en un poco de agua caliente, agréganse 20 cm^3 de solución, saturada en frío, de sulfato de hidra-

---

(1) El sulfuro de mercurio reacciona con el yodo en disolución en el yoduro de potasio según la ecuación:

$$Hg\,S + 2\,I + 2\,IK = Hg\,I_2 + 2\,IK + S.$$

La adición de sulfuro de carbono tiene por objeto la disolución del azufre liberado en la reacción.

(2) Según Rimini, *Rend. R. Acc. Lincei*, XV, 2, pág. 323 y *Boll. chim. armac.*, 1908, pág. 145.

cina, previamente neutralizada en presencia de metilnaranja, y después 10 cm^3 (exactos) de solución normal de hidrato sódico; agítase y déjase en reposo por algunos minutos; se filtra, se lava bien con agua caliente y en el filtrado se valora el exceso de hidrato sódico mediante ácido sulfúrico $\frac{N}{10}$ (indicador, metilnaranja). 1 cm^3 de Na OH normal = 0,1084 gr de $Hg\,Cl_2$.

CLORURO MERCURIOSO

$Hg_2Cl_2 = 470,9$

Polvo blanco, insoluble en agua, en alcohol y en éter. Hállanse en el comercio: *Calomelanos sublimado*, que al microscopio aparece formado por cristalitos transparentes; *Calomelanos al vapor*, formado por partículas opacas, o cuando más, transparentes en los bordes; *Calomelanos precipitado*, formado por pequeñísimas partículas amorfas, opacas (cuando la sal está finamente pulverizada, dejan de percibirse los caracteres microscópicos mencionados). Como impurezas o falsificaciones puede contener: cloruro mercúrico, cloroamiduro de mercurio (precipitado blanco), cloruro de sodio, sulfato de bario, caolín, carbonato de plomo, yeso, creta, etc. Los principales ensayos que pueden efectuarse son los siguientes:

1. **Substancias fijas.**—1 gr calentado en crisol de porcelana no ha de dejar residuo apreciable.

2. **Cloruro mercúrico.**—1 gr se agita con 10 cm^3 de agua, se filtra y el filtrado se ensaya con nitrato de plata y con hidrógeno sulfurado: es tolerable solamente una ligera opalescencia con el primero y un ligero pardeamiento con el segundo.

3. **Precipitado blanco.**—Trátanse los calomelanos en examen con un exceso de potasa cáustica y se calienta: en presencia de cloroamiduro se desprende amoníaco.

CLORURO DE POTASIO

Véase en el capítulo Abonos el artículo Sales de Stassfurt.

CLORURO DE SODIO

Na Cl = 58,46 (58,5)

Hállase en el comercio en diversos estados de pureza y las sales que con más frecuencia lo impurifican son: cloruros de potasio y de magnesio; sulfatos de sodio, de calcio, de magnesio; substancias

insolubles (arena, arcilla); y a veces pequeñas cantidades de bromuros, yoduros, boratos, sales de litio.

El análisis del cloruro de sodio comprende por lo tanto la investigación de las mencionadas y otras eventuales impurezas (n. 1 a 6); y además algunas determinaciones cuantitativas si se desea conocer la exacta composición de la sal (n. 7).

1. Solubilidad e impurezas varias.—1 gr en 10 cm^3 de agua debe dar un líquido límpido y neutro.

La solución 1 : 10 se ensaya con hidrógeno sulfurado (*metales pesados*), sulfuro amónico (*hierro, zinc*), cloruro amónico, amoníaco y oxalato amónico (*cal*), y una vez separada la cal, si existe, con fosfato sódico (*magnesia*).

2. Sales de potasio. — Reconócense por el color que dan a la llama vista a través de un vidrio de cobalto, o bien disolviendo 1 gr de substancia en un poco de agua, agregando cloruro de platino, evaporando al baño maría, tratando el residuo con 50 cm^3 de alcohol de 80° y observando si en seguida o al cabo de algunas horas se forma un precipitado amarillo cristalino.

3. Sales de litio.—Algunos gramos de sal, finamente pulverizada, se humedecen con alcohol de 90°, se filtra, y el filtrado se examina a la llama (a través de vidrio de cobalto, o mejor al espectroscopio).

4. Sulfatos.—La solución 1 : 10 se trata con cloruro de bario en caliente y se observa si se forma precipitado en seguida o al cabo de algún tiempo.

5. Yoduros - Bromuros. — Humedécense 5 gr con un poco de agua y se filtra; al filtrado se añade un cristalito de nitrito sódico y ácido acético y se agita el conjunto con sulfuro de carbono, que en presencia de bromuros o yoduros se teñirá de violeta o de amarillento.

6. Ácido bórico.—25 gr con 50 cm^3 de alcohol de 95° acidulado con ácido clorhídrico, se calientan un poco agitando; fíltrase, lávase con un poco de alcohol, alcalinízase con hidrato sódico, evapórase al baño maría; trátase el residuo con un poco de ácido clorhídrico diluído y se ensaya la solución con papel de cúrcuma (o mejor papel impregnado de solución alcohólica al 1 por mil de curcumina), que luego se deseca a 100° (enrojecimiento) (1).

7. Determinaciones cuantitativas. — *a)* HUMEDAD. — En un matraz cónico de unos 250 cm^3, cerrado con un embudo, bien seco y tarado, se introducen 5 gr de la sal en examen; caliéntase en baño de arena mantenido a la temperatura de 140°-150°, por 3-4 horas, y después se deja enfriar al aire libre sobre placa de mármol y se vuelve a pesar. La pérdida de peso $\times$ 20 = H_2O por 100.

---

(1) Para la determinación cuantitativa del ácido bórico en la sal, v. *Ann. Labor. Chim. Gabelle,* volumen VI, pág. 57.

b) SUBSTANCIAS INSOLUBLES.—10 gr de sal se disuelven en agua; filtrando a través de filtro desecado a 100° y tarado, recógese en el filtro la parte insoluble; lávase con agua hasta tener casi medio litro de líquido; desécase a 100° y pésase.

El líquido filtrado se diluye exactamente hasta 500 cm³ y sirve para las determinaciones siguientes:

c) CLORO.—50 cm³ de la solución precedente (= 1 gr de sal) se valoran con nitrato de plata por los métodos usuales, 1 cm³ de $AgNO_3$ decinormal $\times 0{,}355 = Cl$ por 100.

d) ÁCIDO SULFÚRICO. — 150 cm³ de la solución (= 3 gr de sal) se acidulan con ácido clorhídrico y se precipitan con cloruro de bario; recógese el sulfato de bario, se lava, se deseca, se calcina y se pesa del modo acostumbrado. $BaSO_4 \times \frac{34{,}335}{3} = SO_3$ por 100.

e) CAL Y MAGNESIA.—150 cm³ de la solución (= 3 gr de sal) se tratan con amoníaco (1) y oxalato amónico; recógese el oxalato cálcico, calcínase fuertemente y se pesa el óxido de calcio correspondiente. $\frac{CaO \times 100}{3} = CaO$ por 100.

El líquido filtrado de la operación precedente se trata con fosfato sódico o amónico; recógese el fosfato amónicomagnésico, se calcina y se pesa en estado de pirofosfato $\frac{Mg\,P_2O_7 \times 36{,}036}{3} = MgO\,\%$.

f) POTASA.—50 cm³ de la misma solución (= 1 gr de sal) se tratan del modo indicado en Sales de Stassfurt para la determinación de los álcalis. Calcúlase después el tanto por ciento en K_2O y en Na_2O.

g) CÁLCULO DE LOS RESULTADOS.—El ácido sulfúrico se reúne primero con la cal, luego con la magnesia, y por fin, si aun queda, con la potasa y por último con la sosa; si queda magnesia, se unirá al cloro, y el resto de cloro se unirá primero a la potasa y después a la sosa.

* * *

El *Cloruro de sodio purísimo* no debe contener ninguna de las citadas impurezas. Encuéntrase fácilmente en el comercio el cloruro sódico químicamente puro, pero en cantidad limitada.

La *Sal* llamada *pura* o *refinada*, que en Italia proviene de las salinas de Volterra y de Lungro, puede contener respectivamente 97-98 y aproximadamente 99,70 % de cloruro de sodio, y da siempre la reacción de los sulfatos y de las sales de calcio; generalmente contiene sólo vestigios de sales de magnesio.

La *Sal común comestible* presenta una composición muy variable: de

(1) Si el amoníaco produce precipitado (hierro, alúmina) se filtra, se lava, y en el filtrado se procede como está descrito.

JUNTA DE INTERCAMBIO DE LIBROS Y REVISTAS FACULTADES

gran copia de análisis se puede deducir que oscila generalmente entre los siguientes límites:

Cloruro de sodio	87-96,40 %
Cloruro de magnesio	indicios-1,40 »
Sulfato de magnesio	indicios-1,60 »
Sulfato de calcio	0,3-1,00 »
Sulfato de sodio	0-1,20 »
Agua	0,10-10,00 »
Impurezas (residuo insol., etc.)	indicios-0,25 »

El *grofo* (costra formada en el fondo de las calderas de cristalización de las salmueras de Volterra) contiene menor cantidad de cloruro de sodio que la sal común (77 a 85 por 100) y notables cantidades de sulfato de calcio (hasta 8 por 100 aproximadamente), de sodio (hasta 8,4 por 100), de magnesio (2 por 100).

La sal común también contiene generalmente pequeñas cantidades de ácido bórico. La sal de Salsomaggiore, consumida en la provincia de Parma y que es la más rica en ácido bórico, contiene de ordinario 0,3-0,5 por 1000 de este ácido; pero en algunos ejemplares se han hallado cantidades mucho mayores: hasta unos 3 gr por Kg de sal. Las sales procedentes de otras salinas italianas son bastante menos ricas en ácido bórico, cuya cantidad rara vez llega a 0,10 por 1000: ordinariamente oscila entre 0,03 y 0,08 gr por Kg de sal. Sólo en un ejemplar de Volterra se ha hallado 0,19 por 1000 de acido bórico, cuya presencia en cambio no se comprobó en las sales de Lungro (sal gema), Cervia y Corneto (1).

Las *sales para el ganado*, las *sales para uso refrigerante* y las destinadas a diversas industrias, se obtienen mezclando sal común, sola o adicionada de grofo, con diversas substancias sofisticantes (2).

En la *Sal para jabonerías* se puede tolerar hasta 1 por 100 de impurezas insolubles y hasta 2 por 100 de sales térreas (cloruros y sulfatos de calcio y de magnesio), según la deliberación de la Unión de jaboneros italianos (1911).

CROMATO DE POTASIO

$K_2C_2O_4 = 194{,}2$

Cristales amarillos, solubles en el agua. Se encuentra en el comercio bastante puro; las impurezas más frecuentes son álcalis libres y sulfatos, y se descubren mediante los siguientes ensayos:

1. **Álcalis libres.** — La solución acuosa, convenientemente diluída, se ensaya con algunas gotas de fenolftaleína.

2. **Sulfatos.** — 3-5 gr en 100 cm³ de agua, acidulados con ácido clorhídrico, se ensayan con cloruro de bario: en ausencia de sulfatos, ni aun al cabo de 12 horas debe haber aparecido enturbiamiento alguno.

3. **Cloruros.**—La solución diluída, calentada con ácido nítrico y nitrato de plata, no ha de dar precipitado.

---

(1) VILLAVECCHIA-BARBONI: *Ann. Labor. Chim. Centrale Gabelle*, VI, pág. 64.
(2) VILLAVECCHIA: *Dizz. di Merceologia*, II.

4. **Alúmina - Tierras**. — La solución 1 : 20 se ensaya con amoníaco y luego con oxalato amónico.

5. **Determinación cuantitativa**.—V. Bicromato potásico.

ESTANNATO DE SODIO

$Na_2Sn\,O_3 + 3\,H_2O = 267$

Cristales o masas cristalinas, duras, blancas, algo eflorescentes, solubles en agua (la solución se enturbia al aire, por formarse óxido de estaño), insolubles en alcohol. Las impurezas más comunes son carbonato, hidrato, cloruro, sulfato de sodio, hierro. Hállanse también en el comercio unas sales dobles constituídas por estannato y arseniato, estannato y tungstato de sodio. Su análisis comprende las siguientes rebuscas y determinaciones:

1. **Solubilidad.**—1 gr con 10 cm³ de agua debe dar solución límpida o apenas opalescente.

2. **Carbonato e hidrato sódico**. — Algunos fragmentos dejados caer en el ácido clorhídrico diluído no deben producir efervescencia (*carbonato*), y disueltos en un poco de agua, y agitando con alcohol absoluto, el líquido no debe adquirir reacción alcalina (*hidrato*).

3. **Cloruros - Sulfatos - Hierro**.—2 gr disueltos con 10 cm³ de agua se acidifican con ácido nítrico; se filtra y se ensaya separadamente el filtrado con nitrato de plata (*cloruros*), con cloruro de bario (*sulfatos*), y con tiocianato amónico (*hierro*).

4. **Arseniato sódico.**—1 gr con 5 cm³ de ácido nítrico diluído 1 : 1 se calienta al baño maría, en capsulita de porcelana, y se evapora a sequedad; el residuo se trata con agua y algunas gotas de ácido nítrico y se filtra; al filtrado se agrega un exceso de nitrato argéntico, se vuelve a filtrar si fuere preciso, y sobre el líquido límpido se vierte con mucho tino amoníaco muy diluído: en presencia de arseniato se forma un anillo rojizo en la zona de contacto de los dos líquidos.

5. **Tungstato sódico.**—1-2 gr disueltos en 10 cm³ de agua y filtrados, se tratan con un exceso de ácido clorhídrico: en presencia de tungstato se forma un precipitado gelatinoso blanco amarillento, que por adición de una pequeñísima cantidad de polvo de zinc y calentando ligeramente, se vuelve azul.

6. **Determinación del álcali.** — Disuélvense 10 gr en agua, y se diluye la solución hasta 100 cm³; 10 cm³ del líquido (= 1 gr de substancia) se valoran con ácido normal y anaranjado de metilo. 1 cm³ de ácido N = 0,031 gr de Na_2O.

Así se obtiene el álcali total expresado en Na_2O, del cual se resta la cantidad correspondiente al óxido de estaño hallado con

arreglo al núm. 7 (por 1 parte de SnO_2 precisan 0,4106 partes de Na_2O) y el resto representa el álcali libre.

7. Determinación del estaño.—Disuélvese 1 gr en agua y ácido clorhídrico; agréganse algunas virutas de aluminio puro, se deja reaccionar en frío aprox. por media hora, se agrega más ácido clorhídrico concentrado, se calienta, en corriente de anhídrido carbónico, hasta completa disolución del estaño esponjoso separado y se procede como se ha indicado en el artículo Cloruro estannoso (determinación cuantitativa).

* * *

El estannato sódico comercial nunca es completamente soluble en agua; pero se requiere que se disuelva lo más posible. El contenido en estaño puede variar de 30 a 44 por 100 (valor teórico 44,85), correspondiente a 38-56 por 100 de SnO_2. Son variables las porciones de álcali libre (hasta 5 por 100), de cloruros, sulfatos, arseniato y tungstato (se han hallado estannatos comerciales con 2-50 por 100 de cloruro sódico y con 15-20 por 100 de arseniato).

Para usos de tintorería requiérense sobre todo la ausencia de hierro y la escasez de álcali libre.

ÉTER

$C_4H_{10}O = 74$

Líquido incoloro, de olor especial, ligero, volatilísimo, neutro, de D = 0,720-0,722, punto de ebullición 35°, poco soluble en el agua (10-12 por 100), miscible con el alcohol. El éter comercial contiene casi siempre cantidades más o menos notables de agua, de alcohol, de ácidos libres; el éter acuoso viejo puede contener agua oxigenada u otros compuestos peroxidados, que pueden causar explosiones cuando el éter se evapora. Los ensayos que conviene efectuar, además de las determinaciones del peso específico y del punto de ebullición, son los siguientes:

1. Agua.—Agitando el éter acuoso con sulfato de cobre anhidro, éste se teñirá de azul; con éter anhidro se mantendría blanco. Un trocito de sodio recién cortado sumergido en éter perfectamente anhidro, conserva su brillo por algunas horas y en éter húmedo se cubre en seguida de una capa opaca, mientras se desprenden abundantes burbujas de hidrógeno.

2. Alcohol. — 10 cm^3 agitados con igual cantidad de agua (en probeta cerrada) no deben disminuir de volumen más que $\frac{1}{10}$; el agua separada no debe dar la reacción del yodoformo con yodo y sosa cáustica.

3. Acidez.—A 20 cm^3 se agregan 10 cm^3 de agua y algunas gotas de fenolftaleína. Se agita y se observa cuánta solución alcalina

valorada es precisa para producir un color rojo. Con un buen éter deben bastar 0,1-0,2 cm³ de álcali $\frac{N}{100}$ para dar la coloración.

4. Agua oxigenada - Peróxidos.—10 cm³ de éter y 1 cm³ de solución de yoduro potásico (1:10) se sacuden en una probeta bien cerrada: si el éter es puro no debe aparecer coloración alguna, ni aun al cabo de 1 hora de reposo en la obscuridad.

5. Aldehidos - Productos vinílicos.—5 cm³ de éter con 1 cm³ de agua y 5 gotas de reactivo de Nessler no han de haberse enturbiado al cabo de 5 minutos.

6. Compuestos sulfurados.—10 cm³ se agitan con una gota de mercurio límpido: en presencia de compuestos sulfurados, el mercurio se separa con la superficie pardeada o ennegrecida.

FERRICIANURO DE POTASIO (Prusiato rojo)

$K_6Fe_2(CN)_{12} = 658.6$

Cristales rojo obscuros, anhidros, solubles en agua, insolubles en alcohol. Puede contener las mismas impurezas que el prusiato amarillo y se rebuscan de igual manera (V. art. siguiente). Además puede contener ferrocianuro, que se descubrirá por el ensayo n. 1. La determinación cuantitativa del ferricianuro se llevará a cabo por el método descrito en el n. 2.

1. Ferrocianuro. — La solución (1:20), se trata con algunas gotas de cloruro férrico diluido: si el prusiato rojo es puro no se observará más que un ligero pardeamiento, pero si contiene ferrocianuro se producirá una coloración o un precipitado azul.

2. Determinación cuantitativa.—Para proceder a ella, se reduce el ferricianuro a ferrocianuro y luego se valora éste.

2 gr disueltos en 100 cm³ de agua se tratan con un exceso de potasa cáustica y luego con solución de sulfato ferroso, gota a gota y agitando, hasta que se forma un precipitado negro; dilúyese hasta 500 cm³, se filtra y en 25 cm³ del filtrado (= 0,1 gr de substancia) se determina el ferrocianuro por el método descrito en el artículo Ferrocianuro, n. 5. De la cantidad y del título del permanganato empleado se deduce el ferricianuro, sabiendo que $Fe \times 11{,}769 = K_6Fe_2(CN)_{12}$.

Si el prusiato rojo contuviese ferrocianuro, se determinaría aparte antes de la reducción, para restar el resultado después.

FERROCIANURO DE POTASIO (Prusiato amarillo)

$K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2O = 422{,}4$

Cristales amarillos de limón, solubles en agua. Como impurezas habituales puede contener pequeñas cantidades de carbonatos, sul-

fatos, cloruros, sosa. Estas impurezas se descubren por los ensayos indicados en los n. 1, 2, 3 y 4. Además se puede proceder a una determinación cuantitativa del ferrocianuro, siguiendo el método descrito en el n. 5.

1. **Carbonatos.** — La sal pulverizada se humedece con ácido clorhídrico para observar si se produce efervescencia.

2. **Sulfatos.**—La solución 1:20, acidulada con ácido clorhídrico, se ensaya con cloruro de bario.

3. **Cloruros.** — 1 gr se funde con 2 gr de nitro en un crisol de porcelana; la masa fundida se trata con agua, se acidula con ácido nítrico y se ensaya con nitrato de plata.

4. **Sosa.**—La solución de 1-2 gr en 100 cm^3 de agua se acidula con un poco de ácido clorhídrico y se trata con un ligero exceso de cloruro férrico; fíltrase y en el filtrado se precipita el exceso de hierro mediante el amoníaco; fíltrase nuevamente y en el filtrado, concentrado hasta pequeño volumen, se busca el sodio con piroantimoniato potásico.

5. **Determinación cuantitativa.**—Disuélvense en agua 10 gr y la solución se diluye hasta 1 litro; 10 cm^3 (= 1 gr de substancia) se pasan a una cápsula de porcelana, se diluyen con unos 250 cm^3 de agua, se acidulan con ácido sulfúrico diluído y se valoran con permanganato hasta coloración roja persistente. Conociendo el valor en hierro del permanganato, se calcula el ferrocianuro, sabiendo que $Fe \times 7{,}56 = K_4 Fe(CN)_6 . 3 H_2O$.

El prusiato amarillo del comercio es de ordinario bastante puro, pues contiene al menos 99 por 100 de $K_4 Fe(CN)_6 . 3 H_2O$.

FORMALDEHIDO

$CH_2O = 30$

En el comercio se encuentra la solución acuosa de aldehido fórmico, con el nombre de *Formol* o *Formalina*, y es un líquido incoloro, de olor irritante especial, de D = 1,08 aproximadamente, y contiene 35 a 40 gr de formaldehido por cada 100 cm^3. El producto comercial puede estar impurificado por ácidos fórmico y acético, alcohol metílico, acetona, cloruros, sulfatos, cobre, calcio; su valor depende esencialmente de su riqueza en CH_2O.

1. **Acidez.**—Ensáyase con papel de tornasol; es tolerable una ligera acidez, correspondiente a 1 gota de álcali normal por cada centímetro cúbico de formaldehido.

2. **Ácido sulfúrico - Ácido clorhídrico - Metales.**—Descúbrense con los reactivos usuales en la solución diluída 1 : 5.

3. **Alcohol metílico.**—Trátanse 50 cm^3 con 100 cm^3 de amo-

níaco al 10 por 100, con el cual el formaldehido se combina para formar exametilentetramina; déjase en reposo, al menos por 6 horas, en vasija cerrada y luego se destila la mayor parte del líquido. El destilado se acidifica con un ligero exceso de ácido sulfúrico diluído y se redestila, anotando la temperatura a que pasan las primeras fracciones: en presencia de alcohol metílico, éstas destilan alrededor de 66° y en ellas se pueden ensayar las reacciones del alcohol metílico (V. Cap. Espíritus y licores: Rebusca de los desnaturalizantes).

Recogiendo 50 cm³ del destilado (después de acidular) para determinar el peso específico, se puede conocer aproximadamente la cantidad de alcohol metílico existente en el formaldehido en examen, haciendo uso de la tabla de la página 62.

4. **Acetona.**—Trátanse algunos centímetros cúbicos con hidrato sódico y solución de yodo: en presencia de acetona se formará en seguida y en frío yodoformo.

5. **Determinación del formaldehido** (método yodométrico según Fresenius y Grunhut).—Dilúyense 25 cm³ con agua hasta 500 cm³; 5 cm³ de la solución (= 0,25 cm³ de substancia) se introducen en un frasco de tapón esmerilado, de unos 200 cm³ de capacidad; agréganse rápidamente, mediante probeta graduada, 30 cm³ de solución normal de hidrato sódico y luego, con una bureta y agitando, 50 cm³ de yodo $\frac{1}{5}$ N (el líquido ha de quedar teñido de amarillo); ciérrase el frasco, se agita vivamente por medio minuto, y se agregan 40 cm³ de ácido sulfúrico normal (con probeta graduada); se vuelve a cerrar, se deja en reposo por algunos minutos, y por fin se valora el exceso de yodo mediante solución $\frac{N}{10}$ de tiosulfato sódico.

2 cm³ de tiosulfato $\frac{N}{10}$ = 1 cm³ de yodo $\frac{N}{5}$ = 0,003 gr de CH_2O. El número de centímetros cúbicos de yodo $\frac{N}{5}$ consumidos × 1,2 = gr de CH_2O en 100 cm.³

El método no es aplicable en presencia de cantidades apreciables de acetona, pero este caso no ocurre con frecuencia.

* * *

El formaldehido comercial no ha de contener menos de 35 gr de CH_2O en 100 cm³. El alcohol metílico se encuentra a menudo adicionado en proporción de 10-25 por 100 en volumen, con objeto de impedir la polimerización del formaldehido, especialmente en las soluciones más concentradas (hacia 40 por 100). Alguna vez se substituye el alcohol metílico por otros productos, como alcohol ordinario, acetona, cloruro de calcio, etc.

BIBLIOTECA PUBLICA PROVINCIAL · BOS

FOSFATO DE SODIO (Fosfato bisódico)

$Na_2HPO_4 + 12\,H_2O = 358{,}3$

Cristales más o menos grandes, incoloros, fácilmente eflorescentes, solubles en agua con reacción ligeramente alcalina. Las impurezas más comunes son carbonatos, cloruros, sulfatos, arsénico, que se descubren por los ensayos 1 a 4. El contenido en fosfato puro se deduce de la determinación del ácido fosfórico (n. 5).

1. **Solubilidad.** — 1 parte de sal en 10 partes de agua ha de dar una solución límpida e incolora.

2. **Carbonatos.**—Déjanse caer algunos cristales en ácido clorhídrico y se observa si ocurre algún desprendimiento de gas..

3. **Cloruros - Sulfatos.**—La solución 1 : 10, acidulada con ácido nítrico diluído se ensaya con cloruro de bario o con nitrato de plata.

4. **Arsénico.**—1 gr de substancia con 5 cm^3 del reactivo de Bettendorf no ha de dar coloración ni al cabo de una hora.

5. **Determinación del ácido fosfórico.** — Disuélvense 25 gr en agua y se diluye hasta 1 litro; en 20 cm^3 de la solución (= 0,5 gr de substancia) se precipita el ácido fosfórico con la mixtura magnesiana (V. Cap. Abonos: Determinación del ácido fosfórico *A*), y se pesa el fosfato amónico magnésico después de haberlo transformado en pirofosfato de magnesio por calcinación. 1 gr de $Mg_2P_2O_7$ = = 3,216 gr de $Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$ = 0,6376 gr de P_2O_5.

El fosfato sódico comercial de buena calidad contiene aproximadamente 98 por 100 de $Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$, o sea 19,4-19,5 por 100 de P_2O_5.

HIDROSULFITOS

Son productos usados en tintorería y otras industrias, y de los cuales se encuentran diversos tipos en el comercio, de nombre y composición variada, como por ejemplo, *Hidrosulfito*, *Rongalita*, *Hiraldita*, *Decrolina*. El principio activo de tales productos es el *Hidrosulfito de sodio* $Na_2S_2O_4$, o bien el *Hidrosulfito-formaldehido* o *Sulfoxilato de sodio* $Na\,H\,SO_2 \cdot CH_2O + 2\,H_2O$, o las correspondientes sales de zinc. Para regular su acción se agrega, según la marcha, óxido de zinc, litopón, pequeñas cantidades de substancias catalíticas (escarlata de indulina, azul patentado, etc.). Como impurezas pueden contener especialmente un exceso de agua, bisulfito, sulfito y sulfato. Pero su valor depende del contenido en principio activo (hidrosulfito o sulfoxilato), que se determina de ordinario por el siguiente método:

Determinación cuantitativa.—Fúndase en el poder reductor de los hidrosulfitos con respecto al índigo: 1 parte de hidrosulfito sódico corresponde a 1,505 partes de índigo puro; 1 parte de sulfoxilato

sódico corresponde a 1,705 partes de índigo puro. Según se trate de uno u otro compuesto, se procede de los siguientes modos:

a) En el Hidrosulfito sódico.—1,505 gr de índigo purísimo y 9 gr de ácido sulfúrico monohidratado se calientan por 6 horas a 40-50°, agitando de cuando en cuando; después de enfriar se vierte en el agua, se filtra, se lava completamente el filtro y se diluye el filtrado hasta 1 litro.

Por otra parte, 5 gr del hidrosulfito en examen se disuelven en 10 cm^3 de solución de hidrato sódico a 38-40° Bé, se diluye hasta 500 cm^3 con agua recién hervida, y se substituye por gas del alumbrado el aire del cuello del matraz. La solución se aspira (no se vierte) después en una bureta.

En un matraz cónico con tapón de 3 orificios, por uno de los cuales se introduce el extremo de la bureta que contiene la solución del hidrosulfito, por otro un tubo conductor del gas, que penetra hasta casi tocar la superficie del líquido contenido en el matraz, y por el tercero un tubo de escape, se introducen 100 cm^3 de la solución de índigo; hácese pasar una corriente de gas del alumbrado, y luego se deja caer de la bureta, poco a poco y agitando, la solución de hidrosulfito, hasta desaparición del color azul del líquido para convertirse en amarillo verdoso. Dividiendo 1000 por el número de centímetros cúbicos de la solución de hidrosulfito empleados, se obtendrá el % de $Na_2S_2O_4$ en la substancia examinada.

b) En el Sulfoxilato de sodio (hidrosulfito-formaldehido).—La solución de índigo se prepara como en el caso precedente, pero con 1,705 gr de índigo puro. A 100 cm^3 de esta solución se agregan 10 cm^3 de ácido acético glacial, se calienta, hasta hervir, por 5 minutos, se hace pasar gas del alumbrado y se valora con la solución de sulfoxilato al 10 por 1000, como en el caso precedente. Dividiendo 1000 por el número de centímetros cúbicos empleados, se tiene el % en $Na\,H\,SO_2 \cdot CH_2O + 2\,H_2O$.

Si se trata de *sulfoxilato de zinc,* se pesan 14 gr y se disuelven en agua fría junto con 90 gr de cloruro amónico y 60 cm^3 de amoníaco de 25 por 100, se filtra y se completa 1 litro. Con esta solución se valoran 100 cm^3 de la de índigo (1,705 por 1000) adicionada de 10 cm^3 de ácido acético, como antes se ha descrito. Siendo n el número de centímetros cúbicos de solución de sulfoxilato empleados, el tanto por ciento de sulfoxilato de zinc $(Zn\,H\,SO_2 \cdot CH_2O)_2O$ será igual a $\frac{10930}{14 \times n}$.

LACTATO DE POTASIO

Se halla en el comercio, para usos tintoriales, con el nombre de *Lactolina*, un lactato ácido de potasio $KH_5C_3O_3 + H_6C_3O_3$, en forma

de líquido siruposo, amarillo pardusco, y con 50 por 100 aproximadamente en peso de dicho lactato ácido.

Bajo los nombres de *Lactolina A* y *Lactolina B* se comprenden los correspondientes lactatos ácidos de sodio y de amonio.

Las impurezas de estos productos son las mismas que las del ácido láctico y se descubren del mismo modo (V. Acido láctico).

El ácido libre se determina mediante valoración con álcali N y fenolftaleína; el ácido total mediante oxidación con permanganato, según Ulzer y Seidel (V. Acido láctico).

MAGNESIA (Óxido de magnesio)

Mg O = 40,36 (40)

El óxido de magnesio puro (*Magnesia cáustica* o *calcinada*) es un polvo amorfo, blanco, ligero, que puede contener, como impurezas, carbonato de magnesio y pequeñas cantidades de sales extrañas (de calcio, de álcalis, de metales pesados). La *Magnesia bruta* (*Magnesita calcinada*), para usos técnicos, se halla en trozos o en polvo de color variable entre el blanco rosado y el gris obscuro, y puede contener cantidades más o menos notables de carbonatos, óxido de hierro, alúmina, cal, sílice y silicatos.

El análisis de la magnesia pura comprende esencialmente la rebusca cualitativa de las impurezas más comunes (n. 1 a 4); para el análisis de la magnesita calcinada son precisas determinaciones cuantitativas, especialmente del óxido de magnesio, de la cal, del hierro, de los carbonatos, de la sílice (n. 5 a 7).

1. **Carbonatos - Substancias insolubles.**—1 gr en suspensión en 10 cm^3 de agua y tratado con 10 cm^3 de ácido clorhídrico diluído 1 : 1, ha de dar, en caliente, solución límpida, incolora, y sin desprendimiento de gas.

2. **Cloruros - Sulfatos.**—La solución nítrica 1 : 10 no debe enturbiarse con nitrato de plata ni con cloruro de bario.

3. **Fosfatos (y arsénico).**—2 gr disueltos en la menor cantidad posible de ácido clorhídrico, adicionados de 40 cm^3 de solución de cloruro amónico al 10 por 100 y de 10 cm^3 de amoníaco de D = 0,910 no deben enturbiarse ni aun al cabo de 12 horas.

4. **Metales pesados - Cal.**—1 gr disuelto en ácido clorhídrico diluído no ha de dar color azul con ferrocianuro potásico (*hierro*), ni enturbiarse con hidrógeno sulfurado, ni aun después de saturar con amoníaco (*cobre, plomo, hierro, zinc*); y tratado con fuerte exceso de cloruro amónico y luego con amoníaco y oxalato amónico, no debe aparecer enturbiamiento ni aun al cabo de 12 horas (*cal*).

5. **Determinación de los carbonatos.**—Se lleva a cabo por uno de los métodos indicados para la determinación del anhidrido carbó-

nico en la caliza y en la marga (V. Cap. Materiales aglomerantes de construcción).

6. **Determinación de la sílice, del hierro, de la alúmina y de la cal.**—1 a 3 gr de magnesia, según la pureza de la muestra en examen, se disuelven en ácido clorhídrico concentrado (o mejor en agua regia) en caliente; evapórase a sequedad, caliéntase el residuo a 110°, se trata con ácido clorhídrico y se filtra. La porción insoluble, que queda en el filtro, lavada, calcinada y pesada, da la sílice.

Al líquido filtrado se agrega un exceso de cloruro amónico, luego amoníaco (en ligero exceso) y así se precipitan el hierro y la alúmina, que se pesan en estado de óxidos, siguiendo las habituales normas.

Separados hierro y alúmina, precipítase en el líquido filtrado la cal con oxalato amónico. Pero el oxalato cálcico obtenido en la primera precipitación se redisuelve en ácido clorhídrico diluído y se reprecipita con oxalato amónico, previa adición de cloruro amónico y amoníaco, para eliminar completamente la magnesia.

7. **Determinación de la magnesia.**—En las magnesitas calcinadas puede convenir conocer el contenido en magnesia total o en magnesia al estado de óxido.

a) MAGNESIA TOTAL (Método de Meyerhofer).—5 gr de la muestra en examen, finamente pulverizada, se atacan con agua regia, al baño maría; evapórase a sequedad; caliéntase el residuo en estufa a 180-200° por media hora; redisuélvese en un poco de ácido clorhídrico en caliente, se filtra y se diluye la solución hasta 1 litro.

20 cm^3 de esta solución (= 0,1 gr de substancia) se vierten en un vaso y se agregan sucesivamente: 5 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado, 100 cm^3 de una solución de ácido cítrico amoniacal (en 1 litro, 100 gr de ácido cítrico y 333 cm^3 de amoníaco de D = 0,910), 20 cm^3 de solución de fosfato sódico al 10 por 100, y 15 cm^3 de amoníaco concentrado (con esto precipita sólo la magnesia, en estado de fosfato amónico magnésico, mientras las otras bases se mantienen disueltas); agítase bien el conjunto por 5 minutos, déjase en reposo por 2 horas, se filtra (preferentemente en crisol de Gooch), se lava y se calcina el fosfato amónico magnésico así obtenido. El peso del pirofosfato, multiplicado por 360, da el MgO por 100.

b) MAGNESIA EN ESTADO DE ÓXIDO (Método Fortini) (1).—Para esta determinación se necesita un pequeño calorímetro, cuyo recipiente no sea atacable por el ácido clorhídrico, y un termómetro exacto; puede servir muy bien el termoleómetro de Tortelli, descrito en el capítulo Substancias grasas (Métodos generales, n. 21).

En el recipiente del termoleómetro se vierten 25 cm^3 de ácido clorhídrico (ácido de D=1,19 y agua en volúmenes iguales); al cabo de

(1) *Ann. Labor. Chim. Gabelle*, vol. VI, pág. 509.

algunos instantes se observa la temperatura indicada por el termómetro agitador, y se agrega una cantidad exactamente pesada de la magnesia en examen (0,5-1,0 gr) y se agita hasta que el termómetro deje de subir. La diferencia entre la temperatura máxima final y la inicial, da la elevación de temperatura debida al calor desarrollado en la reacción entre el óxido de magnesio y el acido clorhídrico, elevación que es proporcional al calor de reacción para un calorímetro y una cantidad de ácido dados. Utilizando el termoleómetro de Tortelli y empleando la cantidad indicada de ácido clorhídrico, por 1 gr de Mg O se tienen 37° de aumento de temperatura.

Los carbonatos y demás impurezas de las magnesitas calcinadas no producen desarrollo de calor apreciable al reaccionar con el ácido clorhídrico; pero el óxido de calcio se comporta exactamente como el de magnesio.

* * *

La magnesia pura, para uso farmacéutico y de los laboratorios químicos, debe corresponder a los ensayos 1 a 4.

Las magnesitas calcinadas para preparar cementos de magnesia, masas calorífugas o aislantes, piedras artificiales y otros productos semejantes, deben contener pocos carbonatos (no han de perder más de 5 por 100 por calcinación), no más de 4 por 100 de óxido de calcio y 85-90 % de óxido de magnesio. Las destinadas a uso metalúrgico (materiales refractarios) no contienen carbonatos, y pueden contener cantidades notables de óxido de hierro (hasta 10 por 100) además de óxido de manganeso, cal, alúmina, sílice.

MORDIENTES DE CROMO

Entre los compuestos de cromo usados en tintorería y tenería, además del ácido crómico, los cromatos y los bicromatos de potasio y de sodio, ya tratados aparte (V. los correspondientes artículos), hay que señalar todavía los siguientes:

Acetato de cromo, neutro, $Cr(C_2H_3O_2)_3$, o básico, $CrOH(C_2H_3O_2)_2$, en solución verde o violeta, a 20°, 24°, 30° Bé, y en estado seco; *Sulfoacetato* o *Nitroacetato de cromo*, sales mixtas de acetato y sulfato o nitrato de cromo en proporciones variables.

Cloruro de cromo, en solución a 20°-30° Bé, que ordinariamente contiene cloruros básicos $CrCl(OH)_2$, $CrCl_2(OH)$ o $Cr_2Cl_3(OH)_3$, a menudo impurificadas por sales alcalinas, sulfatos, hierro.

Fluoruro de cromo, $CrF_3 + 4\ H_2O$, en cristalitos o polvo de color verde.

Formiato de cromo, $Cr(HCO_2)_3$ o $CrOH(HCO_2)_2$, en solución verde.

Hidrato de cromo, $Cr(OH)_3$, en pasta o en polvo verde gríseo.

Sulfato de cromo, $Cr_2(SO_4)_3 + 15\ H_2O$ y *Sulfato básico*, de composición variable, además del *Sulfato de cromo y potasio* o *Alumbre*

de cromo, $Cr_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 24\ H_2O$, en bellos cristales de color rojo violáceo obscuro, y mezclas en proporciones variables de sulfato de cromo más o menos básico con sulfato de sodio (a menudo también con formiato), ya en solución verde, ya en pequeños fragmentos verdes de apariencia cristalina. Todos estos sulfatos pueden estar impurificados por yeso, ácido sulfúrico libre, substancias alquitranosas.

El análisis de los mencionados productos comprende la investigación de las bases y de los ácidos y de las eventuales impurezas (especialmente del hierro), que se practica por los métodos usuales, y especialmente la determinación del cromo, que se lleva a cabo por los dos métodos siguientes:

Determinación cuantitativa del cromo.—Se puede verificar por pesada del sesquióxido de cromo, o bien volumétricamente.

a) Por pesada: La substancia en examen (5-10 gr si se trata de soluciones, 1-2 gr si de productos sólidos) se diluye o se disuelve en agua (el hidrato se disuelve en ácido clorhídrico), se agrega un exceso de cloruro o nitrato amónico, después un ligero exceso de amoníaco, se hierve hasta que el líquido sobrepuesto al precipitado se halle enteramente decolorado, se filtra, se lava el precipitado con agua que contenga nitrato amónico, se deseca, calcina y pesa. Así se obtiene el sesquióxido de cromo Cr_2O_3. 1 parte de $Cr_2O_3 = 0{,}6853$ partes de Cr.

b) Volumétricamente: 10 gr de solución o 1 gr de producto sólido se disuelven en agua o en ácido clorhídrico, y se diluye exactamente hasta 100 cm^3; 10 cm^3 de solución diluída (= 1 gr de la primitiva o a 0,1 gr de la sal sólida) se pasan a una cápsula de porcelana de 1 litro, se tratan con una solución de hidrato sódico concentrado hasta que se redisuelva el precipitado que al principio se forma; caliéntase al baño maría y se agrega una pequeña cantidad de peróxido de sodio hasta obtener un líquido perfectamente amarillo (por haberse transformado la sal de cromo en cromato) (1). Se evapora a sequedad, se disuelve el residuo en agua, y en la solución se determina el bicromato yodométricamente, como se ha descrito en el artículo Bicromato de potasio, número 5 *b*; 1 cm^3 de tiosulfato $\frac{N}{10} =$ $= 0{,}002533$ gr de Cr_2O_3.

Si se desea conocer la ***basicidad*** de la sal de cromo en examen, hay que determinar también el ácido y calcular después cuánto ácido corresponde a 1 parte de cromo (V. artículo Sulfato de aluminio, número 3).

---

(1) Si el producto en examen contiene substancias o sales orgánicas, conviene fundirlo con hidrato sódico sólido (1-2 gr) en un crisol de níquel, agregar una pequeña cantidad de peróxido de sodio; y una vez frío, disolver en agua y determinar en la solución el bicromato yodométricamente.

MORDIENTES DE HIERRO

Las sales de hierro usadas como mordientes son el sulfato, el acetato (V. los correspondientes artículos) y las soluciones de *Sulfato férrico básico* y *Nitrato de hierro* que se llaman *Mordientes de hierro, Orín*. Estas soluciones son líquidos pardo-rojizos, de densidad 1,35 a 1,56, correspondientes a 40°-52° Bé; contienen, además de sulfato y nitrato férricos, o la mezcla de ambos, sales ferrosas y alcalinas. Su análisis se practica del siguiente modo:

1. **Naturaleza del mordiente.**—La solución, diluída, se trata con ácido clorhídrico y cloruro de bario: si contiene sulfato, se producirá un abundante precipitado blanco de sulfato de bario. Otra porción se evapora a sequedad al baño maría; al residuo se agrega algún pedacito de cobre y ácido sulfúrico concentrado: si contiene nitrato habrá desprendimiento de vapores rojos.

2. **Hierro.**—Dilúyense 10 gr de substancia hasta 100 cm^3 con agua. Tómanse 10 cm^3 de la solución (= 1 gr de substancia), se hierven con algunas gotas de ácido nítrico, se precipita el hierro con el amoníaco y se pesa en estado de óxido férrico; así se obtiene el hierro total (1 parte de Fe_2O_3 = 0,7 partes de Fe). Otra parte alícuota de la solución se acidula con ácido sulfúrico puro y se valora con permanganato decinormal: así se obtiene el hierro ferroso (1 cm^3 de permanganato decinormal = 0,0056 gr de Fe).

3. **Acido sulfúrico.**—El líquido filtrado, obtenido en la determinación del hierro total, se acidula con ácido clorhídrico y se precipita con cloruro de bario; del sulfato de bario obtenido se deduce el ácido sulfúrico (1 parte de $BaSO_4$ = 0,3433 de SO_3).

4. **Acido nítrico.**—Se puede determinar por uno de los métodos expuestos en el Capítulo Abonos.

5. **Alcalis.**—En ausencia de cal y magnesia (caso común), basta precipitar el hierro con amoníaco como en el n. 2, filtrar, evaporar a sequedad el líquido, calcinar el residuo después de haber añadido algunas gotas de ácido sulfúrico, y pesar: los álcalis así obtenidos se calculan como sulfato sódico.

NITRATO DE PLATA

$AgNO_3$ = 169,94 (170)

Cristales transparentes, incoloros, alterables a la luz en presencia de substancias orgánicas, solubles en 0,5 partes de agua, en el alcohol y en el éter. Los ensayos a que se somete esta sal son los siguientes:

1. **Solubilidad.**—1 parte con 0,5 partes de agua debe dar una solución límpida, y que así se mantenga por adición de alcohol.

2. **Sales extrañas.**—1 gr disuelto en 40 cm^3 de agua, se trata con 6 cm^3 de ácido clorhídrico N; se deja posar en caliente el cloruro de plata, se filtra, se evapora el filtrado y se calcina ligeramente: no debe quedar residuo apreciable, salvo una ligerísima mancha negra de plata reducida.

NITRATO DE POTASIO

$KNO_3 = 101,1$

Grandes prismas rómbicos incoloros, o polvo cristalino blanco, seco, soluble en 4 partes de agua fría, insoluble en alcohol absoluto. El *Nitro bruto* puede contener varias impurezas (a veces hasta 20 por 100), consistentes en cloruros, cloratos, percloratos, sulfatos, nitratos, yodatos, cal, magnesia, sosa, cobre, substancias insolubles (arena, tierra). El *Nitro refinado*, en cambio, está en general bastante puro, pues sólo contiene vestigios de cloruros. El análisis del nitrato de potasio comprende la rebusca de las mencionadas impurezas (n. 1 a 6), y además una determinación cuantitativa (n. 7).

1. **Substancias insolubles - Metales - Tierras, etc.**—Disuélvense 5 gr en 50 cm^3 de agua y se observa si queda residuo insoluble. La solución se ensaya con amoníaco, sulfuro amónico, oxalato amónico, fosfato sódico (V. también Potasa cáustica).

2. **Sales de sodio.**—Si el nitro no tiñe la llama de amarillo, está exento de sales sódicas; si la tiñe, puede ser que las contenga sólo en mínimas cantidades, y en tal caso, para saber si la sal sódica (nitrato) se halla en cantidad apreciable, se tritura bien el nitro con alcohol repetidamente, se filtra y se evapora el líquido alcohólico: en presencia del nitrato sódico quedará un residuo casi exclusivamente constituído por esta sal.

3. **Cloratos - Sulfatos.**—La solución 1 : 20 se ensaya con nitrato de plata o con cloruro de bario: si el nitro es puro, no debe aparecer enturbiamiento ni aun al cabo de algunas horas.

4. **Cloratos - Percloratos.**—Si no existen cloruros, se descubren los cloratos o percloratos calcinando un poco de nitro, disolviéndolo luego en agua acidulada con ácido nítrico y ensayándolo con nitrato de plata: un enturbiamiento indicará la existencia en el nitro de cloratos o percloratos.

Si este ensayo da un resultado positivo, como también si el nitro contuviese cloruros, para buscar separadamente los cloratos y los percloratos, es preciso emplear un método cuantitativo, como el siguiente:

a) Se disuelven 5 gr de nitro en agua, se acidula ligeramente el líquido, filtrado si es preciso, con ácido nítrico y se valora con nitrato de plata y tiocianato decinormales, por el procedimiento de Volhard. El cloro así hallado es el de los cloruros.

b) Hiérvense suavemente, por media hora, 5 gr de nitro y 10 gr de polvo de zinc (exento de cloro) con 150 cm³ de ácido acético al 1 por 100; fíltrase y se determina el cloro en el fíltrado. El cloro así hallado es el de los cloruros y cloratos, y restando de él el que se ha hallado en *a* se tendrá el cloro de los cloratos.

c) En una cápsula de platino de fondo plano se amasan mediante un alambre de platino, 5 gr de nitro pulverizado con cosa de 1 cm³ de solución saturada de carbonato sódico puro; desécase cuidadosamente mediante una llamecita y se calcina gradualmente hasta el rojo. Una vez frío, se trata con agua, se acidifica con ácido nítrico y se determina nuevamente el cloro: así se obtiene el cloro de los cloruros, cloratos y percloratos, y restando el obtenido en *a* y en *b*, resulta el cloro de los percloratos.

5. Yodatos.—Disuélvense 5 gr de nitro en 10 cm³ de agua; se acidula con ácido sulfúrico diluído; se agregan limaduras de zinc y un poco de engrudo de almidón: en presencia de yodatos, aparecerá una coloración azul.

6. Nitritos.—A la solución de nitro (1 : 10) se agregan 6 gotas de ácido sulfúrico muy diluído (1 : 50), un poco de engrudo de almidón y 3-4 gotas de solución de yoduro potásico completamente exenta de yodatos (1 : 20): en presencia de nitritos aparecerá una coloración azul casi inmediatamente (1).

7. Determinación cuantitativa.—Se procede del modo descrito para el Nitrato de sodio (V. Abonos).

El nitro destinado a la fabricación de la pólvora no ha de contener, según las prescripciones francesas, más de 0,033 por 100 de cloruro sódico; según las alemanas, no más de 0,010 por 100; según las inglesas e italianas, no más de 0,005 por 100. Además no ha de contener más que indicios de cloratos y percloratos.

NITRATO DE SODIO

V. Abonos.

NITRITO DE SODIO

$NaNO_2 = 69$

Se halla en el comercio en cristales o en cilindros fundidos, de color blanco o amarillento: es solubilísimo en el agua y bastante soluble en el alcohol. De ordinario apenas contiene impurezas; su valor depende esencialmente del contenido en $NaNO_2$.

Determinación cuantitativa (Método de Lunge).—Prepárase exac-

(1) Si el yoduro potásico empleado no está en absoluto exento de yodatos puede presentarse la coloración azul, al menos al cabo de algún tiempo. Claro está que el ensayo no será válido si el nitro contiene yodatos.

tamente una solución seminormal de permanganato, disolviendo 15,82 gr de permanganato potásico purísimo en el agua y completando el volumen de 1 litro. El título de esta solución se comprueba con el hierro o con el ácido oxálico (1 cm^3 = 0,028 gr de hierro = 0,0315 gr de ácido oxálico cristalizado).

10 gr del nitrito que se examina se disuelven en agua y se diluye hasta 1 litro. Viértense 20 cm^3 de la solución de permanganato en un matraz cónico; dilúyense con unos 130 cm^3 de agua; acidúlase con ácido sulfúrico; caliéntase a 40°-50°; luego, por medio de una bureta, se deja caer en el permanganato la solución de nitrito, agitando siempre, hasta decoloración. Puesto que 1 cm^3 de permanganato seminormal = 0,01725 gr de $NaNO_2$, y por lo tanto, 20 cm^3 de la primera valen 0,3450 gr de $NaNO_2$, y siendo al 1 por 100 la solución de nitrito, el tanto por ciento de $NaNO_2$ será $\frac{3450}{n}$, designando por n el número de centímetros cúbicos de solución de nitrito empleados.

El nitrito de sodio contiene generalmente 97-99 por 100 de $NaNO_2$.

NITROBENZOL

$C_6H_5NO_2 = 123$

Hállanse en el comercio diversas clases: 1) *Nitrobenzol puro ligero* (*Esencia de mirbana*), líquido incoloro o amarillento, con olor agradable de almendras amargas, D = 1,208-1,209, punto de ebullición 205-207°. 2) *Nitrobenzol bruto pesado* (*Nitrobencina para rojo*), líquido rojizo de olor a almendras amargas y a productos alquitranosos, D = 1,18-1,19, punto de ebullición 210-220°; contiene nitrotoluoles y otros homólogos. 3) *Nitrobenzol pesadísimo,* rojo pardusco, D=1,167, punto de ebullición 220°-240°: contiene poco nitrobenzol y muchos nitrotoluoles, nitroxiloles, etc.

Para tales productos se procede ordinariamente a las determinaciones del peso específico y del punto de ebullición.

La rebusca del *nitrotoluol* en el nitrobenzol puede practicarse agitando algunos centímetros cúbicos del producto en examen con 1 2 gr de hidrato sódico (no potásico) en polvo: en presencia de nitrotoluol, aun en cantidad pequeñísima, el líquido toma color amarillo pardusco

El nitrobenzol puro ha de tener un peso específico no inferior a 1,20 (a 15°) y destilar al menos el 95 por 100 entre 204° y 208°.

OXALATO DE POTASIO

Conócense varios oxalatos de potasio; *Oxalato neutro* $K_2C_2O_4 + H_2O$ = 184,2, en cristales incoloros, solubles en 3 partes de agua fría, con reacción neutra. *Oxalato ácido* o *Bioxalato*, $KHC_2O_4 +$

$+ H_2O = 146,1$, en cristales romboidales incoloros, transparentes, solubles en 25 partes de agua tría, con reacción ácida. *Cuadrioxalato* o *Tetraoxalato* $KHC_2O_4 . H_2C_2O_4 + 2 H_2O = 254,1$, en cristales incoloros, solubles en unas 55 partes de agua fría con reacción ácida. *Sal de acederas*, mezcla de bi- y tetraoxalato, soluble en 40 partes de agua, con reación ácida. En estos productos hay que buscar, como impurezas, cloruros, sulfatos, plomo, y hay que determinar el ácido oxálico.

1. **Cloruros - Sulfatos.**—La solución, acidulada con ácido nítrico, se ensaya con nitrato de plata o con cloruro de bario.

2. **Plomo y otros metales pesados.**— Disuelto 1 gr en el agua, y alcalinizado con amoníaco, se trata con sulfuro amónico.

3. **Determinación del ácido oxálico.**—El *ácido total* se determina precipitándolo en forma de oxalato de calcio con amoníaco y cloruro de calcio, y pesando luego el óxido de calcio (1 parte de $CaO = 1,607$ partes de $H_2C_2O_4$); o bien volumétricamente con permanganato potásico (1 cm³ de permanganato $\frac{N}{10} = 0,0045$ gr de $H_2C_2O_4$).

La *acidez libre*, derivada del bioxalato, tetraoxalato, o sus mezclas, de cuya cantidad se deduce después la naturaleza de la sal ácida en examen, se determina por valoración mediante álcali N y fenolftaleína. 1 cm³ de álcali N = 0,045 gr $H_2C_2O_4$.

Por 1 gr de $KHC_2O_4 + H_2O$ se necesitan 6,85 cm³ de álcali N.

Por 1 gr de $KHC_2O_4 . H_2C_2O_4 + 2 H_2O$ se necesitan 11,80 cm³ de álcali N.

PERBORATO DE SODIO

$NaBO_3 + 4 H_2O = 154$

Polvo blanco o cristales incoloros, poco solubles en agua fría, fácilmente solubles en la caliente con desprendimiento de oxígeno; con ácido sulfúrico dil. da agua oxigenada. Su valor depende esencialmente del contenido en perborato real o en oxígeno activo, que se determina con permanganato potásico, como para el peróxido de bario (V. el correspondiente artículo). 1 cm³ de permanganato $\frac{N}{5} = 0,01483$ gr de $NaBO_3 + 4 H_2O = 0,0016$ gr de O.

El perborato sódico comercial está generalmente garantizado al 10 por 100 de oxígeno activo (teóricamente 10,4).

PERMANGANATO DE POTASIO

$K Mn O_4 = 158$

Cristales rojovioláceos de brillo metálico, solubles en 16 partes de agua fría. Los ensayos que hay que realizar son los siguientes:

1. **Cloruros - Sulfatos.**—Disueltos 2 gr en 50 cm^3 de agua, se calientan con 10 cm^3 de alcohol hasta decoloración completa; se filtra, y el filtrado, acidulado con ácido nítrico, se trata con nitrato de plata o con cloruro de bario.

2. **Nitratos.**—Disuelto 1 gr en 10 cm^3 de agua, se decolora con ácido oxálico, se adiciona un volumen igual de ácido sulfúrico concentrado y encima se vierte con cautela, de modo que sobrenade, una solución de sulfato ferroso; no ha de producirse coloración alguna parda en la zona de separación de los dos líquidos.

3. **Determinación cuantitativa.**—Se puede valorar la solución con sulfato ferrosoamónico o con ácido oxálico $\frac{N}{10}$.

A 10 cm^3 de ácido oxálico $\frac{N}{10}$, adicionados de 1 cm^3 de ácido sulfúrico diluído (1 : 4) y calentados, se agrega la solución del permanganato que se examina al 3,16 por 1000 hasta coloración roja persistente: si la sal es pura, deben necesitarse 10 cm^3.

PERÓXIDO DE BARIO

$Ba O_2 = 169{,}37\ (169)$

Polvo blanco o gríseo, insoluble en el agua; con ácido sulfúrico diluído da agua oxigenada.

Su valor depende esencialmente del contenido en $Ba O_2$, que se determina del siguiente modo: 0,2-0,3 gr se dejan caer poco a poco en 300 cm^3 de ácido sulfúrico al 10 por 100, agitando; luego el agua oxigenada formada se valora mediante solución $\frac{N}{5}$ de permanganato potásico, hasta coloración rosada. 1 cm^3 de permanganato $\frac{N}{5}$ = = 0,0169 gr de $Ba O_2$.

El peróxido de bario comercial contiene ordinariamente 80-85 por 100 de $Ba O_2$ (el resto es óxido de bario y escasas impurezas diversas); pero también se encuentran clases mejores, con 90-91 por 100 de $Ba O_2$.

PERÓXIDO DE MANGANESO

$Mn O_2 = 86{,}93\ (87)$

El producto de esta composición que mayor importancia tiene en la práctica es el mineral llamado *Pirolusita*: se presenta en masas compactas, o en terrones irregulares, o en polvo más o menos basto. Las masas tienen estructura cristalina radial, color pardo-gríseo y brillo casi metálico; el polvo es negro.

La pirolusita se encuentra a menudo mezclada con otros óxidos de manganeso, como la *Braunita*, óxido mangánico; la *Hausmannita*, óxido mixto manganoso mangánico; la *Manganita*, óxido mangánico hidratado; el *Psilomelano*, óxido manganoso y peróxido de manganeso.

Estos minerales pueden contener también cantidades variables de óxido de hierro, alúmina, barita, magnesia, sílice (ganga) y pequeñas cantidades de óxido de plomo o de cobre, de cal, de álcalis, de sulfatos, de fosfatos, de cloruros.

El valor de la pirolusita, como el de los otros minerales oxidados de manganeso, depende de su contenido en MnO_2: por esto su análisis tiene por fin especial la determinación del bióxido. Pero las investigaciones analíticas pueden referirse también a la determinación de la humedad, del manganeso total, del ácido carbónico y de las eventuales substancias extrañas diversas.

1. **Humedad.**—1-2 gr de substancia, finamente pulverizada, se mantienen por 6 horas en estufa a 100° y luego se repesan.

2. **Determinación del bióxido de manganeso** (Método de Lunge). —En un matracito de unos 300 cm^3, provisto de válvula de Bunsen (V. Calizas y margas) se ponen 1,0866 gr de substancia seca, se agregan 75 cm^3 de solución de sulfato ferroso (100 gr de sulfato puro o la cantidad equivalente de sulfato ferrosoamónico, y 100 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado puro, en un litro de agua), cuyo título esté recién determinado con solución seminormal de camaleón (15,815 gr de permanganato potásico purísimo, por litro). Ciérrase el matracito y se calienta hasta que toda la pirolusita haya sido atacada, o sea que deje de verse poso pardo alguno. Déjase enfriar, dilúyese con unos 200 cm^3 de agua hervida y se valora con permanganato hasta coloración rosada persistente por medio minuto. La diferencia entre los centímetros cúbicos de permanganato empleados para valorar 75 cm^3 de solución ferrosa y los empleados en el ensayo, multiplicada por 2, da el tanto por ciento de MnO_2 en la substancia examinada (1 cm^3 de camaleón = 0,02173 gr de MnO_2).

3. **Determinación del manganeso total.**—Con ácido clorhídrico concentrado se tratan 1,0875 gr de substancia, hasta que cese el desprendimiento de cloro; satúrase el exceso de ácido con carbonato de calcio puro precipitado; agrégase una solución concentrada y filtrada de cloruro de cal; caliéntase por algunos minutos, y se decolora el líquido agregando alcohol gota a gota. Todo el manganeso precipita en estado de bióxido (el líquido filtrado no ha de pardear por nueva adición de cloruro de cal). Fíltrase, lávase bien el precipitado, hasta que el agua de loción deje de teñir el papel almidoyodurado; por fin se trata el precipitado con sulfato ferroso como en 2. El manganeso total se calcula como MnO_2.

4. **Ácido carbónico.**—Se determina como en las cales (véase Capítulo Materiales aglomerantes de construcción).

5. **Otras investigaciones.**—Para el descubrimiento y determinación de las diversas substancias que pueden acompañar las pirolusitas, se siguen los métodos analíticos ordinarios. Búscanse especialmente los óxidos de hierro y de otros metales, la cal, barita, sílice, ácido fosfórico.

La pirolusita contiene en general de 35 a 85 por 100 de bióxido de manganeso (la más pura, bien cristalizada, puede contener aproximadamente 98 por 100). Las clases destinadas a la fabricación del cloro deben contener, si son de procedencia alemana, no menos de 60 por 100 de bióxido, y si son de procedencia española, no menos de 70 por 100. Las otras substancias que la acompañan pueden estar contenidas en las siguientes proporciones: óxido de hierro hasta 30 por 100; alúmina hasta 4 por 100; cal hasta 4 por 100; sílice hasta 20 por 100; ácido fosfórico hasta 1 p. 100. Los minerales de manganeso destinados a la fabricación del vidrio deben estar exentos de óxidos colorados (hierro, níquel, cobalto, cobre); los destinados a la elaboración del hierro y del acero no han de contener espato pesado, sulfuros, cobre, níquel, cobalto, fósforo, y han de ser pobres en sílice.

PERÓXIDO DE SODIO

$Na_2O_2 = 78$

Polvo blanco o amarillento, higroscópico, descomponible por el agua con desprendimiento de oxígeno. Puede contener, como impurezas, hidrato y carbonato sódicos, sulfatos, cloruros, fosfatos, hierro, alúmina, que se descubren por los ensayos indicados en el artículo Potasa cáustica. Su valor depende del contenido en Na_2O_2, que de un modo aproximado, y suficiente para ensayos técnicos, se puede determinar mediante valoración con permanganato potásico, como en el peróxido de bario (V. ese artículo), pero con la advertencia de dejar caer el peróxido en el ácido sulfúrico con mucha cautela. 1 cm^3 de permanganato $\frac{N.}{5} = 0{,}0078$ gr de Na_2O_2.

Para la determinación exacta conviene recurrir al método de Archbutt y Grossmann, que consiste en descomponer el peróxido con el agua, en presencia de un poco de nitrato de cobalto y medir el volumen de oxígeno que se desprende, sirviéndose del nitrómetro o del gasvolúmetro de Lunge, o de otro aparato análogo (1).

El peróxido de sodio comercial (bien conservado) contiene por término medio 95 por 100 de Na_2O_2; el óxido de hierro + alúmina no ha de superar 0,01 por 100.

---

(1) *Analyst*, 1895, pág. 3; *Chem. Zeit.*, 1905, pág. 138; *Prodotti chimici per tintoria*, de HERRMANN (trad. ital. de Panizzon y Koller), pág. 144.

PERSULFATO DE AMONIO

$NH_4SO_4 = 114$

Cristales incoloros, alterables al aire húmedo, solubles en el agua. La solución acuosa se descompone lentamente, con desprendimiento de oxígeno, y rápidamente si se calienta con la adición de un ácido; descompone la solución de yoduro potásico, liberando el yodo. Contiene siempre cantidades más o menos notables de bisulfato amónico, humedad, álcalis, pero su valor depende del contenido en persulfato puro.

1. **Determinación del persulfato** (Método de Ulzer).—Disuélvense 0,3 gr en unos 100 cm^3 de agua, en un matraz con tapón provisto de válvula de Bunsen; agrégase un exceso de sulfato ferroso amónico (1-1,5 gr) y ácido sulfúrico diluído; hiérvese durante media hora, y se valora el exceso de sal ferrosa mediante permanganato valorado (1 cm^3 de permanganato decinormal = 0,0114 gr de NH_4S_4O).

También se puede determinar el persulfato yodométricamente. Según Mondolfo, 2-3 gr de persulfato se disuelven, en frío, en 100 cm^3 de agua; a 10 cm^3 de la solución, tomados en un frasco de tapón esmerilado, se agrega un exceso de yoduro potásico purísimo (0,25 a 0,50 gr); se calienta en una estufa, por 10 minutos, a 60-80°, y se valora el yodo puesto en libertad, con solución $\frac{N}{10}$ de hiposulfito y engrudo de almidón (1 cm^3 de hiposulfito decinormal = 0,0114 gr de NH_4SO_4).

De la cantidad de persulfato puro se deduce el oxígeno activo que puede dar un persulfato comercial, sabiendo que 1 parte de $NH_4SO_4 = 0,07$ de O.

2. **Otras determinaciones.**—Si conviene un análisis completo, se determina: *a)* el ácido sulfúrico total, precipitándolo con cloruro de bario, después de haber hervido la solución del persulfato con ácido clorhídrico hasta completa descomposición del persulfato; *b)* el amoníaco total, por uno de los métodos usuales (V. Abonos); *c)* la acidez, valorando la solución del persulfato, preparada en frío, con álcali normal y anaranjado de metilo; *d)* el residuo fijo por calcinación. Del ácido sulfúrico total hallado se resta el combinado con el amonio en estado de persulfato (determinación 1); del amoníaco total se resta también el que se halla en estado de persulfato; si queda ácido sulfúrico y amoníaco, se considera como si estuvieran en estado de bisulfato amónico.

Del mismo modo se analiza el *Persulfato de potasio* $KSO_4 = 135,1$.

POTASA CÁUSTICA (Hidrato de potasio)

KOH = 56,1 (56)

Ofrécela el comercio en terrones, placas, cilindros (canutillos, lingotes), en polvo, en solución, con diversos grados de pureza, como *Potasa cáustica purísima o a la barita*, preparada con sulfato y barita, *Potasa cáustica pura al alcohol*, *Potasa cáustica a la cal*, *Potasa cáustica bruta*. Las impurezas que la acompañan son de diversa naturaleza (especialmente carbonatos, sulfatos, cloruros, nitratos, sílice, alúmina, óxido de hierro) y en cantidad más o menos notable según su grado de pureza. El análisis de la potasa cáustica comprende la rebusca de aquellas impurezas, y se lleva a cabo mediante los ensayos y determinaciones siguientes:

1. **Solubilidad.**—En 20 cm^3 de agua, 10 gr han de dar un líquido límpido e incoloro. De quedar un residuo insoluble (sílice, óxido de hierro, etc.), se podrá recoger en un filtro y pesar.

Disueltos 5 gr en 10 cm^3 de agua y adicionados de 25 cm^3 de alcohol de 95°, deben dar un líquido límpido homogéneo, que por el reposo no se divida en dos estratos (carbonatos y otras sales).

2. **Cloruros.**—Disuélvense 2 gr en agua, se acidifican con ácido nítrico, se diluye la solución hasta 60 cm^3 y se agrega nitrato de plata: sólo puede tolerarse una ligera opalescencia.

3. **Sulfatos.**—Disuélvense 3 gr en 50 cm^3 de agua y se acidifican con ácido clorhídrico: hiérvese y trátase con cloruro de bario. Obsérvase si al cabo de una o dos horas aparece algún enturbiamiento o precipitado.

4. **Nitratos.**—Disuélvense en agua 2 gr, neutralízanse con ácido sulfúrico y se diluye el líquido hasta 25 cm^3; viértese cuidadosamente esta solución en un tubo de ensayo que contenga 10 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado, y algún cristalito de difenilamina: obsérvase si en la zona de separación de los dos líquidos aparece coloración azul, al cabo de algunos minutos.

5. **Carbonatos.**—Disuélvense 2 gr en 10 cm^3 de agua y se vierte la solución en ácido clorhídrico diluído 1 : 1, observando si hay efervescencia.

6. **Fosfatos.**—Disuélvense 5 gr en agua, acidifícanse con ácido nítrico y se tratan con molibdato amónico, calentando ligeramente: obsérvase si se forma precipitado amarillo en el término de unas dos horas.

7. **Sílice.**—Disuélvense 5 gr en ácido clorhídrico diluído; evapórase a sequedad, caliéntase el residuo a 105°, se trata con agua y se observa si se obtiene una solución límpida, o si se separan copos gelatinosos al cabo de algún tiempo.

8. Alúmina.—Disuélvense 5 gr. en ácido acético diluído, sobresatúrase con ligero exceso de amoníaco; dilúyese con agua hasta 100 cm^3 y se observa si aparecen copos gelatinosos en seguida o en el término de unas dos horas.

9. Metales pesados.—Disueltos 5 gr en ligero exceso de ácido clorhídrico diluído, se tratan con hidrógeno sulfurado y se observa si se produce algún enturbiamiento, en seguida o después de haber alcalinizado con amoníaco.

10. Sodio. — La solución clorhídrica se ensaya a la llama Bunsen.

11. Amoníaco.—2-3 gr disueltos en 50 cm^3 de agua se tratan con 2-3 gotas de reactivo de Nessler

12. Determinación cuantitativa.—Se determina la alcalinidad total, y la alcalinidad después de tratar con cloruro bárico (indicador: metilnaranja); así se obtiene la cantidad de KOH y de K_2CO_3. (1 cm^3 de ácido normal = 0,056 gr de KOH y 0,069 gr de K_2CO_3).

Para la determinación cuantitativa de las diversas impurezas, se procede de manera análoga a la indicada en Carbonato de sodio.

* * *

La potasa cáustica de mejor calidad es la llamada a la barita; luego vienen la al alcohol y la a la cal.

El *Hidrato potásico a la barita* no debe contener más que indicios de cloruros (ligera opalescencia con el nitrato de plata) y no ha de dar las reacciones de los sulfatos, nitratos, carbonatos, etc. Su contenido en KOH no debe ser inferior a 80 por 100, siendo el resto agua, inevitable aun en los productos más puros.

En el *Hidrato potásico al alcohol* son tolerables vestigios de cloruros, de sulfatos, de sílice (separación de algún copo en el ensayo n. 7), de alúmina (algún copo, al cabo de ½ hora, en el ensayo n. 8). El contenido en agua no ha de exceder de 20 por 100.

En el *Hidrato potásico a la cal* son tolerables pequeñas cantidades de las diversas impurezas mencionadas, es decir, cloruros, sulfatos, etc. Su alcalinidad total no ha de ser inferior a 80 por 100, la proporción de carbonato no ha de exceder de 5 por 100.

La *Potasa cáustica bruta* contiene notables cantidades de cloruros, sulfatos, carbonatos, etc.; su valor depende esencialmente del contenido en KOH, determinado según el n. 12.

SILICATO DE SODIO (Vidrio soluble)

No tiene composición bien definida y constante, estando ordinariamente constituído por una mezcla de tri- y tetrasilicato sódico, $Na_2Si_3O_7$ y $Na_2Si_4O_9$. Se encuentra en el comercio en forma de solución incolora, amarillenta o verdosa, de concentración variable (30°-33°, 37°-40°, o de 50° Bé), o en estado sólido, en polvo o en masas de apariencia vítrea. Es soluble en el agua (el sólido vítreo, que con-

tiene un fuerte exceso de sílice, se disuelve, sin embargo, muy difícilmente) y la solución acuosa da con los ácidos un precipitado gelatinoso de sílice.

En el vidrio soluble líquido, y en el sólido convenientemente disuelto, se buscan cloruros, sulfatos, alúmina, substancias insolubles y se verifican algunas determinaciones cuantitativas (sílice, álcalis) según las siguientes normas:

1. **Solubilidad.** — 20 gr diluídos hasta 500 cm^3 han de dar un líquido límpido, que no se enturbie ni aun tras varios días de reposo.

2. **Cloruros - Sulfatos.** — Diluídos 1-2 gr con 100 cm^3 de agua, acidulados con ácido nítrico y filtrados, se ensayan con nitrato de plata o con cloruro de bario.

3. **Alúmina - Óxido de hierro, etc.** — Evapóranse 2 gr con un exceso de ácido clorhídrico concentrado, se deseca a 120°, para insolubilizar la sílice; se trata el residuo con ácido clorhídrico dil., se filtra y en el filtrado se buscan la alúmina, el hierro y si conviene la cal y otras substancias extrañas, con los ensayos usuales.

4. **Determinaciones cuantitativas.**—Dilúyense 100 gr con agua exactamente hasta 1000 cm^3 y en el líquido se llevan a cabo las siguientes determinaciones:

a) Álcali total: 50 cm^3 (= 5 gr de substancia) se valoran con ácido clorhídrico N y anaranjado de metilo. 1 cm^3 de ácido N = = 0,031 gr de Na_2O.

b) Sílice: 50 cm^3 (= 5 gr de substancia) se descomponen con ácido clorhídrico conc., en cápsula de platino; evapórase a sequedad, caliéntase por unas 2 horas a 110°-120°, trátase con ácido clorhídrico dil., se filtra, se recoge la sílice en el filtro, se lava, seca, calcina y pesa.

En la solución clorhídrica se pueden determinar, si conviene, la alúmina, el cloruro de sodio, etc.

c) Álcalis libres: A 100 cm^3 de la solución (= 10 gr de substancia) se agregan en delgado chorro y siempre agitando, 100 cm^3 de solución de cloruro de bario al 10 por 100; dilúyese hasta 250 cm^3, se agita, se filtra por filtro seco, apartando los primeros 20-30 cm^3 que pasan, y en 100 cm^3 del filtrado (= 4 gr de substancia) se valora el álcali libre con ácido clorhídrico $\frac{N}{10}$ y fenolftaleína. 1 cm^3 de ácido $\frac{N}{10}$ = 0,004 gr de NaOH.

De análogo modo se analiza el *Silicato de potasio* o *Vidrio soluble potásico*.

En el silicato de sodio comercial de buena calidad, la razón entre Na_2O y SiO_2 es de 3 a 1 aproximadamente: el álcali libre se encuentra sólo en pequeña cantidad (menos de 0.5 por 100); las impurezas extrañas no llegan a 2 por 100.

SOSA CÁUSTICA (Hidrato de sodio)

$Na\,OH = 40$

Se entrega al comercio en terrones, cilindros o lingotes, o polvo, y con diversos grados de pureza (*Sosa cáustica del sodio, al alcohol, a la cal, depurada, bruta*). Las impurezas más comunes, a veces en notables cantidades, son los carbonatos, los sulfatos, los cloruros, los nitratos, la alúmina, el óxido de hierro, la cal. Rebúscanse por los mismos métodos expuestos para la Potasa cáustica.

La determinación del título se efectúa valorando la alcalinidad total y la alcalinidad después de tratar con cloruro bárico (indicador, metilnaranja) en la forma descrita para el Carbonato de sodio 1 cm^3 de ácido normal = 0,4 gr de NaOH, ó 0,031 gr de Na_2O, ó 0,053 gr de Na_2CO_3.

***

El *Hidrato sódico del sodio* representa la mejor calidad comercial de este producto: no ha de contener más que indicios de cloruros, y como máximo 5 por 100 de agua.

El *Hidrato sódico al alcohol* debe corresponder a los mismos requisitos que se exigen al hidrato potásico al alcohol; la proporción de agua no ha de exceder de 5 por 100.

En el *Hidrato sódico a la cal* la alcalinidad total no debe ser inferior a 90 por 100, y el contenido en carbonato no ha de pasar de 5 por 100.

El título de la sosa cáustica para jabonerías se expresa, de ordinario, en Na_2O (1 cm^3 de ácido N = 0,031 gr de Na_2O). En la de título 60-65 es tolerable hasta 3 por 100 de carbonato; en la de título 70-77, hasta 1 ½ por 100 (Deliber. *Un. sap. it.*, 1911).

SULFATO DE ALUMINIO

$Al_2(SO_4)_3 + 18\,H_2O = 666{,}2$

El comercio lo ofrece en diversas formas: en escamas cristalinas blancas, de brillo nacarado; en masas o panes cúbicos o prismáticos, duros, blancos, opacos; en masas esponjosas, anhidras, blancas. En las dos primeras formas es fácil y completamente soluble en el agua, con reacción ácida; cuando anhidro se disuelve lentamente y dejando a menudo un residuo insoluble de sulfato básico.

Las impurezas más frecuentes consisten en pequeñas cantidades de sales de hierro, y de ácido sulfúrico libre (cuya rebusca interesa especialmente cuando el producto está destinado a usos tintoriales), de substancias insolubles (sílice, arena); rara vez se encuentra zinc, cobre, plomo, cromo, titanio, arsénico.

El análisis de esta sal comprende esencialmente las determinaciones de lo insoluble, de la alúmina, del ácido sulfúrico total y libre, del hierro, y se verifican con arreglo a las indicaciones que siguen. El reconocimiento de las impurezas mencionadas se logra por los conocidos ensayos usuales.

La muestra que se va a analizar se pulveriza rápidamente y se pesa en recipiente cerrado.

1. **Substancias insolubles.**—Disuélvense en agua 20 gr, se filtra con filtro desecado a 105° y tarado, en el que se recoge lo insoluble; lávase con agua, desécase a 105° y se pesa. El peso × 5 da las substancias insolubles por ciento.

El líquido filtrado se diluye hasta 500 cm³ exactos, y sirve para las determinaciones siguientes:

2. **Alúmina.**—En 50 cm³ de la solución (= 2 gr de substancia) se determina la alúmina precipitándola con el amoníaco en estado de hidrato y pesándola en estado de Al_2O_3 del modo habitual (1).

De la alúmina hallada se resta el óxido de hierro (Fe_2O_3) correspondiente al Fe hallado según el n. 5, de hallarse éste en cantidad tal que influya apreciablemente en el peso del Al_2O_3.

3. **Ácido sulfúrico total.**—Se determina en 25 cm³ de la solución (= 1 gr de substancia) en estado de sulfato de bario, de la manera usual. 1 parte de $BaSO_4 = 0{,}34335$ partes de $SO_3 = 0{,}4206$ partes de H_2SO_4.

Del ácido sulfúrico total se resta, si ha lugar, el ácido libre hallado según el n. 4.

De la razón entre alúmina y ácido sulfúrico se deduce la *basicidad* del producto, de la cual se inquiere si se trata del sulfato normal o de un sulfato más o menos básico. Por *número de basicidad* se entiende el cociente de dividir el tanto por ciento de ácido sulfúrico (H_2SO_4) por el tanto por ciento de aluminio (Al).

4. **Acido sulfúrico libre.**—Según Iwanow (2): En un matracito de 100 cm³ se vierten 25 cm³ de la solución (= 1 gr de substancia), se agregan 25 cm³ de agua, se calienta a unos 85° y al líquido caliente se agregan, agitando siempre, 12 cm³ de una solución de ferrocianuro potásico 1 : 12, luego 20 cm³ de solución de cloruro de bario $1 : 10^2$ agítase fuertemente, se completa el volumen, y se agregan 0,25 cm; de agua para compensar el volumen ocupado por el precipitado. Déjase en reposo, tómanse con una pipeta 25 ó 50 cm³ del líquido lím-

---

(1) Para evitar la acción de las substancias orgánicas que pueden hallarse en el sulfato comercial, Delage (*Ann. de chim. analyt.*, 1911, pág. 325) aconseja agregar a la solución algunas gotas de bromo, evaporar a sequedad, calentar ligeramente hasta decoloración completa del residuo, tratar con agua y precipitar con amoníaco.

(2) *Chem. Zeit.*, 1913, pág. 805 y 814.

pido y se valoran con álcali $\frac{N}{10}$ y anaranjado de metilo (1). 1 cm³ de álcali $\frac{N}{10} = 0{,}0049$ gr de H_2SO_4.

5. **Hierro**. (Método colorimétrico de Lunge y Kéler).—Precisan los siguientes reactivos y recipientes:

a) Solución al 10 por 100 de tiocianato potásico.

b) Éter puro.

c) Solución de sulfato férrico amónico (alumbre de hierro), que contenga 8,634 gr de esta sal y 6 cm³ de ácido sulfúrico conc. purísimo por litro; de esta solución se toma, para el ensayo, 1 cm³, que se diluye hasta 100 cm³, obteniéndose así un líquido que contiene 0,010 gr de Fe por litro.

d) Ácido nítrico purísimo, completamente exento de hierro.

e) Algunas probetas de tapón esmerilado, perfectamente iguales en altura y en diámetro (así exterior como interior), divididas en $\frac{1}{10}$ de cm³ hasta 25 cm³; entre la marca de 25 cm³ y el tapón debe quedar un espacio de 5 cm³ al menos.

Procédese de la manera siguiente: 25 cm³ de la solución del sulfato en análisis preparada en el n. 1 (= 1 gr de substancia) se evaporan al baño maría hasta unos 5 cm³, se agrega 1 cm³ del ácido nítrico *d*, se calienta por algunos minutos, se deja enfriar, y se diluye hasta 50 cm³ con agua (solución *S*). De otro lado se diluye 1 cm³ del mismo ácido nítrico hasta 50 cm³ (solución *N*). En una probeta (*A*) se vierten 5 cm³ de la solución *S*; en otra probeta (*B*) 5 cm³ de la solución *N*, a la cual se agrega un volumen conocido, por ejemplo 1 cm³, de la solución férrica diluída *c* (= 0,00001 gr de Fe) y se diluyen los líquidos, en ambas probetas, con agua hasta iguales volúmenes. Agrégase a cada uno de ellos 5 cm³ de la solución de tiocianato *a* y 10 cm³ de éter; tápanse las probetas y se agita hasta que el líquido acuoso quede decolorado. Confróntase la intensidad del tinte de los estratos etéreos en las dos probetas (si la coloración es débil, la confrontación se verifica después de algunas horas de reposo) Si el éter de la probeta *B* se presenta igualmente colorado que el de la probeta *A*, se tendrá que en la cantidad de sulfato de aluminio tomada para el ensayo, es decir, en 0,1 gr, están contenidos 0,00001 gr de Fe. Si el éter de *B* es más o menos colorado que el de *A*, se tendrá que la cantidad de hierro es mayor o menor que la indicada. Entonces en otra probeta se repite el ensayo, en idénticas condiciones, con cantidades menores o mayores de la solución férrica, por ejemplo con

(1) El ferrocianuro precipita toda la sal de aluminio, y el ácido sulfúrico libre queda en la solución: luego el cloruro de bario precipita el exceso de ferrocianuro y el ácido sulfúrico libre, pero liberando un peso de ácido clorhídrico equivalente a este último.

0,5; o bien con 1,5 cm³, etc., hasta obtener un estrato etéreo de tinte igual que el del cilindro *A* en que está contenido el sulfato en examen, y después, de la cantidad, de solución férrica que ha resultado necesaria, es fácil deducir el hierro contenido en el ensayo. Diferencias de coloración se advierten exactamente aun con ± 0,1 cm³ de solución férrica.

Este ensayo es solamente aplicable a los sulfatos que contienen menos de 0,25 por 100 de Fe; para cantidades mayores, hay que preparar una solución de la substancia bastante más diluída.

* * *

El sulfato de aluminio puro $Al_2(SO_4)_3 + 18\ H_2O$ contiene 15,33 por 100 de Al_2O_3 ó 8,13 por 100 de Al; 44,4 por 100 de H_2SO_4 y 48,64 por 100 de agua. Su índice de basicidad es 5,45. En el sulfato básico simple $Al_2(SO_4)_2(OH)_2$ el índice de basicidad es 3,62; en el sulfato básico doble $Al_2(SO_4)(OH)_4$ es 1,81.

Los sulfatos comerciales de buena calidad no contienen más de 1 por 100 de substancias insolubles. Su contenido en hierro es ordinariamente pequeñísimo (0,0002-0,005 por 100); para la tintura en rojo turco se requiere un contenido en Fe que no exceda de 0,001 por 100; para el estampado del algodón se puede tolerar hasta 0,05 por 100.

El ácido sulfúrico libre puede variar ordinariamente entre 0,2 y 1 por 100, y claro está que no se encuentra en los sulfatos básicos.

La presencia del zinc es siempre nociva, pero en general los sulfatos de aluminio están exentos de esta impureza.

SULFATO DE ALUMINIO Y POTASIO (Alumbre)

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 24\ H_2O = 949{,}2$$

Cristales grandes, incoloros, transparentes, que al aire eflorescen lentamente, solubles en 10 partes de agua, insolubles en el alcohol. Se halla bastante puro en el comercio, y generalmente basta ensayarlo con respecto al hierro y al ácido sulfúrico libre, siguiendo el mismo procedimiento expuesto para el Sulfato de aluminio (V. artículo precedente).

SULFATO DE AMONIO

V. Cap. Abonos

SULFATO DE COBRE

$$CuSO_4 + 5\ H_2O = 249{,}57$$

Cristales azules, que al aire eflorescen algo, solubles en 3,5 partes de agua fría. Hállase en el comercio bastante puro, no conteniendo, de ordinario, más que pequeñas cantidades de sulfato de hierro, y rara vez sulfato de zinc, de magnesio o de calcio, o de ácido sulfúrico libre. Su valor depende del contenido en sulfato de

cobre puro cristalizado, y por esto su análisis se refiere especialmente a la determinación del cobre y del agua (n. 3 y 4).

Si conviene se pueden determinar el hierro y el ácido sulfúrico libre (n. 5 y 6). Las impurezas se descubren mediante los ensayos 1 y 2.

1. **Hierro.**—Disuélvense 4 gr en 20 cm^3 de agua, se agrega un exceso de amoníaco, se filtra y se lava bien el filtro, hasta que desaparezca el color azul; en presencia de hierro, quedará sobre el filtro un poso o una mancha pardusca.

2. **Zinc - Magnesio - Calcio y otros metales.**—Disuélvense 2 gr en 40 cm^3 de agua; acidúlase con ácido clorhídrico y se precipita el cobre con hidrógeno sulfurado; el líquido filtrado evaporado y calcinado no ha de dejar residuo apreciable. En caso contrario, se buscan las substancias extrañas por los métodos de costumbre.

3. **Determinación del cobre.** — Se puede proceder electrolítica o volumétricamente.

a) Determinación electrolítica. — Disuélvense 4-5 gr de muestra, homogeneizada todo lo posible, en unos 200 cm^3 de agua, calentando ligeramente; agréganse 5-6 cm^3 de ácido nítrico concentrado, 20 cm^3 de ácido sulfúrico diluído (10 por 100 en volumen) y se somete la solución a la electrólisis, para determinar el cobre (V. art. Cobre en el Cap. Metales).

Empléanse: Electrodos de Winkler. — ND_{100} : 0,3-0,4 A; Tensión: 2-2,2 Volt; Temperatura: ordinaria; Duración: 16-18 horas.

Multiplicando el peso de cobre hallado por 3,9283 se tiene el peso de sulfato de cobre ($CuSO_4 . 5 H_2O$) contenido en la muestra pesada.

b) Determinación volumétrica (Método Zecchini) (1).—Este método exige los siguientes reactivos:

a) Solución de tiosulfato y tiocianato que contenga 19,878 gr de tiosulfato sódico cristalizado y 8 gr de tiocianato amónico por litro.

b) Solución de yodo, que contenga 5,089 gr de yodo y 20-25 gr de yoduro potásico por litro.

c) Solución de sulfato de cobre purísimo cristalizado, que contenga 20 gr por litro.

Los líquidos *a* y *c* han de corresponderse por volúmenes iguales; 2 volúmenes del líquido *b* corresponden a un volumen del líquido *a*.

En una cápsula de porcelana se vierten 60 cm^3 de la solución *a* y un poco de engrudo de almidón (2); luego se mide cuánta solución *b* es necesaria, agregándola, por medio de una bureta, hasta coloración azul persistente.

---

(1) *Stazione agrarie italiane*, vol. XXXII, pág. 120.

(2) Amásanse con un poco de agua 3 gr de almidón; déjase caer la pasta en 200 cm^3 de agua hirviente, hiérvese por 1 minuto y se deja enfriar.

A otros 60 cm³ de solución *a* se agregan, agitando siempre, 50 cm³ de solución *c* (1 gr de $CuSO_4 . 5 H_2O$), y 10 cm³ de engrudo de almidón, y se valora con la solución de yodo *b* hasta persistencia del color azul.

La diferencia entre los volúmenes de solución *b* empleados en los dos ensayos, corresponde a 1 gr de $SO_4Cu . 5 H_2O$, y operando en las condiciones prescritas, con materiales puros, esa diferencia es bastante próxima a 100 cm³, como señala el cálculo.

Repítese entonces la operación con la solución del sulfato de cobre objeto del examen (20 gr en 1 litro) tomando también 50 cm³, y medida la cantidad de yodo consumida en este ensayo, se halla la diferencia como antes.

Representando por *n* la diferencia en centímetros cúbicos correspondiente al sulfato puro, y por *n'* la correspondiente al sulfato en examen, el tanto por ciento en sulfato puro cristalizado contenido en este último será: $\frac{n' \times 100}{n}$.

4. Determinación del agua.—5 gr del sulfato pulverizado se pesan en un crisol de platino, que se coloca dentro de otro crisol mayor de hierro, sosteniéndolo por medio de un triángulo de porcelana: caliéntase con una gran llama Teclu por ¼ de hora, se deja enfriar en desecador y se pesa. La pérdida de peso × 20 da el agua por 100.

5. Determinación del hierro.—Disueltos 5-10 gr en 100-150 cm³ de agua, se calientan por ¼ de hora al baño maría con 5-10 cm³ de ácido nítrico; luego se precipita el hierro con un ligero exceso de amoníaco y se pesa en estado de Fe_2O_3 con las conocidas precauciones. $Fe_2O_3 \times 3{,}475 = FeSO_4 + 7 H_2O$.

6. Acido sulfúrico libre.—Disuélvense 10 gr en agua, dilúyese hasta 500 cm³ y en una parte alícuota se valora la acidez con álcali $\frac{N}{10}$, empleando como indicador una tira de papel de rojo Congo (ensayo al toque). 1 cm³ de álcali $\frac{N}{10} = 0{,}0049$ gr de H_2SO_4.

El sulfato de cobre comercial contiene ordinariamente 98-99,5 por 100 de $CuSO_4 + 5 H_2O$.

Los *Métodos oficiales del Min. de A. I. y C.* de Italia prescriben para el análisis de este producto la determinación del agua, del título (determinación del cobre por vía electrolítica, o bien en estado de sulfuro, o de óxido por reducción con glucosa, o por vía volumétrica según el método de Zecchini antes descrito), del hierro, del ácido sulfúrico libre.

SULFATO FERROSO

$FeSO_4 + 7 H_2O = 278$.

Hállase en el comercio en cristales grandes o pequeños, o también en polvo cristalino; es de color verdoso claro; algo eflorescente

al aire; soluble en 1,5 partes de agua; insoluble en el alcohol; a menudo presenta manchas amarillentas, debidas a óxido o sulfato férrico. Como impurezas puede contener especialmente cobre, zinc, manganeso, magnesio, arsénico, sales férricas o ácido sulfúrico libre, que se descubren con los siguientes ensayos:

1. **Cobre - Zinc.** — Disuélvense 3 gr en agua; hiérvese con ácido nítrico, precipítase con amoníaco en exceso; filtrase y en el filtrado se buscan el hierro y el zinc según los métodos usuales.

2. **Sales férricas.**—Disuélvese en agua recién hervida, acidúlase con un poco de ácido clorhídrico y se ensaya con tiocianato amónico.

3. **Ácido sulfúrico libre.**—La solución acuosa, preparada con agua hervida, se ensaya con papel azul de tornasol; si la sal no contiene ácido sulfúrico libre, no ha de enrojecerlo.

4. **Otras impurezas en general.**—Disuélvense 3 gr en agua; oxídase con ácido nítrico, haciendo hervir; precipítase con amoníaco; filtrase y en el filtrado se buscan la cal, la magnesia, el arsénico y otras impurezas eventuales.

SULFATO DE MAGNESIO

$$MgSO_4 + 7\,H_2O = 246{,}32$$

Cristales incoloros, fácilmente solubles en 1,5 partes de agua. Puede hallarse impurificado por cloruros, fosfatos, arsénico, cobre, hierro, zinc, aluminio, cal, álcalis, que se revelan por los siguientes ensayos:

1. **Solubilidad - Cloruros.**—La solución acuosa debe ser límpida y neutra, y no se ha de enturbiar con nitrato de plata.

2. **Fosfatos.**—5 gr disueltos en 35 cm^3 de agua, adicionados de cloruro amónico y amoníaco en exceso, han de dar una solución límpida, aun después de muchas horas de reposo.

3. **Arsénico.**—1 gr con 5 cm^3 de reactivo de Bettendorf no ha de colorarse en el término de una hora.

4. **Metales - Tierras.**—La solución (1 : 10) no ha de alterarse con el hidrógeno sulfurado, ni con amoníaco, ni con sulfuro amónico, ni con oxalato amónico, ni con prusiato amarillo.

5. **Álcalis.**—Disuelto 1 gr en 30 cm^3 de agua, se hierve con 3 gr de carbonato de bario y se filtra: el filtrado no ha de tener reacción alcalina, y evaporado no ha de dejar residuo apreciable.

SULFATO DE POTASIO

$$K_2SO_4 = 174$$

En el comercio se encuentra el *Sulfato bruto* destinado a abonos (V. art. Sales potásicas en el Cap. Abonos), y el *Sulfato puro*

que se presenta en grandes cristales incoloros, solubles en el agua. Este último, puede contener pequeñas cantidades de cloruros, de sales de calcio, de magnesio, de sodio, de bisulfato potásico, impurezas que se descubren mediante los siguientes ensayos.

1. **Cloruros.** — La solución acidulada con ácido nítrico no ha de enturbiarse con el nitrato de plata.

2. **Metales.**—La solución no ha de alterarse con sulfuro amónico, con amoníaco, con oxalato amónico, o con fosfato sódico.

3. **Sales de sodio.**—Reconócense por el color amarillo que dan a la llama.

4. **Bisulfato.**—La solución de sulfato puro es neutra para el papel de tornasol; el bisulfato le comunica reacción ácida.

SULFATO DE SODIO

$Na_2SO_4 + 10\,H_2O = 322$; $Na_2SO_4 = 142$

La sal pura se presenta en cristales incoloros, que contienen 10 moléculas de agua de cristalización, y son solubles en 3 partes de agua fría. Hállase en el comercio también la sal bruta para usos técnicos, llamada de ordinario simplemente *Sulfato*, en masas fundidas o en polvo de color blanco o amarillento, anhidro. Las impurezas más comunes son: cloruro, bisulfato sódico; sales de magnesio, de calcio, de amonio; arsénico, metales pesados; substancias insolubles. Para el análisis de la sal cristalizada basta generalmente buscar las mencionadas impurezas mediante los ensayos expuestos para el Sulfato de potasio (el arsénico se busca sobre 1 gr disuelto en 3 cm^3 de agua y adicionado de 5 cm^3 de reactivo de Bettendorf, que no debe producir pardeamiento en el término de una hora). Para la sal bruta, convienen algunas determinaciones cuantitativas a fin de determinar el título, según los métodos siguientes:

1. **Humedad.**—2-3 gr se calcinan ligeramente y se repesan.

2. **Ácidos libres** (*bisulfato*).—Disuélvense 20 gr en 250 cm^3 de agua; 50 cm^3 de la solución (= 4 gr de substancia) se valoran con álcali normal en presencia de metilnaranja. Cada centímetro cúbico de álcali normal corresponde a 1 por 100 de SO_3.

3. **Cloruro de sodio.**—50 cm^3 de la solución precedente (= 4 gr de substancia) se neutralizan exactamente con álcali normal (la cantidad necesaria se conoce por el ensayo 2), se agrega un poco de cromato potásico y se valora con solución $\frac{N}{10}$ de nitrato de plata. Cada centímetro cúbico de solución argéntica decinormal corresponde a 0,146 por 100 de NaCl.

4. **Hierro.**—Disuélvense en agua 10 gr; agrégase ácido sulfúrico y zinc puro, y cuando todo el hierro ha sido reducido, se valora con permanganato, como de ordinario. Si el hierro se halla en can-

tidad muy exigua, se puede verificar el ensayo colorimétrico como se ha descrito para el Sulfato de aluminio.

5. **Substancias insolubles.**—Disuélvense 10-20 gr en un poco de agua; filtrando, se recoge en el filtro la parte insoluble; lávase bien el filtro, se deseca, se incinera, se calcina y se pesa el residuo.

6. **Alúmina.**—Al líquido filtrado de la operación anterior se agrega un poco de cloruro amónico y amoníaco, bien exento de carbonatos; se calienta; se filtra para recoger la alúmina y el óxido de hierro en el filtro; se lava bien, se seca, se calcina y se pesa. Del peso hallado se resta el óxido de hierro correspondiente al hierro determinado según el n. 4, y así se obtiene el Al_2O_3.

7. **Cal.**—Al líquido filtrado después de la separación de la alúmina, se agrega oxalato amónico; el oxalato de calcio se recoge en un filtro, se lava, seca, calcina al soplete, y se pesa como CaO.

8. **Magnesia.**—Al líquido filtrado de la operación precedente (algo concentrado si conviene), se agrega amoníaco y fosfato sódico; se filtra al cabo de 24 horas, se lava con agua ligeramente amoniacal y se seca, calcina y pesa el pirofosfato magnésico obtenido. 1 parte de pirofosfato = 0,36242 partes de MgO.

9. **Determinación cuantitativa del sulfato sódico.**—Disuélvese en agua 1 gr del sulfato en examen; agrégase amoníaco para precipitar alúmina, hierro y cal, y se filtra; el líquido filtrado se evapora a sequedad, en cápsula de platino tarada, con adición de algunas gotas de ácido sulfúrico puro; el residuo se calcina, solo al principio, y luego con algún cristalito de carbonato amónico puro, y por fin se pesa. Del peso obtenido se resta el cloruro sódico hallado según el n. 3 y calculado como sulfato sódico (1 parte de ClNa = 1,2136 partes de Na_2SO_4), más la magnesia hallada en el n. 8 y calculada como sulfato magnésico (1 p. de MgO = 2,9836 de $MgSO_4$); el resto corresponde al Na_2SO_4 contenido en 1 gr de substancia.

* * *

El sulfato sódico cristalizado puro debe contener 44,1 por 100 de Na_2SO_4 y 55,9 por 100 de H_2O; pero de ordinario está algo eflorescido, por lo cual el tenor en agua es algo inferior. La impureza más frecuente es el cloruro, pero en exigua cantidad.

El sulfato bruto anhidro contiene ordinariamente 1-2 por 100 de humedad; la acidez libre es a menudo superior a 1 por 100; el contenido en hierro es de ordinario 0,03-0,15 por 100, pero a veces llega a 0,5 por 100 (tolerable hasta 0,15 por 100); varía el contenido en substancias insolubles, cloruro sódico, alúmina, cal, magnesia.

SULFITO DE SODIO

$Na_2SO_3 + 7\ H_2O = 254$

Cristales incoloros, solubles, con reacción neutra, en 4 partes de agua fría. Pueden impurificarlo carbonatos, bisulfitos, hiposulfitos,

sulfatos, cloruros, vestigios de hierro y arsénico, que se revelan por los ensayos 1 a 7. Su valor depende del contenido en sulfito real (n. 8).

1. **Carbonatos.**—Si existe carbonato sódico, la solución acuosa tiene reacción alcalina (ensayo con papel de tornasol) y por adición de agua de cal da un precipitado o un enturbiamiento blanco.

2. **Bisulfitos - Tiosulfatos.**—En presencia de bisulfitos la solución acuosa tiene reacción ácida. Y tratándola con ácido clorhídrico, de existir tiosulfato, aparecerá un enturbiamiento debido a la separación de azufre.

3. **Sulfatos.**—Trátase la solución con un exceso de ácido clorhídrico, hiérvese para expulsar el ácido sulfuroso y se ensaya con cloruro de bario. Es difícil que el sulfito se halle exento de pequeñas cantidades de sulfato.

4. **Cloruros.**—Hiérvese la solución con un exceso de ácido nítrico, y después se ensaya con nitrato de plata.

5. **Arsénico.**—Caliéntanse 5 gr con ácido sulfúrico concentrado puro; evapórase a sequedad; el residuo se trata con agua y se ensaya en el aparato de Marsh o con hidrógeno sulfurado.

6. **Hierro.**—La solución 1 : 10 se hierve con algunas gotas de ácido nítrico concentrado, se diluye un poco y se ensaya con tiocianato amónico.

7. **Metales - Tierras.**—En ausencia de metales y tierras, la solución no ha de alterarse con sulfuro amónico, ni con amoniaco, ni con oxalato amónico, ni con fosfato sódico.

8. **Determinación cuantitativa.**—V. Bisulfito de sodio.

SULFOCIANURO DE AMONIO

(Tiocianato o Rodanato de amonio)

$NH_4CSN = 76$

Cristales incoloros, delicuescentes, solubilísimos en agua y en alcohol. Su análisis comprende la investigación de algunas impurezas (sulfatos, hierro, plomo) y las determinaciones de la riqueza en ácido sulfociánico y en amoníaco. Procédese con arreglo a las normas siguientes:

1. **Solubilidad.**—1 gr en 10 cm^3 de alcohol absoluto ha de dar un líquido límpido.

2. **Volatilidad.**—2 gr calentados en cápsula de platino, han de volatilizarse sin dejar residuo apreciable.

3. **Sulfatos.**—La solución 1 : 20 adicionada de cloruro de bario debe mantenerse límpida, al menos por cinco minutos.

4. **Metales.**—La solución 1 : 20 no ha de alterarse con sulfuro amónico (*plomo,* hierro, etc.), y acidulada con ácido clorhídrico diluído, debe mantenerse incolora (*hierro*).

5. Ácido sulfociánico.—Disuélvense 10 gr en agua y se diluye exactamente hasta 500 cm³. A 5 cm³ de la solución (= 0,1 gr de substancia) se agregan 20 cm³ de nitrato de plata $\frac{N}{10}$, se acidula con ácido nítrico, se agregan algunas gotas de solución saturada de alumbre férrico y se valora el exceso de nitrato de plata mediante solución $\frac{N}{10}$ de tiocianato potásico, hasta coloración rojiza. La diferencia entre los 20 cm³ de nitrato de plata y los centímetros cúbicos de tiocianato, multiplicada por 5,9 da el HCNS por 100, y multiplicada por 5,8 da el CNS por 100.

6. Amoníaco.—Determínase por destilación (V. Cap. Abonos), pero empleando óxido de magnesio en vez de hidrato sódico.

El sulfocianuro amónico químicamente puro contiene 77,63 por 100 de HCNS y 22,37 por 100 de NH_3, el puro comercial, que debe ser perfectamente blanco e inodoro, contiene casi siempre vestigios de plomo y de hierro, y humedad. Hállanse también productos amarillentos, de olor empireumático, e impurificados por notables cantidades de sulfato.

SULFURO DE CARBONO

$CS_2 = 76$

Líquido incoloro o amarillento, de olor etéreo cuando está purísimo, pero habitualmente desagradable por la presencia de compuestos orgánicos sulfurados; muy fácilmente inflamable; D = 1,272; punto de ebullición 46°-47°; insoluble en el agua. La impureza más común es el azufre; puede también contener hidrógeno sulfurado, ácido sulfuroso y sulfúrico. Los principales ensayos a realizar son:

1. Azufre.—En cápsula de vidrio tarada se dejan evaporar espontáneamente 5 cm³: no ha de quedar residuo ponderable. O bien se agitan unos 2 cm³ del sulfuro en examen con una gota de mercurio seco y limpio y se observa si la superficie del metal se cubre de una capa parda pulverulenta.

2. Hidrógeno sulfurado. — Sacúdese con un poco de carbonato de plomo: en presencia de hidrógeno sulfurado, la sal de plomo se ennegrece.

3. Ácidos sulfuroso y sulfúrico.—Sacúdese con agua adicionada de una gota de tintura neutra de tornasol, y se observa si ésta se decolora o si se vuelve roja.

SULFURO DE POTASIO

$K_2S + 5\,H_2O = 200,2$

El sulfuro ordinario, que se presenta en cristales incoloros, verdosos o amarillentos, delicuescentes, o en masas fundidas (K_2S) rojo

amarillentas, higroscópicas, no es muy usado, pues se emplea con más frecuencia una mezcla de *Polisulfuros de potasio* con tiosulfato y sulfato, llamada *Hígado de azufre,* y que se presenta en masas amarilloverdosas en la superficie, rojo-obscuras en el interior, de olor sulfuroso, delicuescentes, solubles en gran parte en el agua y algo también en el alcohol (aproximadamente 50 por 100).

El análisis del sulfuro ordinario se lleva a cabo como el de la correspondiente sal sódica (V. Sulfuro de sodio); para la determinación cuantitativa, téngase presente que 1 cm³ de solución $\frac{N}{10}$ de $ZnSO_4 + 7\,H_2O = 0{,}05$ gr de $K_2S + 5\,H_2O = 0{,}02755$ gr de K_2S.

Para el análisis del hígado de azufre basta, en general, el cotejo de los caracteres externos (la fractura debe presentar un color rojo obscuro hepático) y las reacciones de los polisulfuros y del potasio (con ácido clorhídrico en exceso ha de desprender hidrógeno sulfurado y precipitar azufre; hirviendo después, filtrando y evaporando a sequedad el filtrado, el residuo ha de dar las reacciones del potasio a la llama y con el ácido tartárico).

SULFURO DE SODIO

$Na_2S + 9\,H_2O = 240$

Cristales incoloros, o más a menudo verdosos o amarillentos, delicuescentes, muy solubles en agua. También se halla en el comercio el producto calcinado (anhidro) en masas irregulares entre grises y pardas, solubles en agua. Las impurezas más frecuentes son: partículas carbonosas, sulfuro de hierro, tiosulfato y sulfato sódico álcali libre, que se descubren por los ensayos 1 a 3; el tenor en Na_2S se determina por el método expuesto en 4.

1. **Solubilidad.** — 5 gr en 50 cm³ de agua han de dar una solución límpida. En caso contrario (presencia de *carbón, sulfuro de hierro*) se filtra con filtro desecado a 105° y tarado, y se pesa el residuo insoluble después de haberlo lavado bien con agua tibia y secado a 105°.

2. **Tiosulfato - Sulfato.** — Disueltos 2 gr en un poco de agua, se tratan con un exceso de ácido clorhídrico diluído y se observa si se produce enturbiamiento (*tiosulfato*); después se hierve para expulsar el hidrógeno sulfurado, se filtra si es necesario y se ensaya con cloruro de bario (*sulfato*).

3. **Álcali libre.**—5 gr se disuelven en agua, y se valora la alcalinidad con ácido clorhídrico $\frac{N}{10}$ y fenolftaleína 1 cm³ de ácido $\frac{N}{10} =$ $= 0{,}0040$ gr de NaOH.

4. **Determinación del sulfuro de sodio** (Método de Battegay).—

Disuélvense 50 gr en agua y se diluye hasta 1 litro. 50 cm³ de la solución (= 2,5 gr de substancia) se neutralizan con ácido acético y fenolftaleína (hasta desaparición del color rojo) y se valoran con solución seminormal de sulfato de zinc (71,8425 gr de $Zn\,SO_4 + 7\,H_2O$ por litro) hasta que una gota del líquido en examen deje de formar mancha amarilla sobre papel secante grueso (no papel común de filtro) embebido en una solución concentrada de sulfato de cadmio.

1 cm³ de solución $\frac{N}{2}$ de $Zn\,SO_4 + 7\,H_2O = 0{,}06$ gr de $Na_2S + 9\,H_2O =$
$= 0{,}0195$ gr de Na_2S.

El sulfuro sódico comercial cristalizado está ordinariamente puro o casi puro; el calcinado en cambio contiene cantidades más o menos notables de residuo insoluble, de tiosulfato, de sulfato y de álcali libre.

TARTRATO DE ANTIMONIO Y POTASIO

(Tártaro emético)

$K\,(Sb\,O)\,C_4\,H_4\,O_6 + {}^1/_2\,H_2O = 332{,}3$

Cristales incoloros, transparentes, pero que siendo fácilmente eflorescentes se vuelven opacos; trozos irregulares o polvo cristalino. Soluble en 17 partes de agua fría, con reacción ligeramente ácida, insoluble en el alcohol. Puede hallarse impurificado por crémor tártaro, sales de calcio, sulfatos, cloruros, oxalato de antimonio y potasio, hierro, zinc, cobre, plomo, arsénico. Revélanse estas impurezas por los ensayos 1 a 4; la determinación cuantitativa del antimonio, de la cual se deduce el valor del producto, se verifica del modo descrito en el n. 5.

1. **Solubilidad.** — En 8-10 cm³ de agua fría o en 1 cm³ de agua hirviente, 0,5 gr del producto deben dar una solución límpida; si queda residuo insoluble será indicio de la presencia de crémor tártaro o de sales calcáreas.

2. **Sulfatos - Cloruros - Oxalatos - Cal.** — Disuélvense 4 gr en 80 cm³ de agua acidulada con ácido tartárico, divídese la solución en 4 partes y se ensayan respectivamente con cloruro de bario (*sulfatos*), nitrato de plata (*cloruros*), cloruro de calcio (*oxalatos*), y oxalato amónico (*cal*).

3. **Arsénico.**—0,5 gr disueltos en un poco de ácido clorhídrico concentrado y adicionados de 5 cm³ de reactivo de Bettendorf, no han de colorarse en el término de una hora.

4. **Metales.**—1 gr disuelto en 20 cm³ de agua, tratado con solución de hidrato sódico hasta redisolución del precipitado que se forma y saturado con hidrógeno sulfurado, no ha de pardear (*hierro, cobre, plomo*) ni blanquear (*zinc*).

5. **Determinación del antimonio.**—Disuélvense 0,5 gr en 50 cm³ de agua; agrégase una solución al 10 por 100 de bicarbonato sódico hasta reacción alcalina; si se forma algún precipitado, se hace desaparecer con un poco de sal de Seignette disuelta en agua; se agrega engrudo de almidón y se valora con solución decinormal de yodo hasta persistencia por breve tiempo del color azul. 1 cm³ de yodo $\frac{N}{10}$ = 0,00721 gr de Sb_2O_3 = 0,00601 gr de Sb.

* * *

El tártaro emético químicamente puro contiene 43,4 por 100 de Sb_2O_3; los productos comerciales contienen ordinariamente 42-43 por 100. Para usos tintoriales este producto debe estar ante todo exento de hierro; para uso medicinal no ha de contener impureza alguna de las mencionadas y ha de responder a los ensayos 1 a 4.

Como sucedáneos del tártaro emético se emplean en tintorería otros diversos compuestos de antimonio, como *Oxalatos y Fluoruros dobles de antimonio y potasio* o *sodio* o *amonio*, o bien *Lactatos de antimonio y sodio* o *calcio* (*Antimonina*). En estos productos se determina el antimonio como se ha descrito en el n. 5 y se investiga el hierro.

TETRACLORURO DE CARBONO

$CCl_4 = 153,84$

Líquido incoloro, de olor etéreo, D = 1,6, punto de ebullición 76°-77°, insoluble en el agua, miscible en todas proporciones con el alcohol y el éter. Pueden impurificarlo el cloro, ácido clorhídrico, aldehido, diversas impurezas orgánicas, sulfuro de carbono. Sométese a los siguientes ensayos:

1. **Volatilidad.** — Evaporados 25 cm³ al baño maría, no han de dejar residuo apreciable.

2. **Cloro - Ácido clorhídrico.**—V. Cloroformo.

3. **Aldehido.** — Sacúdense 10 cm³ con 10 cm³ de solución de hidrato potásico 1:3, y se calientan por 1 minuto: el líquido no ha de teñirse.

4. **Impurezas orgánicas.**—Sacúdense 20 cm³ con 15 cm³ de ácido sulfúrico puro, concentrado: este último no ha de colorarse en el término de una hora.

5. **Sulfuro de carbono.**—Mézclanse 10 cm³ con 10 cm³ de solución alcohólica de hidrato potásico (1 gr en 10 cm³ de alcohol absoluto); abandónase por 1 hora, acidúlase ligeramente con ácido acético, y se agregan 1 ó 2 gotas de solución diluída de sulfato de cobre: no ha de dar coloración parda ni precipitado amarillo (xantogenato de potasio) en el término de dos horas.

TIOSULFATO DE SODIO (Hiposulfito de sodio)

$Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O = 248{,}3$

Cristales incoloros, solubles en agua con reacción neutra. Pueden impurificarlo sulfuros, sulfatos, sulfitos, carbonatos, cloruros.

1. **Sulfuros.**—De contener el producto sulfuros, la solución, tratada con acetato de plomo, da en seguida un precipitado o una coloración negra.

2. **Sulfatos - Sulfitos - Carbonatos.** —1 gr disuelto en 30 cm^3 de agua no ha de enturbiarse por adición de cloruro de bario, ni dar color rojo con fenolftaleína (*carbonato sódico*).

3. **Cloruros.** — La solución 1:10 se hierve con un exceso de ácido nítrico, se filtra y se ensaya con nitrato de plata.

4. **Determinación cuantitativa.** — 20 gr se disuelven en un litro de agua; 20 cm^3 (= 0,4 gr de substancia) se valoran con solución de yodo $\frac{N}{10}$ en presencia de engrudo de almidón. 1 cm^3 de yodo $\frac{N}{10}$ = = 0,0248 gr de $Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$ (V. también Bisulfito de sodio).

TUNGSTATO DE SODIO

$Na_2WO_4 + 2\,H_2O = 330$

Cristales incoloros, o polvo blanco o amarillento, solubles en unas 4 partes de agua fría. Contiene a menudo un exceso de álcali. Su valor depende esencialmente del contenido en ácido túngstico, que se determina de la manera siguiente:

Determinación del ácido túngstico. — Disuélvense 1-2 gr en un poco de agua, y si contiene exceso de álcali se neutraliza con ácido nítrico en presencia de fenolftaleína; agrégase una solución concentrada de nitrato mercurioso hasta que no se forme más precipitado; agítase vivamente y se calienta de modo que el precipitado de tungstato de mercurio se precipite bien; filtrase, lávase con solución diluída de nitrato mercurioso, se deseca a 100°, se calcina (con precaución, bajo chimenea o en vitrina, por los vapores de mercurio que se desprenden) y se pesa el anhídrido túngstico resultante. 1 parte de WO_3 = 1,4224 partes de $Na_2WO_4 + 2\,H_2O$.

VANADIATO DE AMONIO

$NH_4VO_3 = 117$

Polvo cristalino, blanco o ligeramente amarillento, soluble en agua. Su pureza y su valor dedúcense de la determinación del ácido vanádico, que se efectúa así:

Determinación del ácido vanádico. — Disueltos 1 2 gr en muy poca agua, se tratan con un exceso de solución de cloruro amónico saturada en caliente, en la cual el vanadiato amónico es insoluble; déjase en reposo por 48 horas, fíltrase, lávase primero con solución saturada de cloruro amónico, luego con alcohol al 50 por 100 aproximadamente; desécase a 100°, sepárase el precipitado del filtro lo mejor posible, quémase aparte el filtro, humedécense las cenizas con ácido nítrico y se calcinan; agrégase a ellas el precipitado, vuélvese a calcinar, y se pesa el anhídrido vanádico así obtenido 1 parte de $V_2 O_5 = 1{,}286$ partes de $NH_4 VO_3$.

YODO

I = 126,92 (127)

El yodo bruto se encuentra en pequeños cristales o en masas cristalinas pardas; el resublimado está en láminas romboidales, de color gris obscuro y brillo metálico. Calentado, da vapores violetas, es soluble en unas 10 partes de alcohol, soluble en sulfuro de carbono, tiñéndolo de violeta, soluble en solución de yoduro potásico. Las impurezas más frecuentes son: humedad, cloro, bromo, cianógeno, pequeñas cantidades de substancias fijas, grafito. Se descubren por los siguientes ensayos:

1. **Humedad.** — Sacudiendo un recipiente de vidrio seco que lo contenga, el yodo se pega a las paredes si está húmedo.

Para la determinación del agua, se ponen 0,5 gr aproximadamente de yodo en un tubo de 1 cm de ancho y 6 cm de longitud, se agregan 2-3 gr de plata en polvo y se pesa el conjunto; caliéntase lentamente hasta haberse eliminado toda el agua (la capa superior de plata debe haber quedado inalterada) y se vuelve a pesar. La pérdida de peso representa el agua contenida en la cantidad de yodo pesada.

2. **Substancias fijas.** — 1 gr se calienta lentamente en cápsula de porcelana hasta que todo el yodo se haya volatilizado. Pésase y examínase el residuo (substancias minerales, grafito)

3. **Cianógeno - Cloro - Bromo.** — Aproximadamente 1 gr de yodo bien pulverizado se tritura con unos 40 cm^3 de agua; se decanta el líquido y se divide en dos porciones:

a) A una de ellas se agrega una solución diluída de hiposulfito sódico, hasta decolorarla, luego un cristal de sulfato ferroso, dos gotas de cloruro férrico y un poco de sosa y se calienta; acidifícase con ácido clorhídrico. En presencia de *cianógeno* aparecerá una coloración o un precipitado azul de Prusia.

b) La otra porción se alcaliniza con amoníaco, se trata con un exceso de solución de nitrato de plata, se agita y se filtra; el filtrado se acidula con ácido nítrico: en presencia de *cloro* o *bromo* se obtiene

un precipitado, mientras que si el yodo está puro se produce sólo una opalescencia, y aun no inmediata.

4. **Determinación cuantitativa del yodo.**—En ausencia de cantidades apreciables de cloro o de bromo, basta disolver un peso dado (0,1-0,2 gr) del yodo en una solución de yoduro potásico (1:10) y valorar con solución de hiposulfito y engrudo de almidón (1 cm^3 de hiposulfito decinormal = 0,0127 gr de I).

En presencia de cloro y bromo, hay que disolver el yodo en la sosa, agregar una solución de bisulfito sódico y de cloruro férrico, acidular con ácido clorhídrico y destilar, en aparato adecuado, hasta haber pasado todo el yodo. El yodo se recoge en una solución de yoduro potásico, donde se valora con el hiposulfito (1).

El yodo bruto del comercio puede contener hasta 22 por 100 de humedad, y generalmente contiene 74 a 94 por 100 de yodo puro. El yodo resublimado debe contener 99-100 por 100.

YODURO DE POTASIO

KI = 166,12

Cristales blancos (o ligeramente amarillentos si el producto es viejo), solubilísimos en el agua. Puede contener bromuros, cloruros, yodatos, cianuros y las demás impurezas que se hallan también en el bromuro.

Las principales impurezas se revelan del siguiente modo:

1. **Yodatos - Carbonatos.** — La substancia pulverizada se trata con ácido sulfúrico diluído: si se observa efervescencia, existen carbonatos; si coloración amarilla, yodatos. A 5 cm^3 de la solución (1 : 20) se agrega alguna gota de engrudo de almidón y 5-6 gotas de ácido tartárico diluído (1:50): en presencia de yodatos el líquido se tiñe de azul.

2. **Cloruros - Bromuros.**—Unos 0,5 gr se disuelven en amoníaco, se tratan con nitrato de plata; se agita, se filtra y el filtrado se satura con ácido nítrico: en presencia de cloruros y bromuros se obtendrá un precipitado.

3. **Cianuros.**—La solución (1:20) adicionada de un cristalito de sulfato ferroso, de 1 gota de cloruro férrico y de 8 gotas de solución de hidrato sódico, y ligeramente calentada, y acidulada por fin con ácido clorhídrico, se teñirá de azul si existen cianuros.

4. **Sulfatos - Metales - Tierras.**—V. Bromuro potásico, n. 1.

El yoduro de potasio para usos farmacéuticos no ha de contener, según la farmacopea italiana, ni yodatos, ni sulfatos, ni metales pesados,

(1) Método de Topf, *Zeitschr. analyt. Chem.*, 1887, pág. 288.

ni cianuros. Con el ensayo 2 antes descrito ha de dar, cuando más, una ligera opalescencia blanca o amarillenta.

[Según la farmacopea española, la solución acuosa no ha de enverdecer la tintura de flor de malva, ni dar efervescencia con los ácidos diluídos; no ha de precipitar con el cloruro de bario ni colorarse de amarillo con el ácido clorhídrico diluído o con un cristal de ácido tártrico. 1 gr del yoduro puro ha de ser exactamente precipitado por 1,024 gr de $AgNO_3$ y el precipitado de AgI, lavado y seco, ha de pesar 1,414 gramos.]

CAPÍTULO III

ABONOS

Entre los abonos figuran muchas substancias de origen orgánico o mineral, cuyos componentes activos son:

El *ázoe*, en estado de *nitrógeno orgánico* o *insoluble*, como se encuentra, por ejemplo, en la sangre desecada, en la harina de carne, en los residuos de lana, cuernos, pezuñas, cuero y otros semejantes, en la harina de huesos, en el estiércol, en el guano, en los excrementos, en las hogazas de semillas, etc.; *nitrógeno nítrico*, que se encuentra principalmente en los nitratos de sodio y de potasio; *nitrógeno amoniacal*, que se encuentra en el sulfato amónico.

La *potasa*, proporcionada especialmente por los nitratos, sulfatos, cloruros de potasio, por la cainita, carnalita y materias análogas.

El *ácido fosfórico*, que puede hallarse en estado insoluble (fosfato tricálcico) como en los fosfatos naturales (fosforitas, apatitos, coprolitos), en las cenizas de huesos, en los huesos desgelatinizados, en el negro animal, en las cenizas lixiviadas, en los guanos y otros abonos animales; en estado soluble en citrato amónico (fosfato bicálcico), como en los fosfatos precipitados, en las escorias de desfosforación; en estado soluble en agua (fosfato monocálcico), como en los superfosfatos.

El análisis de los abonos en general comprende esencialmente la determinación de la humedad, del nitrógeno, del ácido fosfórico (en sus diversos estados) y de la potasa. Estas determinaciones están descritas en los Métodos generales de análisis (pág. 160).

Otras determinaciones y rebuscas que deben aplicarse a materias fertilizantes especiales, se hallarán expuestas en los sucesivos artículos, referentes a las distintas clases de abonos en particular.

Hay que tener presente que para el análisis de los abonos tiene también especial importancia la toma de las correspondientes muestras y el modo de prepararlas en los laboratorios antes de someterlas a las diversas determinaciones.

Las normas a que se debe ajustar la toma, expedición y preparación de las muestras, son las siguientes:

1. Toma y expedición de las muestras.—Si se trata de *abonos en polvo homogéneo* (fosfatos, cenizas de hueso, nitrato sódico, sulfato amónico, abonos potásicos), se toman, con una sonda, algunas porciones de 200-300 gr en distintos puntos y a diversas alturas de la masa del producto, hallándose éste en montones, o en los distintos sacos, hallándose ensacado. Con estas porciones, que serán más o menos numerosas según la cuantía de la partida, se formará un solo montón (de unos 3-5 Kg), que se mezclará cuidadosamente, triturando los grumos que se encuentren formados, con objeto de homogeneizarlo bien, y de él se tomará la muestra para el análisis.

Si el abono es *mixto*, es decir, si está preparado con productos pulverulentos mezclados según determinadas fórmulas, se toma de la masa o de los sacos mayor número de porciones que en el caso anterior, y luego se revuelven juntas; de este primer montón se toman en distintos puntos algunas porciones, que se revuelven cuidadosamente, y de este último montón se toma la muestra para el análisis.

Si se trata de *abonos pastosos*, se toman de la masa, mediante una pala, muchas porciones, las cuales se mezclan entre sí, aplastando los grumos, y de la nueva masa se saca la muestra definitiva.

Si se trata de *abonos no homogéneos* y *no pulverulentos* (huesos, carne y sangre desecadas, pezuñas, pelos, cuernos, etc.), se sacan muchos puñados de distintos puntos de la masa, se revuelven lo mejor posible, y se toma la muestra para el análisis.

Si se trata de *abonos líquidos* o *líquidos con materias sólidas en suspensión* o *sedimentadas en el fondo*, se revuelven bien con un palo.

Las muestras destinadas al laboratorio deben tomarse preferentemente por triplicado, y de 300 gr al menos cada ejemplar cuando se trata de abonos en polvo, y de 1 Kg para los otros.

Los productos en polvo o pastosos se pasan a recipientes de vidrio con tapón esmerilado o de corcho, perfectamente ajustado. Los abonos no pulverulentos pueden guardarse en sacos de tela nueva o en cajitas de madera. Los líquidos, en botellas bien limpias, con tapón nuevo.

Toda muestra, debidamente sellada con lacre, ha de ir provista de una etiqueta con las indicaciones de la clase del producto, de la cantidad de abono de que fué tomada, de la procedencia, y de la fecha en que se tomó; y acompañada de una declaración del remitente que especifique la naturaleza de la materia que expide o por la cual le ha sido ésta vendida y a qué título (tanto por 100 de anhídrido fosfórico, ázoe, potasa) le ha sido garantizada, además de las determinaciones y rebuscas que se interesan.

[En España, según las Instrucciones para el cumplimiento del R. D. de 2 de diciembre de 1910, las muestras se formarán partiendo del 5 por 100 de los envases; por lo demás, salvo ligeros detalles, las prescripciones son en esencia las mismas que se acaban de describir.]

2. Preparación de la muestra en el laboratorio (1).—Antes de proceder al análisis hay que revolver y pulverizar toda la muestra a fin de homogeneizarla bien.

Cuando se deba determinar el grado de finura, se revuelve primero toda la muestra con una espátula, sin pulverizar, se aparta la porción necesaria para el examen de la finura, y el resto se pulveriza finamente en un mortero.

Si el abono contiene grumos o trozos duros mezclados con polvo, se tamiza por un cedazo de orificios de 0,5-1 mm de diámetro, después se pulveriza en un mortero la porción que ha quedado sobre el cedazo, y se vuelve a tamizar y a pulverizar hasta obtener un polvo uniforme, que al fin se mezcla cuidadosamente.

Los huesos en fragmentos se rompen con un molinillo, o en un mortero, y se pulverizan en seguida si es posible, o después de una desecación preliminar a baja temperatura (en este caso hay que tener en cuenta la humedad perdida).

Los residuos de lana, pelo, cuero, y demás, se desmenuzan finamente con las tijeras, y luego se revuelven.

Los cuernos y pezuñas se pueden pulverizar en un molinillo ordinario.

El estiércol y los abonos muy húmedos o pastosos se desecan a baja temperatura, teniendo en cuenta el agua perdida (V. también: Métodos generales, n. 2, y el art. Estiércol), y luego se revuelven y pulverizan.

---

(1) Métodos oficiales de los *Lab. del Min. de A. I. y C.*, de Italia.

MÉTODOS GENERALES

Refiérense estos métodos a algunos ensayos preliminares y algunas determinaciones aplicables en general, salvo las excepciones que se indicarán oportunamente, a los diversos tipos de abonos.

1. Examen preliminar

Cuando no esté bien conocida la naturaleza de un abono, con objeto de orientarse sobre las determinaciones que hay que efectuar, se pueden practicar los siguientes ensayos:

1. **Reacción.**—A 0,5 gr de abono se agregan 4-5 cm^3 de agua, se agita y luego se indaga la reacción del líquido con papel de tornasol.

2. **Investigación del nitrógeno.**

a) *Nitrógeno amoniacal.*—Hiérvese cosa de 1 gr del abono con 5 cm^3 de agua y 0,25 gr de magnesia calcinada: si se desprende amoníaco (reconocible por el olor o con papel de tornasol rojo) el abono contiene nitrógeno amoniacal.

b) *Nitrógeno nítrico.*—Trátase 1 gr de abono con 2 cm^3 de agua, se filtra, se agrega al filtrado un volumen igual de ácido sulfúrico puro concentrado, y una vez frío, se vierte con cuidado una solución concentrada de sulfato ferroso de manera que los dos líquidos no se mezclen: en presencia de nitratos, se forma un anillo pardo en el punto de contacto de ambos líquidos.

c) *Nitrógeno orgánico.*—Si no se ha comprobado la presencia de amoníaco, se mezcla medio gramo de abono con sal sodada y se calienta: si existe nitrógeno orgánico, se desprenderá amoníaco.

Si se ha comprobado la presencia de sales amoniacales, hay que agotar primero con agua y realizar después el ensayo con la cal sodada sobre la porción insoluble, previamente desecada.

3. **Investigación del ácido fosfórico.**

a) *Acido fosfórico soluble en el agua.*—Trátase medio gramo de abono con 4-5 cm^3 de agua; agítase y déjase en reposo; con una

pipeta se toma un poco del líquido claro y se ensaya con molibdato amónico.

b) *Acido fosfórico soluble en el citrato amónico o retrogradado.*—Agótanse con agua, en varias veces, algunos gramos del abono; el residuo insoluble en el agua se hace digerir en unos 20 cm^3 de citrato amónico (preparado como está descrito en la página 168); filtrase, y el filtrado se ensaya con la mixtura magnesiana.

c) *Acido fosfórico insoluble.*—El residuo insoluble en el citrato amónico, procedente de la operación anterior, lavado varias veces con citrato amónico, se hierve con 7-8 cm^3 de ácido nítrico, se deja en reposo y por fin una porción del líquido claro se ensaya con molibdato amónico.

4. **Investigación de la potasa.**

a) *Potasa soluble en agua.*—Unos 2 gr del abono se hierven en 10 cm^3 de agua; filtrase y el filtrado se divide en dos porciones.

A una de ellas se agrega un volumen igual de solución al 10 por 100 de tiosulfato sódico, y 3-4 gotas de *Reactivo de Carnot* (1) y un volumen doble de alcohol al 95 por 100 en presencia de potasa se obtiene un precipitado amarillo cristalino.

La otra porción se alcaliniza ligeramente con hidrato sódico, se filtra, se acidula ligeramente el filtrado con ácido clorhídrico, se agrega 1 cm^3 de ácido perclórico (D = 1,12) y un volumen igual de alcohol: en presencia de potasa se obtiene un precipitado blanco.

b) *Potasa insoluble en el agua.*—2 gr del abono se agitan con agua caliente, y la porción no disuelta se hierve con una mezcla de 5 cm^3 de ácido nítrico y 10 cm^3 de ácido clorhídrico concentrados; dilúyese, filtrase, evapórase a sequedad, redisuélvese el residuo en agua y se ensayan las reacciones expuestas para el caso anterior.

2. Determinación de la humedad

5-10 gr de substancia se calientan a 100° hasta peso constante. Los superfosfatos y demás productos ricos en yeso se desecan en estufa de agua hirviente, por 4 horas.

Si el abono tiene reacción alcalina o se teme que durante la desecación pueda perderse amoníaco, por ejemplo en el estiércol, se pone el abono (5 gr) en una navecilla de porcelana tarada, y ésta se introduce en un tubo de vidrio situado en estufa apropiada. Uno de los extremos del tubo se pone en comunicación con un frasco lavador que contenga ácido sulfúrico concentrado; el otro se enlaza a

(1) 100 gr de nitrato básico (o magisterio) de bismuto se disuelven en caliente en la cantidad necesaria de ácido clorhídrico concentrado, y luego se diluye hasta 1 litro con alcohol al 92 por 100.

un tubo de bolas que contenga 20 ó 25 cm^3 de ácido sulfúrico decinormal. Caliéntase la estufa a 100° y durante la desecación se hace pasar por el tubo de vidrio una lenta corriente de aire. Después se vuelve a pesar la navecilla con la substancia y se valora con sosa decinormal el ácido sulfúrico del tubo de bolas, para deducir de aquí el amoníaco, que se calculará como carbonato amónico. La cantidad así obtenida se resta de la pérdida de peso experimentada por la substancia y determinada como antes se ha dicho.

Si el abono tiene reacción ácida y se teme la pérdida de ácidos volátiles, o se sospecha que durante la desecación de la substancia pueden ocurrir cambios que afecten a la exactitud de la determinación, es preciso neutralizar la muestra. A tal fin se pesan 5 gr de abono en un pesafiltros, tarado junto con una varilla delgada de vidrio, se añade agua y se satura con solución normal de sosa cáustica, agitando con la varilla. El final de la saturación comienza a advertirse por la más fácil clarificación del líquido superior, y entonces, tocando con la varilla un papel de tornasol, se advierte el punto exacto de saturación. Luego se hace evaporar el líquido, y cuando se ha reducido a sequedad, se rompe cuidadosamente con la varilla la costra formada, y en este punto comienza a contarse el tiempo señalado para la desecación (4 horas). Pesándose la varilla de vidrio junto con la substancia, en el cálculo de la humedad hay que agregar solamente al primitivo peso de la substancia 0,022 gr por cada centímetro cúbico de sosa normal empleado.

Los métodos oficiales del *Min. de A. I. y C.* italiano, prescriben la desecación a 100° o en estufa de agua hirviente por 4 horas.

3. Determinación del nitrógeno

El nitrógeno se determina en los abonos de diversas maneras, según el estado de combinación en que se encuentra, y que se habra revelado mediante los ensayos preliminares antes descritos.

A) **Nitrógeno amoniacal.**—5-10 gr de substancia se deslíen en agua (acidulada si el abono tiene reacción alcalina) en un mortero; decántase el líquido en un matracito de 250 ó 500 cm^3; lávase por decantación la porción insoluble; complétase el volumen y en una parte alícuota del líquido se determina el amoníaco destilando con un exceso de hidrato sódico (o de magnesia calcinada, si el abono contiene nitrógeno orgánico fácilmente descomponible por los álcalis). Para esa destilación se puede usar el mismo material y el mismo procedimiento descritos para la determinación del nitrógeno orgánico por el método de Kjeldahl (V. más adelante *C*).

B) **Nitrógeno nítrico.**—Determínase por los dos métodos siguientes:

1. Método Schulze-Tiemann. — A un matracito *a* de 150-200 cm³ (fig. 2) se adapta un tapón de goma con dos orificios por los que pasan dos tubos muy estrechos, uno, *b*, enlazado al *c* destinado a recoger el óxido nítrico en la campana graduada *l*, en baño de agua; el otro *d*, terminado en punta ligeramente afilada y enlazado al *e* sumergido en una copa cónica *i*; las uniones de goma, de unos 5 cm de longitud, entre los tubos *b* y *c*, y entre *d* y *e*, están provistas, de sendas pinzas de presión, *f*, *g*.

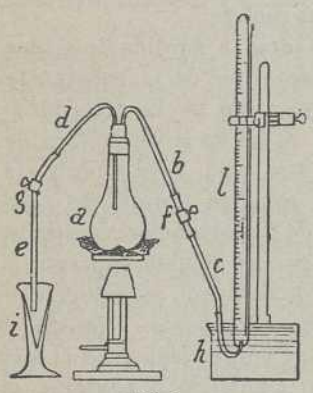


Fig. 2.

En el matracito se vierten 20 cm³ de solución de nitrato sódico purísimo y seco al 16,5 por 1000, si se trata de determinar el nitrógeno nítrico en abonos a base de nitrato de sodio, o bien 20 cm³ de nitrato potásico purísimo y seco al 20 por 1000, si se trata de abonos a base de nitrato de potasio, y unos 30 cm³ de agua; aplícase el tapón, y teniendo abiertas ambas pinzas, se calienta el líquido hasta la ebullición para expulsar todo el aire del matraz y de los tubos capilares. Cuando el líquido ha quedado reducido a pequeño volumen (unos 15 cm³), se introduce el tubo que sirve para recoger el óxido nítrico en una solución hervida de sosa cáustica al 10 por 100 contenida en una cubeta, y se cierra la pinza. Si el aire ha quedado enteramente expulsado, la sosa sube en seguida a llenar completamente la porción del tubo capilar, hasta la pinza de cierre. Poco después, cuando en la copa se ha condensado algo de agua de modo que bañe el extremo inferior del otro tubo capilar, se cierra también la correspondiente pinza, y al momento se quita la lámpara de debajo del matracito.

Viértense en la copa 15-20 cm³ de solución de cloruro ferroso (1) y se abre la correspondiente pinza para que el cloruro ferroso pase al matraz. En el momento en que el líquido ferroso cubre apenas el extremo del tubo capilar, se vierte en la copa un poco de ácido clorhídrico de D = 1,10, y luego más ácido todavía, hasta lavar la copa y haber aspirado por el tubo todo el cloruro ferroso, pero cuidando siempre que no penetre aire en el tubo y por lo tanto en el matracito *a*; para ello bastan 10 cm³ de ácido. Ciérrase la pinza, repónese la lámpara debajo del matraz, y se coloca sobre el tubo de despren-

(1) Este líquido se prepara del siguiente modo: 200 gr de puntas de París o de alambre delgado de hierro se ponen en un matraz con 100 cm³ de agua, y se agrega, poco a poco y calentando en baño de arena, ácido clorhídrico de D = 1,1, hasta que todo el hierro quede disuelto. Fíltrase para separar el carbón, y lo filtrado se diluye hasta 1 litro con agua hervida.

dimiento una campana graduada (de 100 cm^3, dividida en $^1/_2$ cm^3) llena de solución sódica al 10 por 100 hervida. Cuando los enlaces de goma se comienzan a hinchar, substitúyese la presión de la pinza del lado de la campana por la presión de los dedos, y en cuanto el óxido nítrico comienza a desprenderse, se deja libre esa salida. Regúlase la ebullición de manera que el desprendimiento gaseoso no sea demasiado rápido, y en cuanto ha cesado, se separa la campana, cerrándola con el pulgar, se agita el líquido en ella contenido. y se pasa a una cuba de agua.

Lávase el matracito y se repiten las mismas operaciones con la solución de la substancia objeto del examen.

Esta solución se prepara pesando 16,5 gr de substancia, si se trata de nitrato sódico o de abonos a base de esta sal, o bien 20 gr de substancia si se trata de nitrato potásico o de sus mezclas. La substancia pesada se disuelve en agua caliente, y si queda una porción insoluble, se filtra, se lava, y se diluye el líquido hasta 1 litro (1).

Del líquido así preparado se introducen 20 cm^3 en el matracito *a* si se trata de nitratos solos, o un volumen doble, triple, etc., si de abonos mixtos, de manera que el volumen de NO recogido en la campana graduada sea aproximadamente igual al dado por la solución tipo de $NaNO_3$ o KNO_3 empleada en la prueba precedente.

La segunda campana con el óxido nítrico se traslada a la misma cuba de agua en que se dejó la primera, y cuando la temperatura del gas se ha equilibrado con la del ambiente (aproximadamente 1 hora basta), sumérgense ambas campanas en el baño de manera que el líquido esté al mismo nivel dentro y fuera de ellas; entonces se lee la división que coincide con el borde inferior de los meniscos formados por los líquidos interno y externo, y se tienen así los volúmenes (en centímetros cúbicos) de óxido nítrico obtenidos de la solución tipo y de la del abono ensayado.

Habiendo partido de cantidades iguales de abono y de nitrato puro, el nitrógeno por 100, x, vendrá dado directamente por la fórmula

$$x = \frac{K(a \times 100)}{b}$$

siendo

K = coeficiente para reducir a N el nitrato, y cuyo valor es 0,1647 para el $NaNO_3$ y 0,1387 para el KNO_3;

a = cm^3 de NO obtenidos en el ensayo con el abono;

b = cm^3 de NO obtenidos en el ensayo con solución tipo de nitrato.

---

(1) Si el abono contiene carbonatos, se prepara la solución con agua acidulada con ácido clorhídrico, con objeto de eliminar el anhídrido carbónico. Si el abono contiene ácido oxálico (guano), se agrega un poco de lechada de cal para insolubilizar dicho ácido.

Mas si se ha tomado un volumen doble, triple, etc., de la solución del abono, el resultado hay que dividirlo por 2, por 3, etc.

Si se desea calcular también el tanto por ciento de $NaNO_3$ o de KNO_3 (x), se usa la fórmula:

$$x = \frac{a \times 100}{b}$$

en la que a y b tienen iguales significados que en la fórmula precedente.

2. Método Kjeldahl-Jodlbaur. Aplícase según las normas que se expondrán en *D* para el nitrógeno total. Si se trata de nitratos sin mezcla se toman 0,5 gr de substancia; si de nitratos mezclados con otras substancias, se toma 1 gr ($N \times 0{,}1647 = NaNO_3$; $N \times 0{,}1387 = KNO_3$)

Hay que advertir que si el abono contiene, además de nitrógeno nítrico, nitrógeno en otras formas, habrá que tenerlo en cuenta, restando del nitrógeno total, dado por este método, el nitrógeno amoniacal y el orgánico, determinados por los métodos *A* y *C*; en este caso se obtiene el nitrógeno nítrico por diferencia.

C) **Nitrógeno orgánico.**—Determínase por el método *Kjeldhal-Ulsch* del modo siguiente:

En un matraz en forma de pera, con el cuello muy largo, de buen vidrio resistente y de unos 250 cm^3 de capacidad (1), se introducen 1 a 5 gr (según la riqueza en N) de la substancia en examen (2): Agréganse 20-25 cm^3 de *ácido fosfosulfúrico* (125 gr de anhídrido fosfórico disueltos en 1 litro de ácido sulfúrico de 66° Bé), 2-3 gotas de cloruro de platino al 10 por 100 y 0,2-0,3 gr de óxido de cobre.

Tápase el matraz con un embudito, o mejor con una pompa de vidrio alargada en punta por un lado, se coloca, inclinado, sobre tela metálica con amianto y se calienta, primero con una llama pequeña y después a la ebullición, hasta obtener un líquido límpido e incoloro, o que se aproxime a serlo.

Con este tratamiento el nitrógeno orgánico se transforma por entero en sulfato amónico.

Déjase enfriar, dilúyese cuidadosamente con agua y se pasa a un matraz de 1 litro aproximadamente, lavando bien.

Alcalinízase con un exceso de hidrato sódico (solución de 30 por 100 aproximadamente) y se destila el amoníaco con una disposición de aparatos semejante a la de la figura 3.

---

(1) Esos matraces especiales para el método de Kjeldhal, junto con los demás accesorios, se hallan en el comercio.

(2) Si se trata de líquidos, se toma un volumen o un peso tal que corresponda a 1-5 gr de substancia sólida, según la riqueza en N. El líquido se evapora luego a sequedad dentro del mismo matracito.

El matraz *A* contiene el líquido alcalino que se ha de destilar; la bola *B* sirve para retener las salpicaduras y está formada por dos bolas de vidrio concéntricas, con la interna provista de dos orificios laterales (bola *Marino*); en el matraz *C* se vierten 20 ó 25 cm³ (exactos) de ácido sulfúrico seminormal; en el tubo de seguridad *D* se pone un poco de agua.

Cuando han destilado unos 200-250 cm³ de líquido, se separan el matraz *C* y el tubo *D*; se vierte en el matraz el agua del tubo, se lava, y por fin se valora el ácido sulfúrico que se mantiene libre, mediante hidrato sódico seminormal y anaranjado de metilo.

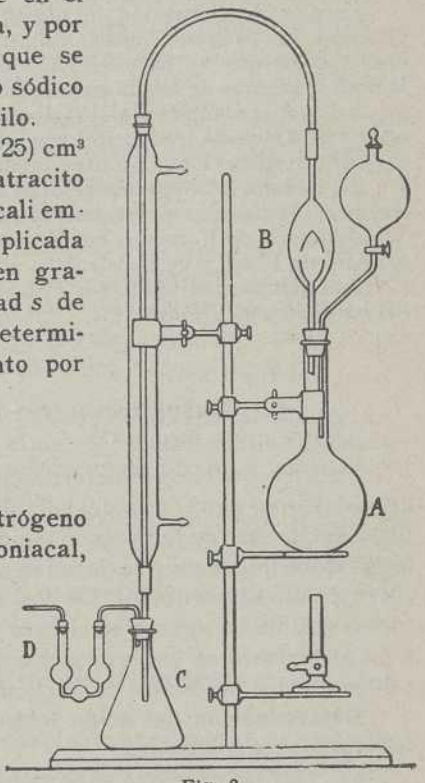


Fig. 3.

La diferencia entre los 20 (ó 25) cm³ de ácido que se tomaron en el matracito y los centímetros cúbicos de álcali empleados para la valoración, multiplicada por 0,007 da la cantidad de N en gramos (*a*) contenida en la cantidad *s* de substancia empleada para la determinación; y por lo tanto, el tanto por ciento *x* de nitrógeno será

$$x = \frac{a \times 100}{s}.$$

Si el abono, además del nitrógeno orgánico, contiene nitrógeno amoniacal, hay que tenerlo en cuenta, restando del nitrógeno encontrado por el método que acabamos de describir, determinado según *A*.

D) **Nitrógeno total.**—Si el abono contiene una sola forma de nitrógeno, es decir, solamente amoniacal o nítrico u orgánico, la cantidad total de este elemento se obtiene directamente por las respectivas determinaciones descritas en *A*, *B*, *C*. Si existe en las dos formas, amoniacal y orgánico, el total se obtiene por el método Kjeldahl-Ulsch. Por último, si junto al nitrógeno amoniacal y orgánico existe también nitrógeno nítrico, se obtendrá el total por el siguiente método:

Método Kjeldahl-Jodlbaur.—En un matracito Kjeldahl se tratan 1-5 gr de substancia (1) con 20 cm³ de *ácido fenolsulfúrico*

(1) Si la substancia está humeda o es de difícil ataque, convendrá agregar 2 3 gr de yeso cocido en polvo fino.

(40 gr de ácido fénico disueltos en 1 litro de ácido sulfúrico a 66° Bé); se agita bien y al cabo de 5 minutos se agregan, en pequeñas porciones, sucesivamente y enfriando, 2-3 gr de zinc en polvo. Después se calienta con cuidado con llama pequeña, por 10-15 minutos; déjase enfriar, agréganse 5 cm³ de ácido fosfosulfúrico (V. *C*), un poco de óxido de cobre y alguna gota de solución de cloruro de platino, y se procede exactamente como en el método Kjeldahl-Ulsch.

Para la determinación del nitrógeno en sus distintas formas de combinaciones, los *Métodos oficiales del Min. de A. I. y C.* italiano están conformes con los que se han descrito; mas para el nitrógeno nítrico, dichos Métodos, además de los Schultze-Tiemann y Kjeldahl-Jodlbaur, admiten los de Ulsch (reducción de los nitratos a amoníaco con hierro reducido o zinc) y de Davarda (reducción con aluminio o zinc, en solución alcalina); para el nitrógeno total, admiten también el procedimiento de Dumas.

En España los *Procedimientos de análisis* (aprobados por R. O. de 27 diciembre 1910) obligatorios para los Laboratorios agrícolas dependientes del Ministerio de Fomento admiten también para el nitrógeno nítrico los métodos de Ulsch y de Davarda, y para el nitrógeno orgánico el de Will y Warrentrapp modificado por Peligot, además de los aquí descritos, ligerísimamente modificados.

4. Determinación del ácido fosfórico

Puede requerirse la determinación del ácido fosfórico total, o la del soluble en agua, o la del soluble en el citrato amónico. Aquí se trata solamente de la determinación del ácido fosfórico total, aplicable a todos los abonos fosfatados, salvo las escorias Thomas (V. el correspondiente artículo). De los modos de determinar el ácido fosfórico soluble en agua o en citrato amónico, aplicables esencialmente a los superfosfatos y a las escorias, se tratará en los artículos referentes a estos productos en particular.

Determinación del ácido fosfórico total.—Reactivos. Precisan las siguientes soluciones:

a) *Citrato amónico.*—Báñanse en agua 400 gr de ácido cítrico cristalizado y se saturan con amoníaco de D = 0,92, enfriando (se necesitan unos 500 cm³ de amoníaco); dilúyese hasta 1 litro con agua.

b) *Mixtura magnesiana.*—Está formada por 110 gr de cloruro de magnesio cristalizado, 140 gr de cloruro de amonio, 700 cm³ de amoníaco al 8 por 100 (D = 0,967) y 1300 cm³ de agua.

c) *Amoníaco* de D = 0,920.

Manera de operar.—Para la determinación se procede de la siguiente manera:

En un matracito graduado de 250 cm³ se tratan 5 gr de substancia con 50-75 cm³ de agua, 20 cm³ de ácido clorhídrico, y 5 cm³ de ácido nítrico concentrados; se hierven durante media hora aproxi-

madamente; dilúyense con agua, déjase enfriar, se completa el volumen y se filtra.

A 25 cm^3 del filtrado (correspondientes a 0,5 gr de substancia) o a 50 cm^3 (correspondientes a 1 gr), si se trata de fosfatos pobres, se agregan 20 cm^3 de citrato amónico, 50 cm^3 de agua, 50 cm^3 de amoníaco (D = 0,92), 50 cm^3 de mixtura magnesiana. Agítase vivamente, sin tocar las paredes del vaso, y al cabo de media hora de agitación continua, con agitador automático, o si no se dispone de semejante aparato, al cabo de 5 a 6 horas de reposo, se filtra, se lava el precipitado, primero por decantación y después sobre el filtro, con amoníaco (1 volumen de amoníaco de D = 0,96 y 3 volúmenes de agua) hasta que algunas gotas del filtrado, acidificado con ácido nítrico, ya no se enturbien con el nitrato de plata. Luego se deseca el filtro a 100°, se separa el precipitado, se quema el filtro en el hilo de platino, se calcinan el precipitado y las cenizas del filtro en crisol de platino, y por fin se pesa. El peso del pirofosfato magnésico así obtenido, multiplicado por 128 si se tomaron 0,5 gr de substancia, o por 64 si se tomó 1 gr, da directamente la cantidad de anhídrido fosfórico (P_2O_5) por 100 gr de substancia, que es la forma en que siempre se expresa el ácido fosfórico de los abonos.

El método descrito está conforme con lo prescrito por el *Min. de A. I. y C.* italiano. Pero también es oficial el método volumétrico de Pemberton modificado por Menozzi *(Ricerche eseguite nel Lab. di chimica agraria della Scuola sup. di agricoltura in Milano*, 1898).

Según los *Procedimientos de análisis* obligatorios para los Laboratorios agrícolas dependientes del Ministerio de Fomento (pág. 168), en España, una vez disuelta la substancia en agua regia, se precipita con molibdato amónico en forma análoga a la descrita en el art. Escorias, n. 2.

5. Determinación de la potasa

En un matraz graduado de medio litro, se calientan hasta la ebullución 5-10 gr de substancia (1), con 200-250 cm^3 de agua y 5-10 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado; una vez frío, se completa el volumen, se agita y se toman 100 cm^3 del líquido (1-2 gr de substancia) para verterlos en otro matraz de 500 cm^3 donde se calientan hasta la ebullición. En este punto, si se trata de material rico en sulfatos, se agrega una solución de cloruro de bario hasta que ya no se forme más

(1) Cuando se trata de abonos orgánicos complejos, se toman 10-20 gr de substancia (según la presunta riqueza en potasa), se carbonizan en cápsula de platino al rojo obscuro, se trata con agua y ácido clorhídrico concentrado, se evapora a sequedad, se calienta el residuo a 120°, se añade ácido clorhídrico diluído, se pasa todo a un matraz de 500 cm^3, se completa el volumen, se agita, y una parte alícuota de la solución se trata con cloruro de bario, barita, etc., como de ordinario.

precipitado, y luego agua de barita en ligero exceso (agregando algunas gotas de fenolftaleína se regula la adición de barita hasta coloración roja); si se trata de materiales pobres o exentos de sulfatos, se agrega solamente el agua de barita. Déjase enfriar, complétase el volumen, agítase, fíltrase por filtro seco y se toman 250 cm³ del filtrado (0,5-1 gr de substancia) para pasarlos a otro matraz de ½ litro, donde se hace hervir. Agrégase poco a poco, y siempre agitando, una solución de carbonato amónico hasta que no produzca más precipitado; se calienta por algún tiempo al baño maría, a fin de que el carbonato bárico precipitado tome forma cristalina; déjase enfriar, completase el volumen, se agita, se filtra y se toman 250 cm³ del filtrado (0,25 ó 0,50 gr de substancia) (1).

Esta última parte alícuota se evapora a sequedad; se calcina ligeramente el residuo para expulsar las sales amoniacales, se añade agua caliente, se filtra con un pequeño filtro, se lava bien con agua caliente y se evapora el líquido al baño maría, en capsulita de porcelana o de vidrio, hasta pequeño volumen (unos 10 cm³); por fin se determina el potasio con uno de los dos métodos siguientes:

a) Método al cloruro de platino.—Al poco líquido contenido en la cápsula de porcelana se agregan 25 cm³ de solución de cloruro de platino al 10 por 100; evapórase hasta consistencia siruposa, agitando a menudo con una varilla de vidrio; agréganse 50 cm³ de alcohol de 85,5° (80 por 100 en peso), se agita, se deja en reposo por 1 hora; se filtra con filtro desecado a 100° y tarado, se lava bien con más alcohol de la misma concentración, se deseca a 100° y se pesa (2). $K_2PtCl_6 \times 0,194 = K_2O$.

b) Método al ácido perclórico.—A la solución concentrada contenida en cápsula de vidrio, se agregan unos 15 cm³ de ácido perclórico de D = 1,12 (aproximadamente 20 por 100); se evapora al baño maría hasta eliminación completa del ácido clorhídrico y aparición de humos blancos de ácido perclórico; déjase enfriar, se agregan 20 cm³ de alcohol de unos 95°, que contenga aproximadamente 0,2 por 100 de ácido perclórico, se agita, aplastando bien los grumos con una varilla de vidrio; déjase en reposo por ½ hora; fíltrase por crisol de Goock con amianto, desecado a 120° y tarado; lávase con alcohol, como antes, sin emplear más de 70-75 cm³, y luego con muy

(1) Con los cloruros y sulfatos de potasio, los tratamientos con cloruro de bario, agua de barita, carbonato amónico, pueden efectuarse sucesivamente en el mismo primer matraz en que se disolvió la substancia (5 gr), luego se completa el volumen, se agita, se filtra y se toman 25 cm³ del filtrado (= 0,25 gr de substancia). El volumen de los precipitados no ejerce influencia sensible con tal dilución.

(2) En vez de filtro de papel, puede usarse un crisol de Goock. Recógese en él el precipitado, se deseca a 100° y se pesa; luego se lava con agua hirviente para disolver todo el precipitado, se deseca de nuevo y se pesa; por diferencia se obtiene el peso del cloruro platínico potásico.

poco alcohol de 95° puro; desécase a 110-120° y se pesa. $K Cl O_4 \times 0{,}3402 = K_2O$.

El contenido de potasa en los abonos se expresa en K_2O por 100.

Los *Mét. ofic. de los Lab. del Min. de A. I. y C.* italiano prescriben el método expuesto para determinar el potasio al estado de cloroplatinato.

Los *Procedimientos de análisis* para los Laboratorios agrícolas del Ministerio de Fomento (pág. 168), en España, prescriben, en esencia, los mismos métodos.



PARTE ESPECIAL

Abonos nitrogenados

SULFATO DE AMONIO

Polvo cristalino, gríseo, a veces hasta rojizo, amarillento, azulado, según las impurezas que contenga. La sal pura es incolora.

Las determinaciones y ensayos que sobre él se han de efectuar son:

1. **Humedad.** — Caliéntanse 5 gr a 110-120° hasta peso constante.

2. **Nitrógeno.** — Disuélvense 10 gr en agua y se diluye hasta 1 litro; 50 cm^3 (= 0,5 gr de substancia) se destilan con hidrato sódico (V. Mét. generales, n. 3, *A*).

3. **Residuo fijo.**—Calcínanse 3 gr hasta que ya no se desprendan substancias volátiles.

4. **Sulfocianatos.** — Disuélvense 2 gr en 20 cm^3 de agua, agrégase un poco de ácido clorhídrico y luego cloruro férrico. En presencia de sulfocianatos aparece una coloración roja.

5. **Ácido sulfúrico libre.** — 20 gr disueltos en agua se valoran con solución seminormal de hidrato sódico, usando como indicador el metilnaranja.

Las determinaciones y ensayos relatados están conformes con los de los *Mét. oficiales del Min. de A. I. y C.* de Italia.

* * *

El sulfato amónico puro contiene 21,21 por 100 de nitrógeno, y no ha de dejar residuo alguno por calcinación. El sulfato amónico comercial ha de contener al menos 19 por 100 de nitrógeno; generalmente contiene 20 a 21 por 100.

NITRATO DE SODIO (Nitro de Chile)

¡Menudos cristales grises o amarillentos! Impurificado por cloruros, sulfatos, substancias insolubles, percloratos. He aquí los ensayos y determinaciones que conviene efectuar:

1. **Humedad.**—Caliéntanse 5 gr en estufa a la temperatura de

110-120° hasta peso constante. Puede también pesarse el nitrato en un crisol, y calentar cuidadosamente hasta fusión incipiente; después de enfriar en el desecador, se pesa.

2. **Impurezas varias.**—Las substancias insolubles, los cloruros, los sulfatos, la cal, etc., se descubren, y si conviene se determinan, por los métodos analíticos usuales.

3. **Percloratos.**—10-20 gr de nitrato se disuelven en un peso igual de agua y se filtra; unas gotas del filtrado se toman sobre un portaobjetos de microscopio, se agregan 1-2 cristalitos de cloruro de rubidio, y se tiñe de rojo con 1-2 gotas de solución diluída de permanganato potásico. Evapórase con cuidado sobre una llama pequeñísima, hasta formarse una costra en los bordes del líquido; cúbrese con un cubreobjetos y se observa al microscopio: en presencia de percloratos, se ven aparecer cristalitos rómbicos, frecuentemente agrupados en estrella, de perclorato de rubidio, de color púrpura obscuro, al lado de cristales incoloros de nitrato sódico.

4. **Determinación del perclorato.** — Puede obtenerse por el siguiente método:

Determínase, en el nitrato dado, el cloro por uno cualquiera de los métodos conocidos. Otra porción de nitrato, 5 ó 10 gr, finamente pulverizada, se mezcla con 8 ó 15 gr, respectivamente, de óxido o de carbonato de calcio puro (completamente exento de cloro) y se calienta, en crisol de platino o de porcelana, por unos 15 minutos. Después se disuelve la masa en ácido nítrico diluído y se determina nuevamente el cloro. En ambos casos se calcula el cloro en tanto por ciento, y la diferencia entre los dos resultados multiplicada por 3,4556 da el $NaClO_4$ por 100.

Si el nitro, además de perclorato, contuviera clorato, también éste se calcularía como perclorato.

5. **Nitrógeno.**—V. Métodos generales, n. 3, *B*.

6. **Determinación del nitrato sódico.** — La cantidad de $NaNO_3$ contenida en un nitrato sódico se puede deducir del nitrógeno: el N por 100 multiplicado por 6,0714 da el $NaNO_3$ por 100. Pero comúnmente, y de un modo especial en los nitros para uso industrial, se acostumbra determinar el nitrato descomponiéndolo con ácido sulfúrico en presencia de mercurio y midiendo el volumen de óxido nítrico que así se forma, o bien también por diferencia, una vez determinadas las substancias extrañas. Los métodos que se aplican en uno y otro caso son los siguientes:

1. Método nitrométrico (*Lunge*). — Exige este método el empleo del aparato llamado *Nitrómetro*, que está representado en la figura 4 y consta de dos tubos de vidrio, *A* y *B*, graduado el primero, y reunidos entre sí por un tubo de caucho. En el tubo *B* se vierte mercurio, y después de abrir la llave *r*, se llena, elevando *B*,

de mercurio el tubo *A* (cuidando de que no queden burbujas de aire adheridas a lo largo de sus paredes) hasta la llave, que entonces se cierra.

Así preparado el nitrómetro, se procede del siguiente modo: 0,35-0.45 gr del nitrato pulverizado finamente (es decir, la cantidad conveniente para obtener no menos de 100 y no más de 130 cm^3 de NO), se vierten en el embudito *i* superpuesto al tubo *A*; agrégase $^1/_2$ cm^3 aproximadamente de agua caliente, agítase un poco para disolver el nitrato, desciéndese convenientemente el tubo *B* y se abre con cuidado la llave *r* de modo que la solución penetre en *A* pero sin que penetre aire. Lávase el embudito con no más de 1 cm^3 de agua caliente, que también se hace introducir en *A*, con la precaución señalada, y por fin por el mismo procedimiento se introducen unos 15 cm^3 de ácido sulfúrico puro concentrado.

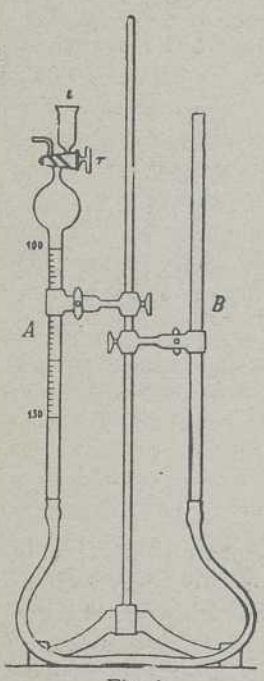


Fig. 4.

Sacúdese enérgicamente el tubo *A*, para favorecer la reacción entre el nitrato, el ácido sulfúrico y el mercurio, en virtud de la cual todo el nitrógeno del nitrato se transforma en gas NO. Luego se deja en reposo por $^1/_2$ hora al menos; elévase el tubo *B* de modo que el mercurio se halle en ambos tubos al mismo nivel, y se lee en la graduación del *A* el volumen del gas óxido nítrico, teniendo en cuenta la temperatura y la presión barométrica en el momento de la lectura.

Por fin, se reduce el volumen gaseoso a la temperatura de 0° y a la presión de 760 mm, mediante la fórmula $V = \frac{vp}{760\,(1 + 0{,}00367\,t)}$, en la cual V = volumen buscado a 0° y 760 mm; v = volumen medido en el nitrómetro; p = presión atmosférica y t = temperatura en el momento de la lectura. Multiplicando los centímetros cúbicos de NO reducidos a 0° y 760 mm, por 0,0038, se tendrá el $NaNO_3$ contenido en la cantidad de nitrato empleado para la determinación, y en seguida se calcula el tanto por ciento.

2. Método indirecto.—En el nitrato en examen se determinan la humedad, las substancias insolubles, el cloro y el ácido sulfúrico, por los métodos habituales; el cloro y el ácido sulfúrico se calculan como Na Cl y Na_2SO_4. La suma de estos cuatro componentes constituye el llamado *grado de rehacimiento* del nitrato; el resto, hasta llegar a 100, se considera como $Na\,NO_3$.

Para el análisis de esta substancia fertilizante, los *Métodos oficiales italianos* prescriben la determinación de la humedad (5 gr calentados a 110-120°) y del nitrógeno por el método Schultze-Tiemann, el reconocimiento de los percloratos (n. 4) y su determinación (calcinando con óxido o carbonato de calcio, como en el n. 5).

* * *

El nitrato sódico puro contiene 16,5 por 100 de nitrógeno; en el del comercio, para abonos, se halla ordinariamente alrededor de 15 por 100. La composición media del nitro de Chile que llega a Europa es la siguiente:

Nitrato sódico	94-96 %
Cloruro sódico	aprox. 1 »
Sulfato sódico	» 0,5 »
Materias insolubles	» 0,2 »
Humedad	» 2 »

Entre las impurezas del nitrato sódico destinado a usos agrícolas, debe atenderse al perclorato (nocivo), que puede estar contenido en proporciones variables entre 0,3 y 5,6 por 100; de ordinario está alrededor de 1 por 100. El nitrato sódico del comercio puede estar sofisticado con sales de casi ningún valor fertilizante, como por ejemplo el sulfato sódico. Se han hallado partidas con 20-40 y hasta con 60 por 100 de sulfato sódico.

Otros nitratos

Además del nitrato sódico, se usan en agricultura el *Nitrato de potasio* y el *Nitrato de calcio*. En el primero se determina el nitrógeno como en el nitrato de sodio, y se pueden aplicar los ensayos descritos en el art. Nitrato de potasio (Cap. Productos químicos), y determinar el potasio según Mét. generales, núm. 5. En el nitrato de calcio es suficiente, en general, la determinación del nitrógeno.

Del nitrato de calcio (obtenido del ácido nítrico sintético) que se halla en el comercio se distinguen tres clases: *neutro* con 13 por 100 aproximadamente de N; *básico* con 10 por 100 de N; *nitrato-nitrito* con 14,5 por 100 de N.

CALCIOCIANAMIDA

El producto comercial es una mezcla de calciocianamida ($CaCN_2$) con cal, carbón y otras impurezas (carburo de calcio, productos sulfurados y fosforados, sílice, etc.). Preséntase en forma de polvo fino o grueso, negro-gríseo.

Su valor depende esencialmente del contenido en nitrógeno, que se determina por el método Kjeldahl-Ulsch (Mét. generales, n. 3, C) sobre 0,5-1 gr de substancia. El ataque se da por terminado al

cabo de unas tres horas de ebullición con el ácido fosfosulfúrico (pues el líquido no llega a presentarse límpido, a causa del carbón en suspensión).

También es suficiente hacer hervir por 2 horas 1 gr de substancia con 30 cm^3 de ácido sulfúrico diluído (1:1) y una gota de mercurio.

* * *

La calciocianamida pura, $Ca\,CN_2$, contiene 33 por 100 de N; el producto comercial, formado por término medio de 60 por 100 $CaCN_2$, 20 por 100 de cal, 10 por 100 de carbón y 10 por 100 de substancias extrañas varias, contiene 15-22 por 100 de N.

Abonos fosfatados

FOSFATOS

Compréndense en este grupo los productos que contienen fosfato tricálcico, $Ca_3\,(PO_4)_2$, como los *Fosfatos minerales* (*fosforitas, apatitos, coprolitos*), los *Huesos,* las *Harinas de hueso* y *Cenizas de hueso,* el *Negro de hueso.*

El análisis de estos productos comprende principalmente las determinaciones de la humedad y del anhídrido fosfórico y, en algunos casos, también las del nitrógeno (en los huesos, en las cenizas de huesos *verdes*), de los óxidos de hierro y de aluminio (en los fosfatos minerales) y otras expuestas en el n. 5, cuando se requiere un análisis completo.

1. **Humedad.**—V. Mét. generales, n. 2.
2. **Anhídrido fosfórico** (total).—V. Mét. generales, n. 4.
3. **Nitrógeno.**—V. Mét. generales, n. 3, *C.*
4. **Óxidos de hierro y aluminio.** — *Método de Glaser.* En un matraz graduado, de 250 cm^3, se tratan 5 gr de substancia con 50-75 cm^3 de agua, 20 cm^3 de ácido clorhídrico y 5 cm^3 de ácido nítrico, concentrados; hiérvese durante media hora; déjase enfriar; complétase el volumen con agua y se filtra. 50 cm^3 del filtrado (= 1 gr de substancia) se introducen en otro matraz de 250 cm^3, con 50 cm^3 de agua y 25 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado; agítase, déjase en reposo por 15 minutos, y luego se agregan 100 cm^3 de alcohol de 95°-96°, agitando bien. Una vez completamente frío, se completa el volumen con alcohol, se agita, y se agrega alcohol hasta el enrase (pues habrá ocurrido contracción); vuélvese a agitar, se deja en reposo por media hora a lo menos y se filtra. En una cápsula de porcelana se evaporan hasta casi sequedad 100 cm^3 del fil-

trado (= 0,4 gr de substancia); al residuo se agrega agua (1), se calienta al baño maría y se trata con amoníaco en ligero exceso, que precipita hierro y aluminio en estado de fosfatos; prosíguese calentando hasta eliminación del amoníaco en exceso; déjase enfriar, se filtra, se lava con agua caliente, se deseca el precipitado, se calcina y se pesa. El peso del precipitado da $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ en 0,4 gr de substancia.

5. **Otras determinaciones.**—Cuando convenga un análisis completo, como puede requerirse especialmente para los fosfatos naturales, además de las determinaciones indicadas deben efectuarse las señaladas sumariamente a continuación (2):

Fluor, transformándolo en fluoruro de silicio, mediante tratamiento con arena silícea y ácido sulfúrico, y subsiguiente descomposición del fluoruro con agua y valoración del ácido hidrofluosilícico formado (Métodos de Penfield o de Offermann).

Cloro, disolviendo el fosfato en ácido nítrico y determinando el cloro volumétricamente por los métodos usuales.

Ácido sulfúrico, precipitándolo, en estado de sulfato de bario, de la solución clorhídrica del fosfato.

Anhídrido carbónico, tratando el fosfato con un ácido, y absorbiendo el anhídrido carbónico mediante hidrato potásico, del modo ordinario.

Sílice, tratando la substancia con agua regia e insolubilizando la sílice como de ordinario.

Manganeso, disolviendo la substancia en agua regia, eliminando el hierro, los fosfatos, etc., mediante el óxido de zinc, y valorando la sal manganosa, que se mantiene disuelta, mediante permanganato potásico.

Cal, pesando el sulfato de calcio que queda sin disolver en el alcohol, en la determinación de los óxidos de hierro y de aluminio por el método de Glaser (n. 4); o bien disolviendo el fosfato que se examina en el ácido clorhídrico, precipitando con amoníaco, redisolviendo en ácido acético y separando la cal en estado de oxalato.

Magnesia, precipitándola en estado de fosfato amónico-magnésico, una vez eliminada la cal.

Para el análisis de los fosfatos, los *Mét. oficiales del Min. de A. I. y C.* italiano, prescriben la determinación de la humedad, del ácido fosfórico

(1) Si el fosfato contenía también substancias orgánicas, conviene en este punto tratar con ácido clorhídrico y algunas gotas de bromo, hervir hasta desaparición de los vapores de bromo, diluir con agua y precipitar entonces con amoníaco.

(2) Los métodos detallados pueden hallarse en tratados especiales, por ejemplo: Vecchi G., *Analisi dei concimi* (Casale Monferrato, 1913); Minozzi A., *Fosfati, perfosfati e concimi fosfatici* (Milán, 1913); Sestini F., Martelli O., y otros, *Metodi e norme per l'analisi chimica delle materie di uso agrario* (Milán 1900); Sidersky D., *Analyse des engrais* (París, 1901).

total (por el método al citrato o por el método Pemberton), de los óxidos de hierro y de aluminio (por el método Glaser) (n. 1, 2, 4).

Los *fosfatos minerales* pueden contener por ciento: humedad, 0,3-8; P_2O_5 10-55; $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 0,2-10; CO_2 2-24; SiO_2 2-8. Contienen además casi siempre pequeñas cantidades de fluor (más de 0,1 por 100 en CaF_2) y de manganeso.

* * *

Los *huesos* y sus *cenizas* pueden contener 37-40 por 100 de P_2O_5 y hasta cerca de 4 por 100 de N.

El *negro de huesos* (desechos de refinerías, etc.) contiene de ordinario 20-40 por 100 de agua y 25-30 por ciento de P_2O_5.

SUPERFOSFATOS

En estos productos el ácido fosfórico se encuentra en su mayor parte en estado de fosfato monocálcico $Ca(H_2PO_4)_2$, y en menor cantidad en estado de fosfato bicálcico, $CaHPO_4$, es decir, en las dos formas solubles en el agua y en el citrato amónico; también puede hallarse una pequeña cantidad en forma de fosfato tricálcico, insoluble en el agua y en el citrato, soluble en los ácidos. Los superfosfatos contienen además ácidos fosfórico y sulfúrico libres, sulfato de calcio, sílice y otras substancias extrañas, según la procedencia.

Los superfosfatos se dividen en *Superfosfatos de huesos*, procedentes del tratamiento de los huesos, y *Superfosfatos minerales*, procedentes del tratamiento de los fosfatos minerales. Existen además los *Superfosfatos dobles*, *triples*, *enriquecidos*, que se obtienen tratando los fosfatos con ácido fosfórico.

El análisis de estos productos comprende las determinaciones y reconocimientos siguientes:

1. **Humedad.**—Véanse Métodos generales, n. 2.

2. **Anhídrido fosfórico.**—Determínase el soluble en el agua y en el citrato amónico, y el soluble en el agua sola.

A) ANHÍDRIDO FOSFÓRICO SOLUBLE EN EL AGUA Y EN EL CITRATO AMÓNICO (*Método Appiani*).—Son precisas las mismas soluciones (citrato amónico, mixtura magnesiana y amoníaco) prescritas para la determinación del ácido fosfórico total (V. Mét. generales, n. 4) y se procede del siguiente modo: 5 gr de superfosfato (ó 2,5 gr si se trata de superfosfato doble o triple), se deslíen en un mortero con 40-50 cm^3 de agua; se deja sedimentar por algunos minutos; se decanta en un filtro de pliegues, recogiendo el filtrado en un matraz tarado de 250 cm^3; repítese el mismo tratamiento con agua tres o cuatro veces, regulando la operación de manera que la digestión dure sólo pocos minutos y al decantar se encuentre ya vacío el filtro; se pasa toda la materia sólida al filtro; prosíguese la loción hasta casi completar el volumen de 250 cm^3, se agregan al líquido algu-

nas gotas de ácido clorhídrico o nítrico, y se enrasa con agua (*Solución acuosa*).

El filtro con su contenido se introduce en otro matraz tarado de 250 cm^3, y se agregan 100 cm^3 de citrato amónico (1). Se hace digerir por una hora al baño maría, a la temperatura de 35-40° agitando con frecuencia; luego se deja enfriar, se completa con agua el volumen de 250 cm^3, se agita y se filtra (*Solución cítrica*).

A 50 cm^3 de la solución acuosa se agregan 50 cm^3 de la solución cítrica, 50 cm^3 de agua, 50 cm^3 de amoníaco de D = 0,92, y luego, poco a poco y agitando, 50 cm^3 de mixtura magnesiana; se agita vivamente y se procede exactamente como se ha descrito en la página 168 para la determinación del ácido fosfórico total. $Mg_2P_2O_7 \times \times 0,64 = P_2O_5$ en un gramo de substancia.

B) Anhídrido fosfórico soluble en el agua.—A 50 cm^3 de la solución acuosa preparada como en *A*, se agregan 20 cm^3 de citrato amónico, 50 cm^3 de agua, 50 cm^3 de amoníaco (D = 0,92) y 50 cm^3 de mixtura magnesiana. Agítase y procédese en un todo como se ha dicho en *A*.

3. **Nitrógeno**.—Determínase especialmente en los superfosfatos de huesos o para descubrir sofisticaciones (V. n. 5), siguiendo el método Kjeldahl-Ulsch (Mét. generales, n. 3, *C*).

4. **Grado de finura**.—25 ó 50 gr de superfosfato simplemente revuelto con una espátula (no pulverizado) se tamiza por 5 minutos con cedazo de mallas de 1-2 mm de diámetro; luego se pesa la porción que ha quedado en el tamiz, o la que ha pasado, y se calcula el % en polvo fino que ha pasado por el cedazo.

5. **Reconocimiento de las sofisticaciones**.—Hay que aplicarlo a los superfosfatos declarados de huesos, porque éstos tienen mayor valor que los demás y se adulteran con frecuencia. Como substancias adulterantes se emplean especialmente: superfosfatos minerales, de cenizas de huesos, de negro animal; fosfatos precipitados; pirofosfatos o superfosfatos obtenidos de ellos; yeso, materias calcáreas (caliza, polvos de conchas de ostras); arena, polvo de carretera;

---

(1) Esta cantidad de citrato es, en general, más que suficiente para disolver todo el fosfato bicálcico contenido en el residuo insoluble en el agua de los superfosfatos ordinarios del comercio, en los cuales $^4/_5$ a $^9/_{10}$ del ácido fosfórico soluble en el citrato es soluble en el agua; pero en los fosfatos precipitados, en los superfosfatos de elevado título, pero pobres en ácido fosfórico soluble en agua, y en los fosfatos enteramente privados de fosfato monocálcico, en los cuales una parte del fosfato soluble podría quedar sin disolver, convendrá emplear más citrato u operar sobre menor cantidad de substancia.

En los superfosfatos dobles y triples, en los zooguanos, en los sarcoguanos, en los superfosfatos excesivamente secos, para comprender también los ácidos piro y metafosfórico que pueden estar presentes, convendrá, antes de precipitar el ácido fosfórico, agregar un poco de ácido nítrico a la solución y calentar por algún tiempo, para transformar en ácido fosfórico los ácidos piro y metafosfórico que pueden haberse formado en la desecación.

substancias orgánicas nitrogenadas varias (sangre seca, residuos de cuero o lana, residuos de la depuración del gas del alumbrado).

El descubrimiento de las sofisticaciones de los superfosfatos de hueso no siempre es fácil ni seguro. Sencillos ensayos preliminares para distinguir al menos los superfosfatos de huesos de los minerales y para darse cuenta de alguna otra burda sofisticación, son los siguientes:

a) Se deslíe la muestra con agua y se filtra: los superfosfatos de huesos dan un líquido límpido y colorado; los minerales lo dan turbio e incoloro.

b) Caliéntase la muestra en cápsula de porcelana, con lámpara ordinaria, hasta simple carbonización, y después en cápsula de platino, al soplete, largo rato; los superfosfatos de huesos no dan humos blancos, sino solamente olor a anhídrido sulfuroso, y una masa can dente blanca o ligeramente amarillenta, que una vez fría queda blanca, o ligeramente rosada; en cambio los superfosfatos minerales dan humos blancos de SO_3 y una masa amarilla en caliente, rojo de ladrillo en frío. Tratando el residuo de la calcinación con ácido clorhídrico al 10 por 100, en caliente, la disolución es completa si se trata de superfosfatos de hueso, y queda un residuo insoluble más o menos abundante si los superfosfatos son minerales.

c) En la solución acuosa de la muestra en examen se ensaya la reacción de los cloruros: si ésta es bastante notable, indica presencia de fosfatos precipitados.

d) Trátase la muestra con ácido clorhídrico: una abundante efervescencia delata la adición de substancias calcáreas.

Sin embargo, para un examen completo se necesitan reconocimientos y determinaciones sistemáticas que comprenden: observación microscópica o examen petrográfico; determinaciones del anhídrido fosfórico soluble en el citrato y total, del anhídrido sulfúrico, de la sílice, del residuo insoluble, del nitrógeno en este residuo, del fluor, del cloro, de la cal, de la alúmina y óxido de hierro, del manganeso (1).

Para el análisis de los superfosfatos, los *Mét. oficiales de los Lab. del Min. de A. I. y C.* italiano prescriben las determinaciones de la humedad, del ácido fosfórico soluble en agua y en citrato y en el agua sola, del grado de finura, con métodos conformes con los indicados en los números 1, 2, 4. Para la determinación del ácido fosfórico se acepta también, en análisis urgentes o de verificación, el método volumétrico de Pemberton, según las prescripciones de Menozzi (pág. 169).

Con respecto a las sofisticaciones, los mismos métodos oficiales seña-

(1) Lasne E.: Ricerca delle falsificazioni dei perfosfati d'ossa (*Staz. sper. agrar. ital.*, 1898, pág. 270); Martinotti F.: Di un modo di distinguere i fosfati d'ossa dai fosfati minerali (*Id.*, 1897, pág. 663); Masoni G.: Contributo allo studio per la ricerca delle sofisticazioni nei perfosfati d'ossa (*Id.*, 1910, pág. 297).

lan el ensayo con el agua (n. 5 a) y en casos de duda mandan acudir al examen petrográfico encomendado a un mineralogista experto.

[Con respecto a los métodos oficiales en España, además de los *Procedimientos de análisis* aprobados por R. O. de 27 diciembre 1910 (pág. 168), debe verse la R. O. de 23 noviembre 1912, referente a la determinación del Fe_2O_3 y del Al_2O_3 en los fosfatos.]

* * *

Los superfosfatos comerciales contienen de 14 a 20 por 100 de P_2O_5 soluble en agua y citrato; su *título*, en P_2O_5 por 100, está ordinariamente garantizado a $^{14}/_{16}$, $^{15}/_{17}$, $^{16}/_{18}$, $^{18}/_{20}$. La humedad normal es de 10-15 % en los superfosfatos minerales y de 13-16 por 100 en los de huesos.

Los *superfosfatos de huesos* contienen además 1-1,5 por 100 de N orgánico, y se podrán considerar como genuinos si contienen menos de 0,1 p. 100 de $Al_2O_3 + Fe_2O_3$; menos de 0,1 por 100 de CaF_2; menos de 0,05 por 100 de $CaCl_2$; menos de 1 por 100 de SiO_2; menos de 0,3 por 100 de residuo insoluble en los ácidos y este residuo exento de N; si están privados de Mn; si la razón $\frac{CaO}{P_2O_5}$ está comprendida entre 1,30 y 1,35; si la razón $\frac{SO_3 \times 100}{P_2O_5 \text{ total}}$ está comprendida entre 110 y 129 aproximadamente y la $\frac{SO_3 \times 100}{P_2O_5 \text{ soluble}}$ lo está entre 110 y 132. (En las dos últimas razones, SO_3 y P_2O_5 deben estar referidos a 100 partes de substancia seca.)

Los *superfosfatos minerales*, a diferencia de los de huesos, no contienen nitrógeno, y contienen cantidades relativamente notables de alúmina y óxido de hierro, fluor, sílice y residuo insoluble; en ellos además la razón $\frac{SO_3 \times 100}{P_2O_5 \text{ total}}$ está comprendida entre 181 y 227 y la $\frac{SO_3 \times 100}{P_2O_5 \text{ soluble}}$ entre 184 y 242 (SO_3 y P_2O_5 referidos a 100 partes de substancia seca).

Los *Superfosfatos dobles* y *triples* contienen 40-45 por 100 de P_2O_5.

ESCORIAS

Las escorias de desfosforación de la fundición, o *Escorias Thomas*, se hallan en polvo fino, gris moreno; contienen fosfato cálcico, en su máxima parte (75-70 por 100 del P_2O_5 total) soluble en citrato amónico o en ácido cítrico, del cual depende su valor.

El análisis de este producto comprende los siguientes reconocimientos y determinaciones:

1. **Anhídrido fosfórico total** (*Método Loges*).—En un matracito graduado de 250 cm^3 se humedecen con agua 5 gr de substancia; agreganse 25-30 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado; cúbrese con un embudito, caliéntase sobre tela metálica o al baño maría hasta que se desprenden vapores blancos; dilúyese en agua; déjase enfriar, complétase el volumen con agua y se agita. A 50 cm^3 del filtrado (= 1 gr de substancia) se agregan 20 cm^3 de citrato amónico, 50 cm^3 de agua, 50 cm^3 de amoníaco de D = 0,92 y 50 cm^3 de mixtura

magnesiana, procediendo como para la determinación del anhídrido fosfórico total (Mét. generales, n. 4).

2. Anhídrido fosfórico soluble en el ácido cítrico (*Método Wagner*).—REACTIVOS. Precisan los siguientes líquidos:

a) *Ácido cítrico.*—100 gr de ácido cítrico cristalizado y 0,05 gr de ácido salicílico se disuelven en agua, y se diluye la solución hasta 1 litro. En el momento de usarla se diluye un volumen de este líquido con 4 volúmenes de agua y así se obtiene la *solución diluída de ácido cítrico al 2 por 100* necesaria para la determinación.

b) *Líquido molibdico.*—150 gr de molibdato amónico puro se disuelven en 500 cm³ de agua; viértese esta solución en 1 litro de ácido nítrico de D = 1,19; agréganse 400 gr de nitrato amónico; dilúyese con agua hasta 2 litros; abandónase por 24 horas a unos 35° y se filtra.

c) *Mixtura magnesiana.*—Preparada como se ha descrito en la página 168.

MANERA DE PROCEDER.—En un matraz de medio litro se humedecen 5 gr de escoria con 5 cm³ de alcohol; complétase el volumen poco a poco y agitando bien, con la solución diluída de ácido cítrico *a*; agítase durante media hora con un aparato rotativo que dé 30 a 40 vueltas por minuto, manteniendo la temperatura a 17°,5 y en seguida se filtra.

A 50 cm³ del filtrado (= 0,5 gr de substancia), en un vaso cilíndrico, se agregan 80-100 cm³ del líquido molíbdico *b*; caliéntase al baño maría a 65° por 15 minutos; déjase enfriar, se filtra, se lava el fosfomolibdato amónico con ácido nítrico diluído al 1 por 100, se disuelve en frío en unos 100 cm³ de amoníaco al 2 por 100; a la solución amoniacal se agregan 15 cm³ de mixtura magnesiana *c*, se agita y se prosigue como en la determinación del anhídrido fosfórico total (pág. 168).

3. Cal libre.—Trátase 10 gr de escorias con unos 250 cm³ de agua, en un matraz graduado de 500 cm³, agitando repetidamente por varias horas. Complétase el volumen con agua, se vuelve a agitar, se filtra, y en 50 ó 100 cm³ del filtrado (= 1 ó 2 gr de substancia) se valora la alcalinidad con ácido clorhídrico seminormal y fenolftaleína. 1 cm³ de HCl seminormal = 0,014 gr de Ca O.

4. Grado de finura.—50 gr de escorias, sin preparación alguna, se tamizan por 15 minutos con el tamiz n. 100 de Kahl, de 20 cm de diámetro. Pésase luego la porción que quedó en el tamiz, y la diferencia entre 50 y el peso hallado, multiplicada por 2, dará el tanto de parte fina por 100 de escoria.

5. Peso específico.—Determínase con un picnómetro ordinario, usando como líquido el alcohol o la esencia de trementina.

6. Reconocimiento de las sofisticaciones.—Las escorias Thomas se sofistican con fosfatos minerales, fosfato de alúmina o de Redonda,

escorias Martin, fosfato Wolter o Wiborgh (especie de escoria artificial), polvo de carbón.

Para el reconocimiento de los fosfatos minerales o del fosfato de alúmina se puede recurrir al examen microscópico, a las determinaciones del peso específico, de la pérdida por calcinación y de la porción soluble en agua caliente, a la rebusca del fluor, de los carbonatos, de la alúmina (se agita en frío la escoria con lejía de hidrato sódico, se filtra, se acidifica con ácido clorhídrico y se ensaya con amoníaco).

Las escorias Martin y el fosfato Wolter o Wiborgh no se distinguen de las verdaderas escorias Thomas, pero en general son menos ricas en anhídrido fosfórico.

El polvo de carbón se descubre con una lente, o agitando la escoria con agua: el carbón queda flotante.

Los *Mèt. oficiales del Min. de A. I. y C.* italiano, prescriben para el análisis de las escorias las determinaciones señaladas en los números 1 a 4.

Para la determinación del anhídrido fosfórico soluble, dan también el método al ferrocitrato, más rápido, pero más delicado, que el de Wagner.

También los *Procedimientos de análisis* oficiales españoles (pág. 168) prescriben el método de Wagner.

* * *

Las legítimas *Escorias Thomas* contienen 11-23 por 100 de P_2O_5 total (por término medio 17) y 9,5-16 por 100 de P_2O_5 soluble en el ácido cítrico (por término medio 12,5-13,5). Contienen además 41-52 por 100 de Ca O total (por término medio 46-47); 3-6 por 100 de Mg O; 9-28 por 100 de óxido ferroso-férrico (por término medio 15); 3-8 por 100 de $Si O_2$ (por término medio 7); y 10 por 100 aproximadamente de parte soluble en agua caliente. Contienen sólo pequeñísimas cantidades de alúmina, no contienen flúor, y por calcinación no pierden más de 1 por 100 de su peso. El peso específico está comprendido entre 3 y 3,3 y al microscopio aparecen formadas por menudas esquirlas de ángulos agudos y color amarillento.

Para reconocer su carácter genuino, debe tenerse presente que a diferencia de estas escorias Thomas, los *fosfatos minerales* no contienen P_2O_5 soluble en el ácido cítrico; son casi enteramente insolubles en agua caliente; por calcinación experimentan notable pérdida de peso (agua, CO_2); contienen flúor; su peso específico es inferior a 3; al microscopio aparecen formados por gránulos redondeados. Y el *fosfato de Redonda* se descubre por la alúmina que contiene (abundante precipitado en el ensayo del n. 6)

FOSFATO PRECIPITADO

Polvo fino, blanco amarillento, formado esencialmente de fosfato bicálcico, $Ca HPO_4$, y por lo tanto soluble en su mayor parte en citrato amónico.

En este producto se determina el anhídrido fosfórico soluble en

el citrato, como en los superfosfatos (V. Superfosfatos, teniendo presente la nota 1 de la pág. 179).

También se descubren como en los Superfosfatos las sofisticaciones con fosfatos minerales, yeso, caliza.

El fosfato de cal precipitado contiene por término medio 40-42 por 100 de P_2O_5 soluble en el citrato y 2-3 por 100 de P_2O_5 insoluble en el citrato y soluble en los ácidos; 7-8 por 100 de humedad; 2-3 por 100 de cloro (cloruros debidos al modo de preparación); pequeñas cantidades de alúmina, óxido de hierro, sulfatos.

Abonos potásicos

Los abonos potásicos más importantes están constituídos por las *Sales de Stassfurt*, de las cuales las más usadas son el *Cloruro* y el *Sulfato de potasio* ordinarios. Empléanse además: la *Carnalita* (cloruros de potasio y magnesio con sulfato de magnesio, cloruro de sodio); la *Cainita* (sulfato de potasio y magnesio con cloruros de magnesio y sodio); la *Silvinita* (cloruros de potasio y sodio con sulfatos); la *Sal dura* (de composición semejante a la cainita); las *Sales potásicas para abono* (cloruro de potasio con cantidades variables de sulfato y cloruro de magnesio, cloruro de sodio, sulfato de calcio).

El valor de estos productos depende naturalmente del contenido en K_2O. Para los usos agrícolas es por lo tanto suficiente determinar en ellos la potasa, y esto se lleva a cabo por el método descrito en la pág. 169.

Cuando, para fines especiales, se requiera un análisis completo, o por lo menos convenga conocer el contenido en cloruro de sodio, se procede según las normas siguientes (1).

A. Análisis completo

Comprende las determinaciones siguientes:

1. Humedad.—10 gr se calientan en un crisol de platino abierto, por 10 minutos, al rojo obscuro. Si la sal contiene cloruro de magnesio, se cubre la substancia con una capa de cal viva bien calcinada.

(1) Más detalladas noticias sobre el análisis de las sales potásicas se pueden hallar en *Analyse des engrais*, de D. Sidersky (París, 1901), y en una memoria de H. Roemer sobre los *Métodos para el análisis de las sales de potasa* publicada en el *Bull. de l'Association des chim. de sucr.*, 1911-12, vol. 29, pág. 849.

2. Substancias insolubles. — Disuélvense 100 gr de la sal en 400 cm³ de agua hirviente; fíltrase por filtro tarado, lávase bien y el filtrado se diluye hasta 1000 cm³. El filtro se deseca y se pesa; el peso obtenido, restada la tara del filtro, representa las substancias insolubles por 100 gr de substancia.

3. Ácido sulfúrico - Cloro - Cal - Magnesia. — Determínanse en partes alícuotas de la solución precedente, por los métodos usuales.

4. Álcalis. — 100 cm³ de la solución obtenida en 2 (= 10 gr de substancia) se introducen en un matraz de 500 cm³ y se procede como en *B*.

B. Determinación del cloruro de sodio

En un matraz de 500 cm³ se introducen 10 gr de la substancia en examen y unos 250 cm³ de agua, y se calienta hasta la ebullición. Entonces, si se trata de un producto que contenga notable cantidad de sulfatos, se agrega, poco a poco y agitando, una solución al 10 por 100 de cloruro de bario, hasta que no se forme más precipitado (evitar un exceso); después agua de barita en ligero exceso y se hierve por unos 15 minutos. En cambio si se trata de productos muy pobres o exentos de sulfatos, se agrega solamente el agua de barita y se hierve como en el primer caso. Luego se deja enfriar, se añade agua hasta enrase, se agita y se filtra.

100 cm³ del filtrado (= 2 gr de substancia) se introducen en un matraz de 200 cm³, donde se hierven, y mientras el líquido está en ebullición se agrega, poco a poco y agitando siempre, una solución de carbonato amónico, hasta que no se forme más precipitado. Síguese calentando (sin hervir) hasta que el precipitado haya tomado la forma cristalina; luego se deja enfriar, se añade hasta enrase agua recién hervida, se agita y se filtra.

100 cm³ del filtrado (= 1 gr de substancia) se evaporan a sequedad, en cápsula de platino; calcínase ligeramente el residuo para eliminar las sales amónicas; agrégase un poco de agua caliente; fíltrase por pequeño filtro; lávanse cápsula y filtro con agua caliente y se evapora a sequedad todo el líquido en cápsula de platino tarada. Por fin se seca en la estufa, se calcina cuidadosamente al rojo obscuro y se pesa.

Así se obtienen los cloruros puros de potasio y de sodio correspondientes a 1 gr de substancia. Para conocer la cantidad de Na Cl contenida en esos cloruros, y por lo tanto en la substancia en examen, se pueden seguir dos caminos:

1) En la mezcla de cloruros puros se determina el potasio en estado de cloroplatinato o de perclorato, como se ha expuesto en la

pág. 169; calcúlase el K como K Cl y por diferencia se tiene el NaCl; $K_2 Pt Cl_6 \times 0.307 = K Cl$; $K Cl O_4 \times 0{,}538 = K Cl$.

Este método es siempre preferible si uno de los cloruros está en notabilísima preponderancia.

2) En la mezcla de los cloruros puros se determina el cloro por vía volumétrica (disolviendo los cloruros en agua, diluyendo hasta enrase y valorando partes alícuotas del líquido con $Ag NO_3 \frac{N}{10}$ según Volhard), y de la cantidad de Cl se deduce el Na Cl (x) mediante la fórmula:

$$x = (p \times 7{,}64632) - (P \times 3{,}63354)$$

en la que p = gramos de Cl contenido en los cloruros puros; P = peso de los cloruros puros procedentes de 1 gr de substancia (1).

* * *

El *título* (K_2O por 100) de las sales potásicas se garantiza de ordinario sobre las siguientes bases:

Cainita: mínimo 12,4, pero se preparan también clases con 13, 13,5, 14, 14,5, 15 (K_2O por 100).

Carnalita: 9, y *Carnalita de elevado título* 13 (K_2O por 100).

Silvinita: mínimo 12,4, pero también hay marcas con 16-20 (K_2O por 100).

Sal dura: mínimo 12,4 (K_2O por 100).

Cloruro de potasio: mínimo 56,8 (K_2O por 100) correspondiente a 90-95 KCl por 100; 50,5 correspondiente a 80-85 KCl por 100.

Sulfato de potasio: 51,8 (96 por 100 K_2SO_4) y 48,6 (90 por 100 K_2SO_4).

Sulfato de potasio y magnesio: 25,9 (K_2O por 100).

Sales potásicas para abono: 15, 20, 30, 38, 40, 42 (K_2O por 100).

Además de las sales de Stassfurt, tiene también cierta importancia como abono a base de potasa, la llamada *Salina potásica*, que se obtiene incinerando los residuos de la fermentación y destilación de las melazas. Está constituída en su mayor parte por carbonato de potasio y su título (K_2O por 100) es de 45-49,5.

Abonos complejos

Corresponden a esta categoría los materiales fertilizantes nitrogenados-fosfatados-potásicos, como el *estiércol* y otros *excrementos*, los *guanos*, la *sangre seca*, los *residuos de carnes*, las *crisálidas de gusanos de seda*, los *desechos de lana, pelos, plumas, cueros, cuer-*

(1) En los *Ann. Labor. chim. Gabelle*, vol. 6.°, pág. 641, se halla un prontuario para el cálculo del cloruro sódico en las sales potásicas, a base de la expresada fórmula, compilado por GRIMALDI y PRUSSIA.

nos; pezuñas y otros análogos, las *hogazas de semillas oleaginosas,* la *turba,* diversos *residuos industriales,* las mezclas artificiales de fertilizantes minerales u orgánicos y minerales.

El análisis de tales productos comprende esencialmente las determinaciones de la humedad, del nitrógeno, del ácido fosfórico total, de la potasa, que se llevan a cabo por los métodos generales ya descritos, salvo algunas modificaciones que se indican en los artículos siguientes.

ESTIÉRCOL

La muestra debe haberse tomado de diversos puntos de la masa, y revuelto sin exprimirla, para no perder porción alguna líquida.

El análisis se verifica en parte sobre el producto previamente desecado a 80°, y en parte sobre el producto sin previa preparación (fresco).

1. Agua. — 250-500 gr se desecan a 70-80° por algunas horas; luego se dejan enfriar al aire y se pesan.

La masa así desecada se corta en pequeñas porciones, se desmenuza y se reduce a polvo fino, que luego se revuelve cuidadosamente.

10 gr de la substancia desecada a 80° se calientan a 105° hasta peso constante.

El agua total se obtiene sumando las pérdidas debidas a las dos determinaciones indicadas.

Para evitar posibles pérdidas de amoníaco, el agua total se puede también determinar como está descrito en Mét. generales, n. 2.

2. Cenizas.—20 gr de substancia desecada a 80° y pulverizada como en el n. 1, se incineran al rojo obscuro.

3. Ácido fosfórico y Potasa. — Determínanse en las cenizas obtenidas como en el n. 2, según las prescripciones de los Métodos generales n. 4 y 5.

4. Nitrógeno.—En el abono fresco se determina el nitrógeno amoniacal, destilando 100 gr de substancia con óxido de magnesio; el nitrógeno nítrico, haciendo digerir largo tiempo 500 gr de substancia con agua, diluyendo hasta un volumen conocido y en una parte alícuota del filtrado, correspondiente por lo menos a 100 gr de substancia, determinando el nitrógeno por el método Schulze-Tiemann; el nitrógeno total, por el método Kjeldahl-Ulsch (o Kjeldahl-Jodlbaur, si existen nitratos) sobre 100 gr de substancia, previamente tratados con 200 cm^3 de ácido fosfosulfúrico, del modo indicado en el siguiente artículo «Otros abonos complejos», n. 2.

En todo caso se procede como está descrito en Mét. generales, núm. 3, *A*, *B*, *D*.

Las determinaciones señaladas están conformes con las prescripciones de los *Mét. off. del Min. de A. I. y C.* italiano.

* * *

La composición del *estiércol* puede variar, en la mayor parte de casos, entre los límites siguientes: agua 60-80 por 100; cenizas 5-15 (lo más frecuente 10-14); nitrógeno total 0,3-0,8 por 100, una pequeña parte del cual se halla en estado amoniacal, y muy poco o nada en estado nítrico, si el estiércol está bien conservado; anhídrido fosfórico 0,2-0,5 por 100; potasa 0,4-1 (de ordinario 0,5 0,6).

OTROS ABONOS COMPLEJOS

El valor de los demás abonos complejos, distintos del estiércol, depende esencialmente del contenido en nitrógeno; alguna rara vez puede convenir la determinación del anhídrido fosfórico o de la potasa.

Su análisis comprende las siguientes determinaciones:

1. **Humedad**.—V. Mét. generales, núm. 2.

2. **Nitrógeno**.—Determínase el nitrógeno total por el método Kjeldahl-Ulsch (Mét. generales, n. 3, *C*). Si se trata de substancias voluminosas y poco homogéneas (pelos, cuernos, pezuñas y otras análogas), es conveniente pesar 50 ó 100 gr en una cápsula y calentarlos al baño maría con 100 ó 200 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado o de ácido fosfosulfúrico, agitando, hasta obtener una papilla homogénea; dilúyese, hasta un volumen conocido, con ácido sulfúrico concentrado y se toma una parte alícuota, correspondiente a 1-5 gr de la substancia original, según la presunta riqueza en nitrógeno, y sobre ella se procede como de ordinario.

3. **Ácido fosfórico - Potasa**.—10-20 gr de substancia se carbonizan como está indicado en la nota 1 de la pág. 169 y sobre el producto bien carbonizado se determinan el ácido fosfórico total y la potasa en la forma descrita en Mét. generales, n. 4 y 5.

* * *

En los *guanos* puede hallarse, según el origen: nitrógeno 1-19, anhídrido fosfórico 1-40, potasa 0,5-9 por 100. En el guano del Perú se encuentra, por término medio: 7 de N, 14 de P_2O_5 y 2 de K_2O por 100. En el guano italiano de murciélagos (Cerdeña) unos 4 de N, 4 de P_2O_5, 1 de K_2O por 100.

En las *hogazas de semillas oleaginosas* (cacahuetes, camelina, colza, algodón, lino, sésamo, etc.), se puede hallar 2-7 de N, 0,5-2 de P_2O_5, 0,2-2 de K_2O por 100.

En la *turba*: 0,3-3 de N, 0,1-0,8 de P_2O_5, 0,1-2 de K_2O por 100.

Los demás residuos orgánicos contienen aproximadamente 7 a 15 por 100 de N, 0,5-2 por 100 de anhídrido fosfórico y 0,3-1,5 por 100 de óxido de potasio. Los residuos de carne agotada, procedentes de las fábricas de extracto de carne, contienen 4-11 por 100 de N, 10-25 por 100 de P_2O_5 y aproximadamente 0,5 por 100 de K_2O.

CAPÍTULO IV

MATERIALES AGLOMERANTES DE CONSTRUCCIÓN

Los principales componentes de los más importantes materiales aglomerantes de construcción son la *cal*, la *sílice* y la *alúmina*.

Las primeras materias de que esas substancias se extraen son, sobre todo, las *Calizas*, que contienen la cal; las *Margas*, que contienen la cal y al mismo tiempo la sílice y la alúmina; las *Arcillas*, las *Puzolanas* y otros materiales análogos, y las *Escorias* de los altos hornos, que contienen la sílice y la alúmina.

Los materiales aglomerantes compuestos esencialmente de cal constituyen las *Cales grasas* y *secas*.

Los materiales que contienen, además de la cal, notables cantidades de sílice y alúmina (arcilla), o sea las *Cales hidráulicas* y los *Cementos*, tienen propiedades hidráulicas, es decir, fraguan, si están convenientemente amasados, aun debajo del agua. De esos productos las cales hidráulicas son menos ricas en arcilla y fraguan más lentamente que los cementos.

Además de los arriba indicados, debe señalarse entre esos materiales aglomerantes el *Yeso*, producto de la cocción del sulfato de calcio hidratado, que es un mineral abundantísimo.

CALIZAS Y MARGAS

Las calizas son rocas constituídas principalmente por carbonato de calcio. Entre las impurezas más comunes que contienen deben citarse la sílice y la alúmina, es decir, los componentes de la arcilla, y además el óxido de hierro y la magnesia; pueden contener también pequeñas cantidades de álcalis, sulfatos, sulfuros, substancias carbonosas y bituminosas, y a veces otras impurezas. Las calizas que contienen notables cantidades de arcilla se llaman arcillosas; y si la

arcilla está en tal cantidad que no pueda ya considerarse como una impureza, es decir, si se trata de mezclas naturales e íntimas de caliza y arcilla, se tienen las margas.

El análisis de estos materiales tiene principalmente por objeto establecer las cantidades de carbonato de calcio y de materias arcillosas en ellos contenidas; y en segundo lugar determinar también las cantidades de los diversos componentes accesorios.

Ese análisis puede ser sumario o completo. El primero es mucho más rápido, y debe preferirse industrialmente cuando sólo se desee la determinación de los componentes principales y no se requiera gran exactitud. El segundo es mucho más largo, pero más exacto, y comprende también la determinación de los diversos componentes accesorios contenidos en los productos de que se trata.

1. Análisis sumario

Limítase de ordinario a la determinación del carbonato de calcio, y a veces de la arcilla.

La cantidad de carbonato de calcio puede deducirse con suficiente exactitud (cuando no exista magnesia en cantidad notable) de una determinación gasométrica de anhídrido carbónico (V. Análisis completo, n. 4), o bien determinarse por el siguiente método volumétrico.

Pésase en un matracito 1 gr de substancia pulverizada, se agrega un poco de agua y luego 5 cm^3 de ácido clorhídrico normal, se hierve para expulsar el ácido carbónico y una vez frío se valora el exceso de ácido, mediante una solución normal de sosa cáustica, usando como indicador la cochinilla. Restando de 25 los cm^3 de sosa consumidos, y multiplicando la diferencia por 5, se obtiene el tanto por ciento de carbonato de calcio en la muestra analizada.

Si de semejante determinación resulta que la cantidad de arcilla existente no es despreciable, se determina aproximadamente también la arcilla (considerando como tal la sílice más la alúmina y el óxido férrico). A tal fin se pesan 2 gr de substancia, y en una cápsula de porcelana algo grande, se les agregan unos 150 cm^3 de agua, y luego, con cuidado, 10 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado. Se hierve por algunos minutos y se precipitan, sin previa filtración, con amoníaco en ligero exceso, la alúmina y el óxido férrico. Después se recoge la parte insoluble (sílice) con el precipitado, en un filtro, se lava 5 ó 6 veces con agua, se deseca, se calcina al rojo obscuro en crisol de platino, y se pesa. El peso hallado representa la arcilla en los 2 gr de substancia empleados, y multiplicado por 50 da el tanto por ciento de arcilla en la muestra.

2. Análisis completo

Las determinaciones que hay que llevar a cabo para el análisis detallado de una caliza o de una marga son las siguientes:

1. **Humedad** (agua higroscópica). — Determínase pesando en una cápsula de porcelana 5-10 gr de substancia finamente pulverizada y desecándola en estufa a 105°-110° hasta peso constante.

2. **Pérdida por calcinación** (agua combinada + anhídrido carbónico + substancia orgánica). — Caliéntanse 1-2 gr de la substancia seca en crisol de platino, primero moderadamente, con la llama de un Bunsen, y luego por media hora al soplete; una vez enfriado en el desecador, se pesa, y después se repite la calcinación hasta constancia de peso.

3. **Agua combinada**. — Calcínanse 1-2 gr de la substancia seca en una navecilla colocada en un tubo de vidrio poco fusible, el cual se hace atravesar por una corriente de aire seco, que al salir pasa por un tubo de cloruro de calcio. El aumento de peso que éste experimenta corresponde al agua combinada, mientras que la pérdida de peso de la navecilla representa la pérdida por calcinación. Por lo tanto, si se practica esta determinación, resulta superflua la descrita en el n. 2.

Hay que advertir que si existen substancias orgánicas, el resultado de esta determinación no es muy exacto, porque el agua combinada preexistente viene a agregarse la que se forma por la combustión del hidrógeno de las substancias orgánicas.

4. **Anhídrido carbónico**.—Puede determinarse, ya por métodos ponderales, ya por medición del volumen del gas desprendido mediante tratamiento de la substancia con ácido clorhídrico.

a) Métodos ponderales.—Fúndanse en la pérdida de peso de la substancia tratada con ácido clorhídrico, o bien en el aumento de peso de un aparato de absorción del anhídrido carbónico desprendido.

Para la determinación fundada en la pérdida de peso se han propuesto diversos aparatos; uno de los más sencillos y fácil de construir en el mismo laboratorio de análisis, está representado en la figura 5. Consiste en un matracito con tapón de dos orificios, uno atravesado por el tubo *a* provisto de llave y de una bola en la parte superior y afilado en la inferior, y el segundo da paso al tubo de desprendimiento, que termina en otro más ancho *b* lleno de cloruro de calcio granulado y de un poco de bórax fundido. Introdúcese en el matracito, previamente pesado, 1 gr aproximadamente de substancia, se pesa exactamente, se agregan algunos centímetros cúbicos

BIBLIOTECA PÚBLICA PROVINCIAL BURGOS

de agua destilada, se llena la bola de ácido clorhídrico diluído, se cierra el extremo superior de los tubos *a* y *b* mediante un tubito de goma apretado por una pinza o cerrado por un trozo de varilla de vidrio, se monta el aparato de modo que todas las uniones ajusten herméticamente y se pesa. Después, abiertos los extremos *a* y *b*, se deja caer en el interior, poco a poco, el ácido de *a*; terminada la reacción se hace pasar de *a* a *b* por aspiración una lenta corriente de aire seco; por último, suprimiendo la aspiración, se calienta moderadamente al baño maría, con el tubo *a* cerrado, y por fin, después de frío, se vuelve a hacer pasar aire seco por algunos minutos, se cierran ambos tubos y se repite la pesada. La disminución de peso del aparato representa el anhídrido carbónico en la substancia pesada.

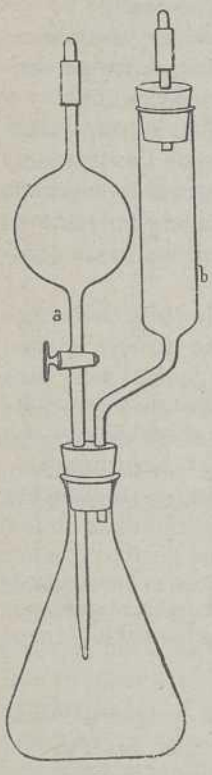


Fig. 5.

Más exacta es la determinación del anhídrido carbónico mediante el aumento de peso de un aparato de absorción. Para practicarla, se introduce una cantidad exactamente pesada de substancia (aproximadamente 1 gr) en un matracito, se agrega un poco de agua y se cierra con un tapón provisto de dos orificios, uno de los cuales se enlaza a un refrigerante de reflujo, y por el otro pasa un tubo de seguridad, cuyo extremo inferior penetra hasta el fondo del matracito, y el extremo superior termina en una llave que se puede enlazar a un embudo o a un aparato de potasa para purgar el aire del anhídrido carbónico. El refrigerante de reflujo comunica con un tubo en U lleno de perlas de vidrio y con ácido sulfúrico concentrado, y después con el aparato de absorción, formado por dos tubos en U cargados con cal sodada y exactamente pesados, y por fin con un aspirador. Viértase primero, mediante el embudo, acido clorhídrico diluído, sobre la substancia, y luego con la llave cerrada se separa el embudo, se enlaza el tubo con el aparato de potasa, se vuelve a abrir la llave, poniendo en marcha al mismo tiempo y lentamente el aspirador, y se calienta el matracito gradualmente hasta la ebullición; terminado el caldeo se vuelve a dejar pasar aire a lo menos por un cuarto de hora, y luego se separan los tubos de absorción y se pesan. El aumento de peso da el anhídrido carbónico en la substancia empleada.

Si se sospecha que la substancia contenga sulfuros, conviene agregar en el matraz, antes de la reacción, un poco de cloruro mercúrico para retener el ácido sulfhídrico.

b) Método gasométrico.—Entre los aparatos fundados en la medición del volumen del gas desprendido, es uno de los más conocidos el de Scheibler-Dietrich, que está representado en sus partes esenciales por la figura 6, y consta de un bocal cuyo tapón está atravesado por un tubo enlazado al cilindro vertical *c*, que comunica superiormente, mediante la llave de tres vías *d* (con la cual se puede también establecer comunicación con el exterior), con un tubo graduado *a*, unido a su vez, por la parte inferior, con un ancho tubo *b*, también vertical, que puede elevarse o bajarse a voluntad. Claro está que todas las uniones deben ajustar herméticamente.

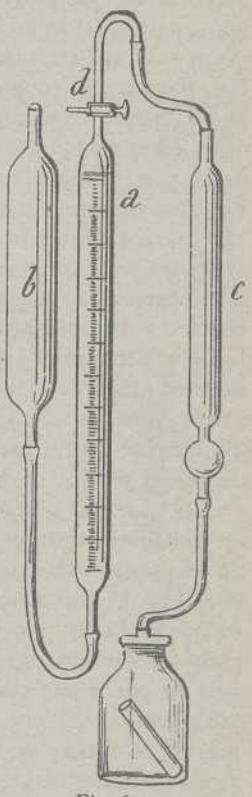


Fig. 6.

Para emplear el aparato se ponen en el bocal 0,5-0,6 gr de substancia, exactamente pesados, y además un tubito que contenga ácido clorhídrico, colocándolo de manera que baste inclinar el bocal para que el líquido se derrame sobre la substancia. Llénase el tubo *a* de agua (que para facilitar las lecturas se habrá teñido de rojo con tornasol enrojecido con un poco de ácido bórico), hasta la división superior, y estando igualadas las presiones interna y externa, se promueve el desprendimiento de anhídrido carbónico, inclinando el bocal de manera que el ácido se ponga en contacto con la substancia; vuelve a igualarse la presión y se lee el volumen del gas. Para el cálculo se tiene en cuenta la presión barométrica, haciendo las debidas correcciones.

Puede también procederse de una manera más cómoda, pesando una cantidad de substancia determinada por tablas especiales (1) en función de la temperatura y de la presión, de manera que el volumen leído en la graduación del tubo *a* represente directamente el carbonato en 100 partes de la substancia dada.

Entre los demás aparatos que sirven para el mismo fin, es digno de mención el de Lunge y Rittener por ser uno de los que permiten mayor exactitud.

5. Substancias orgánicas o bituminosas.—Determínanse restando de la pérdida por calcinación, el agua combinada más el anhí-

(1) Lunge-Berl, *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, vol. II, 6.ª ed., pág. 134-135.

drido carbónico, determinados a su vez se ha está descrito en los números 3 y 4.

6. Sílice.—*a*) *Sílice total.* La substancia calcinada (es decir, la que ha quedado en la determinación de la pérdida por calcinación) se trata con un poco de agua en una cápsula de porcelana; agrégase ácido clorhídrico y se calienta al baño maría hasta sequedad, removiendo de vez en cuando con una varilla de vidrio el residuo insoluble. Pásase la cápsula a una estufa a 110°-115° (1), y se deja allí hasta haber expulsado todo el ácido clorhídrico, lo cual requiere unas 2 horas. Repítese, si conviene, el tratamiento con ácido clorhídrico y la desecación en baño maría y en estufa, para descomponer bien los silicatos; y por fin el residuo seco se humedece con ácido clorhídrico concentrado y se hace digerir en frío por algunas horas. Después se trata con agua caliente, se filtra y se lava el residuo por decantación, agregando todas las veces algunas gotas de ácido clorhídrico y después agua caliente, y pasando por último el residuo insoluble al filtro mediante un delgado chorro de agua. Desécase y calcínase en crisol de platino; el peso del residuo corresponde a la sílice y la arena, más los silicatos que pueden haber quedado por descomponer. El *filtrado* sirve para la determinación de la alúmina y del hierro, de la cal y de la magnesia (n. 7 y 8).

b) *Arena y Sílice combinada.* Cuando la arena esté contenida en cantidad notable (lo que se reconoce en que el residuo insoluble no es completamente blanco, y cruje cuando se remueve en la cápsula con el agitador de vidrio), convendrá determinarla separadamente de la sílice combinada. A tal fin el residuo insoluble, obtenido como en el caso precedente *a* y no calcinado, se calienta en la cápsula de porcelana con 200 $\mathring{c}m^3$ de una solución de carbonato sódico (anhidro) al 10 por 100, por una hora aproximadamente al baño maría; se filtra, se lava la porción insoluble por decantación con agua caliente, se trata de nuevo con solución de carbonato sódico en caliente, se recoge en el filtro, se lava y se calcina en crisol de platino. El peso de este residuo representa la arena con los silicatos no descompuestos.

Si se desea comprobar que estos últimos no se hallan en cantidad apreciable, se trata el residuo en el crisol de platino con algunas gotas de ácido sulfúrico y unos pocos centímetros cúbicos de ácido fluorhídrico, se evapora al baño maría, agregando, si es preciso, más ácido fluorhídrico, hasta haber eliminado toda la sílice, se calienta luego con una llamecita para expulsar el ácido sulfúrico, se calcina y se pesa; el residuo debe hallarse en cantidad despreciable.

La solución sódica, que contiene la sílice combinada, se acidifica

---

(1) Según algunos, para insolubilizar completamente la sílice, debe calentarse en la estufa a 130°.

con ácido clorhídrico, se deseca al baño maría y después a 110°-115°, luego se trata con ácido clorhídrico y se recoge la sílice en el filtro, procediendo como se ha indicado en *a*.

7. **Alúmina y Óxido de hierro**.—Determínanse conjuntamente en el filtrado obtenido en 6 *a* para la determinación de la sílice total. Hiérvese en una cápsula de porcelana, oxídanse las sales ferrosas, que pueden existir, con algunas gotas de ácido nítrico y se precipita con ligero exceso de amoníaco, después de añadir cloruro amónico. Déjase de calentar, y en cuanto se ha sedimentado el precipitado, se recoge en un filtro, se lava en seguida con agua hirviente, se deseca y se pasa al crisol de platino, donde se calcina. El peso del precipitado representa la alúmina y el óxido férrico. El *filtrado* sirve para las determinaciones sucesivas (n. 8).

Si hay que determinar los dos metales separadamente, se diluye el filtrado obtenido en 6 *a* hasta un volumen determinado; en una parte alícuota del mismo se determinan como antes ambos sesquióxidos conjuntamente; en otra parte alícuota se precipitan del mismo modo los sesquióxidos, se disuelve el precipitado lavado y todavía húmedo, en ácido sulfúrico diluído y caliente, y mediante zinc se reduce el hierro al estado ferroso, operando en un matracito provisto de una válvula Bunsen, como está representado en la figura 7. La válvula consiste en un tubo de vidrio que atraviesa el tapón y va enlazado a un tubo de goma que tiene una incisión longitudinal y está superiormente cerrado por un trozo de varilla de vidrio. Terminada la reducción y enfriado el líquido (una gota del cual no ha de dar coloración alguna con el ferrocianuro ni con el tiocianato potásico), se valora con una solución de permanganato potásico, de la cual se habrá determinado previamente el título mediante el sulfato ferroso amónico o el hierro metálico; y de ello se deduce la cantidad de óxido de hierro existente. Restando luego esta cantidad de la suma de los dos sesquióxidos antes obtenidos, se tendrá la alúmina.

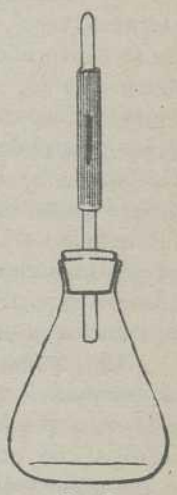


Fig. 7.

8. **Cal y Magnesia**.—En el *filtrado* de la precipitación de los sesquióxidos de aluminio y hierro se determina la cal, acidificándolo ligeramente con ácido clorhídrico, calentándolo hasta la ebullición en un vaso y agregando poco a poco un ligero exceso de ácido oxálico sólido (aproximadamente el triple del peso de la cal más la magnesia que se presume existan). Agrégase luego, agitando, amoníaco en exceso, déjase posar en caliente por algunas horas y se filtra. El precipitado recogido sobre el filtro se lava con agua fría, se deseca, se

calcina en crisol de platino, primero en la llama de Bunsen y luego durante media hora al soplete, y se pesa el CaO.

El líquido filtrado de la cal sirve para la determinación de la magnesia. A tal fin se acidula otra vez con ácido clorhídrico, y se concentra, si es preciso, para que el volumen del líquido sea de unos 200 cm^3, pásase a un vaso de precipitados y una vez enfriado, se agregan 40 cm^3 de amoníaco concentrado y después una solución de fosfato sódico. Al cabo de unas 12 horas se filtra, se lava con agua amoniacal (1 : 5), se deseca, se quema el filtro por separado, y se calcina el precipitado en crisol de porcelana. Si el residuo no es blanco, se agregan algunas gotas de ácido nítrico, se vuelve a calcinar y se pesa el pirofosfato de magnesio. Para el cálculo basta multiplicar el peso del $Mg_2P_2O_7$ por 0,36207 para tener el peso de MgO en la substancia empleada.

9. Sulfatos.—A veces la caliza contiene cantidades sensibles de sulfatos (yeso), de las cuales interesa determinar la cuantía. A tal fin se pesan unos 2 gr de substancia, se disuelven en ácido clorhídrico diluído, se insolubiliza la sílice desecando primero al baño maría y después en estufa y tratando el residuo con ácido clorhídrico y agua del modo ya descrito, y en el filtrado se precipita a la ebullición el ácido sulfúrico con solución hirviente de cloruro bárico; déjase posar por algunas horas en baño maría, se recoge en un filtro, se lava con agua hirviente, se seca, se quema el filtro con el precipitado en crisol de platino inclinado, se calcina y se pesa el sulfato de bario. El peso del $BaSO_4$ multiplicado por 0,343 da el SO_3 en la substancia empleada.

10. Sulfuros.—Si la caliza contiene además azufre en estado de sulfuros (piritas, etc.), se determina disolviendo en un matracito otra porción de substancia en ácido clorhídrico, después de agregar un poco de clorato potásico sólido; se evapora, se separa como precedentemente la sílice y se trata con el cloruro de bario. Restando del sulfato de bario así hallado, el obtenido en la determinación precedente, se obtiene el que corresponde al ácido sulfúrico procedente de la oxidación de los sulfuros, y se calcula el azufre correspondiente multiplicando la diferencia por 0,13738.

11. Otras determinaciones.—En ciertos casos poco frecuentes conviene practicar en las calizas otras determinaciones además de las descritas. Así, se determina el ácido fosfórico, mediante precipitación de la solución nítrica de la substancia con el molibdato amónico, procediendo como se ha indicado para los abonos. La determinación de los álcalis casi nunca es necesaria.

* * *

Las principales deducciones a que conduce el análisis de una piedra calcárea o de una marga se refieren a las cantidades respectivas de los

componentes principales, es decir, del carbonato de calcio y de la arcilla (sílice + alúmina y óxido férrico). Con arreglo al contenido en arcilla, se distinguen las verdaderas *calizas*, que sólo la contienen en mínima cantidad; las *calizas arcillosas*, en las cuales la arcilla puede llegar a 10 por 100; si la proporción es mayor se tienen las *margas*, que pueden llamarse *calcáreas* si contienen de 10 a 25 por 100 de arcilla; verdaderas *margas* si contienen de 25 a 50 por 100; y *margas arcillosas* si contienen más de 50 por 100. Cuando la proporción de arcilla llega a 80 por 100, ya no se consideran como margas, sino como arcillas. Pero entiéndase que tales límites no son absolutos, porque el paso de una a otra clase de materiales es gradual y además la proporción de arcilla no basta para fundar deducciones seguras sobre las propiedades hidráulicas del producto resultante de la cochura, porque éstas dependen del procedimiento de cocción y del estado en que los distintos componentes se encuentran.

En cuanto a la determinación de los componentes accesorios, da útiles indicaciones en el caso de que alguno de ellos, como la magnesia, el azufre, etc., exista en tal cantidad que ejerza influencia nociva sobre la calidad de los productos que se obtendrán de los materiales analizados.

ARCILLAS

Las arcillas tienen por componentes esenciales la sílice y la alúmina, a las que se agrega habitualmente el óxido férrico; pueden además contener como impurezas, en cantidad mayor o menor, carbonatos de calcio y de magnesio, sales alcalinas, sulfatos, piritas, pequeñas cantidades de óxido de manganeso y de ácido titánico.

Los ensayos a que se han de someter las arcillas varían con los usos a que están destinadas. Dejando aparte los ensayos y determinaciones que se aplican a las arcillas destinadas a la fabricación de productos cerámicos, materiales refractarios y otros análogos, se va a tratar aquí solamente del análisis químico a que se someten las arcillas que sirven para la fabricación de los cementos. Este análisis comprende las determinaciones siguientes:

1. **Agua higroscópica.**—Determínase como en las calizas.

2. **Pérdida por calcinación - Agua combinada - Anhídrido carbónico.**—La pérdida por calcinación se determina como en las calizas y es de ordinario debida principalmente al agua. Cuando existan carbonatos o substancias orgánicas en cantidad sensible, podrá procederse también a la determinación del agua combinada y del anhídrido carbónico, con los métodos expuestos para las calizas.

3. **Sílice.**—Aproximadamente 1 gr de la substancia finamente pulverizada y desecada, exactamente pesado, se mezcla cuidadosamente con 4 a 5 veces su peso de carbonato sodopotásico seco, y se calienta en un crisol de platino de mucha capacidad sobre una llama de Bunsen, primero muy pequeña y que se va aumentando lentamente hasta obtener una masa semifundida. Alcanzado tal estado, se mantiene la llama por media hora al menos, y luego se calienta al

soplete hasta fusión completa y tranquila, requiriendo en total la disgregación una hora aproximadamente. Una vez frío se pasa el crisol a una gran cápsula, preferentemente de platino, añádese agua y se calienta al baño maría para reblandecer la masa, se separa el crisol lavándolo bien, y se agrega poco a poco ácido clorhídrico diluído hasta descomposición completa de los carbonatos; luego se evapora a sequedad al baño maría, se seca el residuo en la estufa a 110-115° para insolubilizar la sílice, y se prosigue como para las calizas, recogiendo en el filtro la sílice, que se calcina y se pesa. El *filtrado* sirve para las determinaciones señaladas en el n. 4.

La sílice pesada se trata luego, en el mismo crisol de platino, con unas gotas de ácido sulfúrico y con unos 5 cm^3 de ácido fluorhídrico, se evapora, se calcina débilmente y se pesa: el residuo, que en general es de pocos miligramos, está formado por alúmina, óxido de hierro y a veces ácido titánico, y se resta de la sílice pesada y se agrega a la alúmina y al óxido de hierro hallados en la correspondiente determinación.

Para determinar la arena separadamente de la sílice combinada, se disgrega otra porción pesada de substancia (unos 2-5 gr) con ácido sulfúrico concentrado, en crisol de platino, se evapora al baño de arena la mayor parte del ácido, se trata con agua, se decanta el líquido límpido, se digiere con ácido clorhídrico el residuo insoluble, se diluye con agua, se calienta, se recoge en un filtro la sílice y se lava. Luego, sin calcinarla, se digiere con solución de carbonato sódico al 10 por 100, procediendo como se ha expuesto para las calizas (V. Calizas, Análisis completo, n. 6 *b*).

4. **Alúmina - Óxidos de hierro y de manganeso.**—En el filtrado de la sílice total se oxida el hierro con ácido nítrico y se precipita junto con la alúmina, procediendo como ya se ha dicho (V. Calizas, Análisis completo, n. 7).

Si existe el manganeso en cantidad sensible, el filtrado de la sílice se neutraliza con carbonato sódico, se agrega una solución concentrada y neutra de acetato sódico o amónico, se diluye con agua y se calienta por un minuto a la ebullición; fíltrase, lávase por decantación con agua hirviente adicionada de un poco de acetato sódico o amónico. El precipitado se redisuelve en ácido clorhídrico y se reprecipitan la alúmina y el óxido de hierro con amoníaco, procediendo del modo acostumbrado. En el filtrado de la precipitación de los acetatos básicos, ligeramente acidulado con ácido acético, se precipita el manganeso en estado de peróxido hidratado, agregando agua de bromo hasta coloración parda, después amoníaco en exceso y calentando a la ebullición hasta que el precipitado se separe en copos; déjase posar, se recoge en un filtro, se lava con agua hirviente, se seca y se calcina al soplete, para transformarlo en Mn_3O_4

y éste se pesa. El peso de Mn_3O_4 multiplicado por 0,93007 da el Mn O en la substancia empleada.

5. Cal y Magnesia.—Determínanse en el filtrado de la determinación precedente, operando como se ha dicho para las calizas (V. Calizas, Análisis completo, n. 8).

6. Álcalis.—Una nueva porción de substancia (2-5 gr) se disgrega calentándola al baño maría en crisol de platino con ácido fluorhídrico, en presencia de un poco de ácido sulfúrico; cuando toda la sílice ha sido eliminada, se evapora el exceso de ácido, se trata el residuo con ácido clorhídrico y agua caliente y se precipitan el ácido sulfúrico, la alúmina, el hierro y la magnesia con exceso de hidrato bárico a la ebullición.

En el filtrado se elimina el exceso de barita y de cal mediante digestión en caliente con carbonato amónico; se filtra de nuevo, se evapora el filtrado a sequedad, se calcina el residuo para eliminar las sales amoniacales, se trata con agua y se vuelve a filtrar y a evaporar a sequedad en cápsula de platino tarada. El nuevo residuo está formado por los cloruros de sodio y de potasio que pueden hallarse presentes.

Si se desea determinar los dos álcalis por separado, se puede proceder según el método indirecto volumétrico (valoración del cloro total en un peso dado de cloruros) (V. Abonos, pág. 186) o por el ponderal (precipitación del cloroplatinato potásico) procediendo como se ha descrito a propósito del análisis de los abonos (V. Abonos, página 170).

7. Sulfatos - Sulfuros. — Determínanse como en las calizas (V. Calizas, Análisis completo, n. 9 y 10).

* * *

Las conclusiones que hay que deducir del análisis de las arcillas, por lo que interesa a su empleo en la industria de los cementos, se refieren al tanto por ciento de los componentes esenciales, es decir, sílice, alúmina y óxido férrico (cuya suma no es inferior a 80 por 100), para emplearlo en el cálculo de las mezclas con las otras materias primas; y eventualmente a la cantidad de cal o de impurezas que pueden perjudicar la calidad de los cementos que se han de obtener.

PUZOLANAS Y ESCORIAS

Las verdaderas *Puzolanas* son materiales volcánicos, fácilmente friables, que amasados con cal forman argamasas capaces de fraguar aun en el seno del agua. Sus componentes esenciales son la sílice, la alúmina y el óxido férrico; contienen además cal, magnesia, álcalis; contienen también siempre una notable cantidad de agua combinada. Las puzolanas más importantes y conocidas son las de los

alrededores de Roma, que se distinguen en rojas (rojoparduscas o rojovioláceas), negras (pardas o gris obscuras) y puzolanelas (grísceas o rojizas, de más reciente formación); y las de los alrededores de Nápoles, que son de ordinario gris-claras, y a veces también gris-obscuras. Hállanse también puzolanas en la Auvernia y en otras regiones volcánicas. Junto a las puzolanas se agrupan otros materiales de naturaleza semejante, como el *Santorin*, que procede de la isla del mismo nombre y de otras islas griegas, y el *Trass*, que se halla en el Eifel y en otros distritos de las orillas del Rin; ambos materiales son de color amarillento. También existen puzolanas no volcánicas, constituídas por detritus de rocas silíceas diversas, cuyo uso, no obstante, es muy limitado.

Con el nombre de *Puzolanas artificiales* se comprenden diversos sucedáneos de las puzolanas; pueden obtenerse por calcinación de arcillas, esquistos, basaltos, etc., pero principalmente se emplean las *Escorias* de los altos hornos, las cuales para servir a dicho fin han de estar granuladas, lo que se consigue vertiéndolas en el agua en cuanto salen del horno.

El examen de las puzolanas y de las escorias comprende el análisis químico cuantitativo y, principalmente para las puzolanas, algunos ensayos técnicos que indicamos más adelante.

1. Análisis químico

El análisis químico de las puzolanas y de las escorias puede llevarse a cabo según los métodos ya descritos para el análisis de las arcillas, es decir, determinando la humedad, la pérdida por calcinación, la sílice, la alúmina y el óxido férrico (a veces también el óxido de manganeso), la cal, la magnesia, los álcalis (a veces los sulfatos y, sobre todo en las escorias, los sulfuros). Por lo que respecta a la pérdida por calcinación, hay que advertir que en las buenas puzolanas está casi enteramente constituída por el agua combinada, ya que estos materiales no contienen generalmente anhídrido carbónico en cantidad sensible. La determinación del agua combinada es un dato bastante importante para las puzolanas, pues tiene estrecha relación con sus propiedades hidráulicas.

Además de las determinaciones generales ya señaladas, a veces en las puzolanas deben determinarse separadamente los componentes de los silicatos atacables por el ácido clorhídrico, y de los no atacables, para los cuales es necesaria la disgregación. En tal caso, sobre 2-4 gr de substancia se procede al tratamiento con ácido clorhídrico, como en las calizas y margas (V. Calizas, Análisis completo, número 6 *a*); el residuo insoluble contendrá la arena, los silicatos indescompuestos y la sílice de los silicatos que hayan sido atacados por

el ácido y cuyas bases se hallarán en el filtrado y se determinarán por el método ya descrito (V. Calizas, Análisis completo, n. 7, 8). Mediante el tratamiento del residuo insoluble con el carbonato sódico (V. Calizas, Análisis completo, n. 6 *b*) se separará la sílice de los silicatos atacados por el ácido; el nuevo residuo se disgregará y se examinará con arreglo a los métodos expuestos para las arcillas (n. 3-6), determinando así la sílice y las diversas bases de los silicatos no descompuestos por el ácido clorhídrico.

Otra determinación que puede servir en la apreciación del valor de los materiales puzolánicos, es la de los componentes de los silicatos atacables por los álcalis, según el método de Lunge y Millberg (1). Las puzolanas y el trass contienen, como componentes activos, silicatos zeolíticos, especialmente un silicato de aluminio y sodio análogo a la analcima, los cuales son descompuestos en caliente por la potasa cáustica. Por esto haciendo digerir al baño maría por unas 6 horas, 0,5 gr de substancia con 50 cm^3 de potasa cáustica al 30 por 100, diluyendo, filtrando y determinando en la solución alcalina la sílice y la alúmina, se tiene un índice del valor técnico del material. De los experimentos de los citados autores sobre algunos trass y puzolanas, resulta que con semejante tratamiento entrarían en disolución unos 24-28 por 100 de sílice y 11-13 por 100 de alúmina.

2. Ensayos técnicos sobre las puzolanas

Estos ensayos comprenden: algunas pruebas preliminares reveladoras de la presencia de materias heterogéneas e inertes; el ensayo de absorción de la cal; y sobre todo los referentes a la finura, a la densidad absoluta y aparente, al fraguado y a la resistencia.

1. **Presencia de materias extrañas.**—La presencia de materias térreas se puede reconocer agitando la puzolana con agua y dejando posar: una puzolana exenta de tierras se sedimenta rápidamente y deja el líquido límpido. Calentando la puzolana con potasa, en caso de existir materias térreas, las materias orgánicas que éstas contienen teñirán la potasa de pardo; en el líquido alcalino los ácidos producirán un precipitado pardo. Las materias orgánicas nitrogenadas dan además, por destilación seca, productos de olor empireumático, alcalinos por el amoníaco, y dan también, si existen en una puzolana, desprendimiento de amoníaco cuando la puzolona en cuestión se calienta con cal sodada.

2. **Absorción de la cal.**—Este ensayo puede dar resultados satisfactorios si se practica en confrontación con una buena puzolana de valor conocido. Prepárase una solución de azúcar al 10 p. 100,

(1) *Zeitschrift für angew. Chemie*, 1897, pág. 428.

que se adiciona de un exceso de cal apagada, dejándolas en contacto por 12 horas a lo menos, y agitando a menudo. Fíltrase, y determínase la alcalinidad del líquido mediante ácido clorhídrico normal, cuyo centímetro cúbico corresponde a 0,028 gr de Ca O.

Para practicar el ensayo se tratan en un matracito 20 gr de puzolana con 100 cm^3 de la solución antedicha, se cierra el matraz y se abandona por 2 ó 3 días, agitando de vez en cuando; luego se filtra el líquido por un filtro seco y se valora una parte alícuota con ácido clorhídrico normal. De la diminución de alcalinidad del líquido azucarado se deduce la cantidad de óxido de calcio absorbida por la puzolana y se refiere a 100 gr de substancia. Tal cantidad, operando en las condiciones señaladas, oscila generalmente entre 1 y 2 gr y es mayor en las mejores puzolanas.

3. **Granulosidad y finura**.—En las puzolanas naturalmente granulosas se determina el grado de granulosidad empleando series de tamices de orificios de 5, 4, 3, 2, 1 ½, 1 y ½ mm, operando sobre 2 Kg de material y expresando los resultados en peso de lo que no pasa a través de cada tamiz, por 100 de puzolana. En las puzolanas pulverizadas se substituye esta determinación por la de la finura, de la manera que se indicará más adelante para los cementos.

Este procedimiento es el prescrito por las *Normas y condiciones oficiales italianas* aprobadas por Decreto del Ministro de Trabajos públicos del 13 de junio de 1911.

4. **Peso específico**.—El peso específico (densidad absoluta) se determina sobre el material pulverizado, desecado y pasado por tamiz de 900 mallas por centímetro cuadrado, por los métodos que se describirán para los cementos.

Son los mismos métodos prescritos por las *Normas oficiales italianas.*

5. **Densidad aparente**.—Es el peso de un litro de material vertido sin compresión. En las puzolanas en estado granular se determina después de haberlas desecado y pasado por un tamiz de agujeros redondos de 3 mm, usando el mismo aparato y el mismo procedimiento que se describirá para los cementos, salvo substituir en el embudo la plancha de orificios de 2 mm de diámetro por la de orificios de 3 mm. En las puzolanas pulverizadas la densidad aparente se determina procediendo exactamente como para los cementos. El resultado se expresa en gramos por litro (o sea en kilogramos por metro cúbico).

Es el mismo procedimiento prescrito por las *Normas oficiales italianas.*

6. **Ensayo de fraguado**.—Las prescripciones para este ensayo varían según se trate de puzolanas en estado granular natural o de puzolanas pulverizadas.

En el primer caso, la puzolana ha de ser previamente desecada en estufa, hasta peso prácticamente constante, y pasada por tamiz de orificios redondos de 3 mm de diámetro. Por otra parte, se hidrata una porción de cal grasa (que contenga al menos 95 por 100 de Ca O), rociándola con agua, dejándola por algunos días en un ambiente húmedo, y cribándola después para eliminar las partículas mal calcinadas o mal hidratadas. Prepárase por fin la *argamasa normal* empleando una parte en peso de cal hidratada en polvo y 3 partes de puzolana preparada como se ha dicho; la manipulación se lleva a cabo en un ambiente a la temperatura de 15-20°, encima de una mesa de mármol, mediante una paleta, mezclando los componentes primero en seco y después con agua común, que se va agregando poco a poco hasta obtener una parte homogénea y plástica que se aglomere bajo la presión de la mano.

Llénanse, con la argamasa obtenida, dos moldes cilíndricos de plancha de zinc, de 10 cm de diámetro y 5 cm de altura, que se conservan en un sitio húmedo, iniciando los ensayos de fraguado a las 48 horas y repitiéndolos cada 24 horas. Para tales ensayos se emplea una aguja de Vicat análoga a la descrita más adelante para los cementos, pero de peso total 1 Kg y de dimensiones algo diferentes: la punta de la aguja es algo cónica, tiene una longitud de 40 mm, un diámetro en la base de 3,2 mm y en el vértice de 1,66 mm. En las pruebas, la aguja se deja caer de la altura de 30 mm, y se considera comenzado el endurecimiento cuando no penetra más de 7 mm en la masa. Alcanzado este punto, uno de los moldes se pone en agua, mientras el otro se mantiene en el mismo sitio húmedo, y se prosiguen sobre uno y otro periódicamente las pruebas, para ordenar gráficamente los resultados en un diagrama tomando por abscisas los días y por ordenadas las penetraciones de la aguja en milímetros.

En el segundo caso, es decir, tratándose de puzolanas pulverizadas, el empaste se verifica con una parte en peso de cal hidratada en polvo y 4 partes de puzolana, mezclando primero en seco y amasando después con agua, y se ensaya la consistencia de la pasta y el fraguado por los métodos que se expondrán para los cementos.

Los procedimientos que acabamos de indicar son los dados por las *Normas oficiales italianas*.

7. **Ensayos de resistencia**.—Empléanse para semejantes pruebas, ya sean de tracción, ya de compresión, los mismos moldes y aparatos prescritos para los cementos.

Si se trata de puzolanas en estado granular, los moldes se llenan a mano, mediante una espátula, con la argamasa preparada como se ha descrito para el ensayo de fraguado. Las probetas se separan de los moldes al cabo de algunos días, a fin de que hayan adquirido cierta consistencia, y se conservan primero en ambiente húmedo, y

luego, pasados 7 días del empaste, parte dentro del agua y parte al aire húmedo. Las pruebas de resistencia se practican al cabo de 28 días, y en ciertos casos se repiten a los 84 días, a los 210 días. al cabo de un año.

Si se trata de puzolanas pulverizadas, se emplea una argamasa normal, obtenida con una parte en peso, de mezcla de cal y puzolana (1 de cal y 4 de puzolana) y 3 partes, en peso, de arena normal (véase además, Cementos), procediendo para llenar las probetas y para ejecutar las pruebas de resistencia, según los métodos descritos para los cementos.

Estas prescripciones para las pruebas de resistencia son las de las *Normas oficiales italianas.*

* * *

La tabla IV, de la página 205, detalla la composición química de algunas puzolanas, del santorín y del trass.

En cuanto a las prescripciones técnicas a que debe atenderse para la aceptación de las puzolanas, están señaladas por las *Normas oficiales italianas* reiteradamente citadas.

La puzolana ha de estar exenta de substancias heterogéneas e inertes; para las medidas, ya en peso, ya en volumen, no ha de contener más de 10 por 100 de humedad.

Considéranse como puzolanas *enérgicas* las que al estado granular natural cumplen los siguientes requisitos: 1.°, la argamasa normal (3 partes en peso de puzolana y 1 de cal) a los 7 días de permanecer en ambiente húmedo no permite, de un golpe, la penetración a más de 7 mm de la aguja de Vicat de 1 Kg de peso, abandonada de una altura de 30 mm; 2.°, las probetas de argamasa normal, a los 28 días de preparadas, habiéndose mantenido 7 en ambiente húmedo y los restantes bajo el agua, presentan una resistencia a la rotura no inferior a 4 Kg por centímetro cuadrado a la tracción y a 20 Kg por centímetro cuadrado a la compresión.

Considéranse como puzolanas *de débil energía* aquellas cuyas argamasas normales, aun no alcanzando los coeficientes antedichos, dan lugar, a los 7 días de reposo, a una penetración de la aguja no mayor de 10 mm, y ofrecen a los 28 días coeficientes de resistencia no inferiores a 2 Kg y 10 Kg, respectivamente, a la tracción y a la compresión.

No se consideran como materiales puzolánicos los que no llegan a alcanzar los límites señalados para las puzolanas de débil energía.

Las *escorias*, para ser empleadas como cementos, deben ser básicas, es decir, con una proporción de Ca O : Si O_2 no inferior a 1; han de ser todo lo ricas posible en alúmina, y lo más pobres posible en manganeso, magnesia, sulfuros. Las buenas escorias tendrían que mantenerse entre estos límites de composición: Si O_2 = 25-36 por 100; $Al_2 O_3$ = 10-22 por 100; $Fe_2 O_3$ hasta 1,5 por 100; Fe O hasta 2 por 100; Mn O hasta 3 por 100; Ca O = = 30-50 por 100; Mg O hasta 3 por 10; Ca SO_4 hasta 2 por 100; Ca S hasta 3 por 100. Los álcalis están de ordinario en pequeña cantidad.

TABLA IV. **Ejemplos de análisis de puzolanas y materias análogas**

CLASE	Pérdida por calcinación	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Observaciones	Autor
Roma (S. Paolo) - Puz. roja	8,46	45,50	15,12	12,05	9,34	3,59	3,78	2,15	Porc. sol. en HCl = 52,71 %	Cavazzi
Id. id. id.	10,40	46,15	23,19	6,42	8,52	2,25	3,01		» » » 25,52 %	Verri y Trottarelli
Id. (Cas. Caffarella) - Puz. negra	11,90	46,85	21,49	5,21	8,54	0,96	4,68		» » » 25,66 %	» »
Id. (Vía Ardeatina) - Puzolanela.	9,40	47,50	28,38	3,68	5,03	1,36	4,60		» » » 27,18 %	» »
Id. (Portonaccio) - Puz. roja	(1)	53,84	23,91	10,00	8,78	0,84	1,66	0,90	—	Lab. Ferr. adriat.
Id. (Pratolungo) - Puz. roja	6,10	46,24	19,26	11,18	9,82	2,84	2,66	2,77	—	Agostinelli
Id. (Salone) - Puz. negra.	(1)	46,39	26,16	7,76	10,28	3,53	0,66	5,18	—	Lab. Ferr. adriat.
Id. (Vicovaro) - Puz. negra	(1)	46,34	24,27	9,74	9,83	2,20	1,59	5,20	—	» » »
Viterbo - Puz. roja.	(1)	48,06	20,58	11,78	11,28	2,83	2,85	2,58	—	Ist. sper. Ferrovie
Sulmona (Portella) - Puz. gris.	(1)	57,02	35,31	4,24	3,21	—	0,13	—	—	» » »
Nápoles (Bacoli) - Puz. gris-clara	7,25	52,77	17,00	4,84	3,28	1,35	4,94	7,65	—	Rebuffat
Id. id. id.	(1)	64,71	20,03	4,98	4,39	0,96	1,77	3,07	—	Lab. Ferr. adriat.
Id. (Torre d. Greco)-Puz. gr.-obscura.	3,21	47,10	21,90	8,01	9,91	1,56	2,56	6,01	—	Rebuffat
Id. id. id.	(1)	49,54	19,91	10,02	12,07	3,34	2,50	2,25	—	Ist. sper. Ferrovie
Francia (Auvernia)	4,10	53,20	8,70	9,00	23,10	—	1,20		Porc. sol. en HCl = 66,3 %	Chatoney y Rivot
Id. (Hérault)	12,40	54,50	18,90	6,80	2,80	1,10	3,00		» » » 56,5 %	» »
Santorín	1,50	64,34	10,88	6,44	3,62	2,77	6,05	4,83	» » » 15,8 %	Theil
Id.	4,06	66,37	13,72	4,31	2,98	1,29	4,22	2,83	» » » 3,5 %	Feichtinger
Trass de Andernach	(1)	59,70	20,85	4,42	1,77	1,29	5,98	4,96	—	Michaelis
Id. de Hersfeldt	12,04	54,96	21,52		2,08	1,60	—	—	En KOH al 30 % se disuelve 40,4 % $SiO_2 + Al_2O_3$	Lunge y Millberg
Id. de Burgbrohl	—	56,22	24,92		2,10	1,08	—	—	En KOH al 30 % se disuelve 36,7 % $SiO_2 + Al_2O_3$	» »

(1) Los datos de estos análisis están referidos a la susbstancia calcinada.

CAL

Es el producto de la calcinación de la piedra calcárea; amasada con arena silícea forma la argamasa o *Mortero común*. Distínguense las cales en *Cales grasas*, esencialmente constituídas por óxido de calcio, que se apagan fácilmente con fuerte desarrollo de calor y considerable aumento de volumen, y *Cales magras* o *secas*, que contienen, además de cal, notables cantidades de arcilla, magnesia y otras impurezas.

El análisis químico de la cal se verifica de modo análogo al de las calizas (V. Calizas y Margas); ordinariamente en el caso de la cal no es necesaria la determinación del anhídrido carbónico. Mas en la práctica industrial bastan en general algunos ensayos técnicos, y principalmente los siguientes:

1. **Facilidad de conservación.**—Dedúcese del mayor o menor tiempo empleado por una cal, expuesta al aire libre, en apagarse y disgregarse en contacto de la humedad atmosférica.

2. **Facilidad de extinción.**—Dedúcese observando si la cal, mezclada con 3 ó 4 veces su peso de agua, se hidrata en breve tiempo con fuerte desarrollo de calor, formando una papilla densa.

3. **Volumen después de la extinción.**—Determínase con el volumenómetro de Michaelis, que consiste en una vasija de latón a cuya boca se puede atornillar herméticamente un tubo de vidrio graduado a partir de 200 cm^3. En el recipiente se apaga un trozo de cal de 25 a 50 gr de peso con la cantidad de agua necesaria para obtener una papilla densa; luego se calienta, si es preciso, al baño maría, agitando de vez en cuando, hasta que en la papilla comienzan a aparecer hendiduras. Entonces se deja enfriar, y se atornilla el tubo graduado. Agréganse, con una pipeta, 200 cm^3 de agua, y se lee en la graduación el volumen de la masa obtenida.

Otro método, basado en el empleo de un cilindro poroso y que da buenos resultados, es el propuesto por G. Giorgis y G. Cenni (1).

Hay que advertir que en la práctica, por ser difícil tener en una pequeña muestra de la cal en fragmentos la garantía de que corresponda bien a los caracteres medios de la masa, se determina con frecuencia el rendimiento sobre una gran cantidad de substancia (5 Kg por lo menos), rociándola con agua, abandonándola al aire por dos días al menos, agregando agua para formar una papilla flúida y vertiendo la papilla, a través de una criba para retener las partículas no calcinadas, en un cubo de dimensiones conocidas; una vez separado el exceso de agua en la superficie de la pasta, se mide el nivel de esta última y se calcula su volumen.

---

(1) *Annali di Chim. Appl.*, III, 1915, pág. 175.

La cal grasa que debe usarse para la preparación de las argamasas atmosféricas debe ser de reciente y perfecta cochura, no reducida a polvo o eflorescida; contiene de ordinario, por lo menos, 95 por 100 de óxido de calcio, en gran parte libre. Ha de ser de color uniforme, no vítrea, y mezclada con la cantidad de agua necesaria ha de apagarse rápidamente para convertirse en una pasta firme sin dejar residuo apreciable debido a porciones no bien cocidas, siliciosas o inertes en general; su rendimiento, de ordinario, no es inferior a 2,5 dm^3 de pasta por kilogramo de cal viva.

CALES HIDRÁULICAS Y CEMENTOS

Entre estos productos, provienen los principales de la cochura de calizas arcillosas o de margas, o de mezclas de las mismas entre sí o con arcilla. Entre ellos se cuentan: las *Cales hidráulicas*, de color blanquecino o amarillento, cuyo polvillo esparcido en el aire excita el estornudo; los *Cementos naturales rápidos* o *Cementos romanos*, de color amarillento subido o amarillo grisáceo; los *Cementos naturales lentos* o *Portland naturales* y los *Cementos Portland artificiales* o *verdaderos Portland*, de color gris obscuro, tendiendo a menudo al verdoso. Otros tipos de cementos son: los *Cementos de grappiers*, preparados con los residuos arcillosos de la extinción de las cales hidráulicas, de color blanquecino; los *de escorias*, mezclas íntimas de escorias de altos hornos con cal, de color gris; y los *mixtos*.

Los ensayos que hay que realizar sobre estos productos consisten en el análisis químico y, lo que tiene mayor importancia para la práctica, en algunos ensayos técnicos que se describen más adelante.

1. Análisis químico

Las determinaciones más importantes que se han de efectuar en las cales hidráulicas y en los cementos son: la pérdida por calcinación (agua + anhídrido carbónico), la sílice total, la alúmina más el óxido de hierro, la cal, la magnesia. A veces puede convenir también determinar el anhídrido carbónico, la arena separadamente de la sílice combinada, el óxido férrico separadamente de la alúmina, los sulfatos (yeso), y en los cementos de escorias los sulfuros (sulfuro de calcio). Todas estas determinaciones se llevan a cabo con arreglo a los métodos antes descritos a propósito de las calizas y de las margas.

A veces, para reconocer la *presencia de materias heterogéneas* (por ejemplo, de escorias en un cemento Portland), es conveniente analizar por separado la porción más fina (que pasa por cedazo de 4900 mallas por centímetro cuadrado) y la más gruesa: si los resultados son sensiblemente diferentes, se puede concluir que han sido agregadas substancias extrañas.

A las determinaciones citadas se agrega a veces también la de

la alcalinidad (cal libre), que se puede verificar del siguiente modo: Un gramo de material finamente pulverizado se trata con 100 cm^3 de agua destilada, agitando por 10 minutos; después se filtra, y 50 cm^3 del filtrado se valoran con ácido clorhídrico decinormal.

Partiendo de los resultados del análisis químico se suelen calcular relaciones entre los principales componentes. Así, el *Indice de hidraulicidad* es la razón $\frac{\text{Sílice} + \text{Alúmina}}{\text{Cal}}$; según algunos a la alúmina habría que añadir el óxido férrico, según otros a la cal debería agregarse la magnesia, como componentes de función análoga en el fraguado. El *Módulo hidráulico* de Michaelis es la razón inversa, es decir, $\frac{\text{Cal}}{\text{Sílice} + \text{Alúmina} + \text{Oxido férrico}}$.

2. Ensayos técnicos

Los principales son los siguientes:

1. **Examen ocular.**—Se verifica con el auxilio de una lente, y puede revelar la presencia de materias heterogéneas, como partículas de carbón, de arena, de escorias, de yeso, etc.

2. **Ensayo con el yoduro de metileno.**—Sirve para separar las materias extrañas que acompañan a un cemento, fundándose en su diversa densidad. Aplícase especialmente a los Portland, y se practica agitando una pequeña cantidad de cemento con una solución de yoduro de metileno en benzol o en esencia de trementina, de densidad 3 (1), y dejándolo posar después. Las partículas de cemento, más pesadas, van al fondo, mientras las materias extrañas quedan flotando.

Si se desea proceder a una separación más completa, úsanse sucesivamente soluciones de yoduro de metileno de densidad 3,05, 3,00, 2,95, 2,70. Lo que en el primer líquido va al fondo está constituído por cemento Portland puro; las porciones de densidad comprendida entre 3 y 3,05 están formadas por cemento no del todo puro; entre 2,95 y 3 por cemento mezclado con escorias; entre 2,70 y 2,95 por escorias puras; las que flotan en el líquido de densidad 2,70 pueden resultar de carbón, cenizas, yeso, y otras substancias. Las diversas porciones pueden examinarse luego separadamente para reconocer su naturaleza.

3. **Peso específico.**—Puede determinarse con el picnómetro, empleando como líquido el benzol o la bencina. Es también muy usado el volumenómetro de Schumann, que consta de un bocal a cuyo cuello está ajustado al esmeril un tubo de vidrio graduado en décimas de centímetro cúbico. Llénase la botella de benzol o de bencina

(1) La densidad del yoduro de metileno es 3,33 a la temperatura ordinaria.

hasta cerca del principio de la graduación, y se lee la división a que llega el líquido; luego se introducen con cuidado 100 gr de cemento o de cal, se sacude ligeramente para hacer desprender las burbujas de aire, y se lee el nuevo nivel del líquido: la diferencia corresponde al volumen ocupado por los 100 gr de cemento.

Un volumenómetro de uso más cómodo es el de Le Chatelier, consistente en una botella de unos 120 cm^3, terminada en un cuello de 0,20 m de altura que presenta un ensanchamiento cuya capacidad es exactamente de 20 cm^3 entre dos señales; por encima de la señal superior el tubo está graduado en décimas de centímetro cúbico, de 0 hasta 3 cm^3. Estando el aparato lleno de benzol hasta la señal inferior, se introduce, mediante un embudo cuyo cuello desciende hasta algo por debajo de la señal superior, un peso determinado de cemento (pueden emplearse 64 gr para el Portland y 60 gr o menos para otros productos de menor densidad). En la graduación se lee el aumento de volumen del benzol, que indica el volumen ocupado por el cemento pesado, y obtenido este dato se calcula fácilmente el peso específico.

Según las *Normas y condiciones oficiales italianas*, aprobadas por Decreto del Ministerio de Trabajos Públicos de 10 de enero de 1907, el peso específico (densidad absoluta) de los aglomerantes hidráulicos puede determinarse por cualquier método, con tal que permita la aproximación hasta 2 unidades de la segunda cifra decimal; ha de determinarse sobre el material previamente desecado, en polvo bastante fino para que pueda pasar a través de un tamiz de 900 mallas por centímetro cuadrado; y la temperatura del aparato, del material y del líquido durante la determinación ha de ser de unos 15°.

4. **Densidad aparente.**—Es el peso de 1 litro de material vertido sin compresión. Para determinarlo, se hace caer el cemento poco a poco, mediante un embudo a propósito, en un cilindro de 1 litro de capacidad y 10 cm de altura, hasta que el cilindro no sólo quede completamente lleno, sino que quede colmado; sepárase entonces el exceso rasando la superficie mediante una plancha de borde rectilíneo mantenida verticalmente, y se pesa el conjunto. Restando del peso total el de la tara se tendrá la densidad aparente.

El embudo que ha de emplearse para dejar caer el cemento en el cilindro, según las *Normas italianas* citadas, tiene una sección de 20 mm de diámetro en la base, y de 150 mm a una altura de 150 mm sobre la base; a esta altura lleva una plancha perforada con unos 1 050 orificios de 2 mm de diámetro por decímetro cuadrado. El embudo se prolonga en un tubo cilíndrico de 20 mm de diámetro y 100 mm de longitud, cuya extremidad inferior ha de distar 50 mm de la parte superior del cilindro subyacente. El material se vierte sobre la plancha perforada en cantidad de unos 300 gr cada vez, removiéndolo con una espátula de madera de 40 mm de anchura, para favorecer su paso por los orificios. Mientras se va llenando hay que procurar no dar ninguna sacudida al aparato. Como peso del litro se toma el promedio de los resultados de tres determinaciones consecutivas.

[En España, el «*Pliego general de condiciones facultativas que ha de regir en el suministro de cemento artificial para las obras públicas*» aprobado *con carácter provisional* por R. O. de 29 octubre 1914 y que debía regir sólo durante un año, pero que se considera como vigente a falta de uno definitivo, prescribe también el método descrito.]

Algunos autores aconsejan también la determinación del peso del litro lleno de cemento comprimido merced a un determinado número de sacudidas (generalmente 1000).

5. Finura de la pulverización.—Determínase cribando el material a través de una serie de tamices de tela metálica y pesando los residuos que quedan sobre cada uno de ellos. De ordinario se emplean a dicho fin tamices de 900 y 4900 mallas por centímetro cuadrado, formadas por alambre de 0,15 y 0,05 mm de diámetro respectivamente. Los ensayos se verifican sobre dos partidas de 50 gr cada una y se expresan los tantos por ciento sumando los dos resultados obtenidos con el mismo tamiz. El tamizado, que se hace a mano, se da por terminado cuando 25 sacudidas consecutivas no determinan el paso de más de un decigramo de material. Los resultados se expresan sumando para cada cedazo los pesos de los residuos que no son susceptibles de atravesarlo.

El procedimiento descrito es el indicado también en las *Normas oficiales italianas* y en el *Pliego general y provisional de condiciones facultativas* español. Los cedazos prescritos son también los más generalmente en uso según las Normas oficiales de otros países; pero hay autores que aconsejan otros, por ejemplo los de 2500 y 324 mallas. Para el cernido se han ideado también máquinas agitadoras especiales, pero hasta ahora no han sido adoptadas generalmente.

6. Ensayo del agua de empaste.—Practícase para determinar la cantidad de agua necesaria para formar una masa de consistencia normal (*Pasta normal*). A tal fin se pesan 400 gr de material y se disponen encima de una mesa de mármol o de zinc, de manera que formen un montón con un hoyo en el centro; viértese en él, de una sola vez, la cantidad de agua que se considere necesaria para el amasado, a ser posible a la temperatura de 15-20°, y se amasa rápidamente con una paleta, durante un minuto si se trata de un cemento rápido, y durante tres minutos si de un cemento lento o de una cal hidráulica (en todo caso, durante un tiempo menor que el necesario para iniciarse el fraguado).

Luego con la misma paleta se llena rápidamente con la pasta obtenida un molde cilíndrico, de metal o de ebonita, de 4 cm de altura y 8 de diámetro, formado por dos mitades reunidas y apoyado sobre un vidrio perfectamente plano; alísase la superficie de la pasta con la paleta, evitando comprimirla, y se hace penetrar en la pasta la *sonda de consistencia* (*sonda Tetmajer*), sosteniéndola con la mano de manera que descienda por la acción de su propio peso, sin adqui-

rir velocidad. Esta sonda es la representada aparte a la derecha de la figura 8 y consiste en un cilindro metálico de 1 cm de diámetro, que substituye a la aguja dibujada en el extremo de la varilla en la figura principal; el peso del conjunto de sonda y varilla es de 300 gr. La varilla está sostenida por el soporte también representado en la figura y lleva un índice que puede recorrer una graduación fijada en el mismo soporte. La consistencia es normal si la sonda se detiene a unos 6 mm del fondo del molde, lo cual quedará señalado por el índice unido a la sonda. Si la consistencia no es normal, se repite el amasado con otros 400 gr de cemento, variando convenientemente la cantidad de agua, hasta lograr la consistencia deseada. Con la práctica y con algún ensayo preliminar a ojo, se llega fácilmente a este resultado con una o dos pruebas. La cantidad de agua que ha servido para la prueba definitiva, dividida por 4, da el agua de empaste para 100 gr del material.

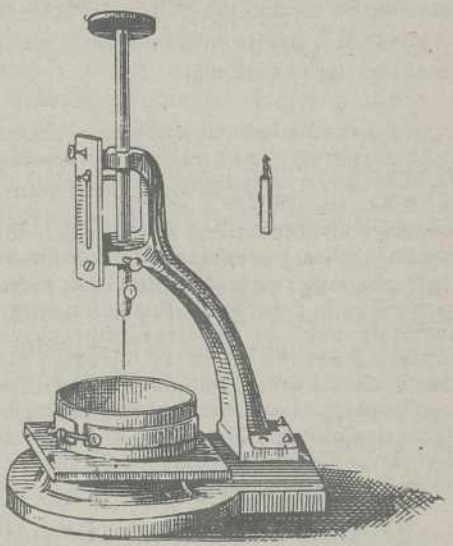


Fig. 8.

El método prescrito por las *Normas oficiales italianas* es en esencia el descrito; pero la cantidad de material que hay que emplear para el amasado, según dichas normas, es de 1 Kg (excepto para los cementos rápidos, que no debe pasar de 500 gr), y el molde en que se ha de vaciar la masa tiene la forma de tronco de cono de 4 cm de altura, 8 cm de diámetro en la base inferior y 9 cm de diámetro en la base superior.

[En el *Pliego de condiciones* español se prescribe también el empleo de 1 Kg de material y 270-300 gr de agua potable, y 5 minutos para la duración del empaste.]

7. Ensayo del tiempo de fraguado.—Ha de efectuarse sobre la pasta normal; por esto se emplea la misma masa que ha servido en el ensayo precedente, conservándola durante todo el período de las pruebas en sitio húmedo y resguardado, de temperatura próxima a 15°. El ensayo se verifica con la *Aguja de Vicat* (fig. 8), que es un punzón cilíndrico de acero, de 1 mm² de sección (1,13 mm de diámetro), cortado normalmente a la longitud, y de 300 gr de peso junto con la espiga a que está adaptado. Se le deja penetrar de manera que no adquiera velocidad y se observa si la masa permite o no la pene-

tración. Repítese la prueba primero cada minuto, y después a intervalos de vez en vez mayores. Tómase por *principio del fraguado* el momento en que la aguja ya no llega hasta el fondo de la masa, y por *fin del fraguado* el momento en que la aguja ya no penetra en la masa de un modo apreciable (aproximadamente $^1/_{10}$ mm); los tiempos se cuentan a partir del momento en que se vertió el agua en el cemento para el empaste.

El procedimiento descrito es el recomendado por las *Normas oficiales italianas* y prescrito en el *Pliego de condiciones* español: según éste, la temperatura ha de estar comprendida entre 15° y 18°. Sobre el modo de proceder a este ensayo hay que observar que cuando el fraguado está casi terminado, conviene separar el molde del vidrio y ensayar sobre la cara inferior de la masa, que es más lisa y homogénea; y que en los casos de fraguado lento conviene cubrir el molde con un vidrio entre cada dos observaciones, para evitar la desecación. Hay quien aconseja, especialmente para los productos de fraguado muy lento, determinar también el tiempo de fraguado debajo del agua; a tal fin se introduce el molde con la pasta en una cuba con agua, sacándolo sólo de cuando en cuando para las observaciones.

También el aumento de temperatura de la pasta durante el fraguado puede dar utiles indicaciones, y se determina mediante un termómetro cuyo depósito está hundido en la masa: a intervalos regulares se lee la temperatura, y se traza el diagrama de sus variaciones con el tiempo.

8. Ensayos de resistencia.—Señalaremos sólo brevemente estas pruebas mecánicas, pues no es en los laboratorios químicos donde suelen practicarse. Las principales son las de resistencia a la *tracción* y a la *compresión*.

Según las *Normas oficiales italianas* tales pruebas se realizan en algún caso sobre la pasta normal de cemento puro (V. n. 6), pero de ordinario sobre una *argamasa normal*, preparada amasando, mediante una mezcladora a propósito, una mezcla íntima de una parte del material aglomerante y 3 partes de arena, con la cantidad necesaria de agua, que ha de determinarse por tanteo (generalmente alrededor de 8 por 100 del peso de la mezcla). La *arena normal* que hay que emplear para las mezclas ha de ser tal que sus granos pasen a través de una criba de plancha metálica con orificios circulares de 1,5 mm de diámetro, y queden sobre otra con orificios de 1 mm. [El *Pliego provisional de condiciones* de 1914, en España, señala tres clases de arena: la de n. 1, retenida entre las mallas de 2 y de 1,5 mm; la de n. 2, retenida entre las cribas de 1,5 y de 1 mm; y la de n. 3, retenida entre las cribas de 1 y 0,5 mm; llamando arena normal la formada con pesos iguales de las tres clases.]

Para las pruebas de resistencia a la tracción, según las *Normas italianas*, se preparan, con moldes a propósito, ladrillos o probetas en forma de 8, de dimensiones bien precisadas, que tengan una sección mínima, en la región más estrecha, de 5 cm^2; el mortero se comprime en el molde, durante 3 minutos, mediante 120 golpes con una

maza de 2 Kg de peso, que cae de una altura de 0,25 m y desarrolla un trabajo de 0,30 Kgm por cada gramo de substancia seca. Terminada la compresión, se quitan las probetas de los moldes. Las pruebas de resistencia se verifican ordinariamente al cabo de 28 días (o sólo de 7 días si los cementos son de fraguado rápido), durante el primero de los cuales (o los dos primeros para las cales hidráulicas) las probetas se habrán mantenido al aire húmedo, y durante los restantes en el agua. A veces se practican también pruebas después de otros intervalos de tiempo. Se puede admitir, en general, que a los 28 días la resistencia es aproximadamente $^2/_3$ de lo que será al cabo de un año. Los resultados se expresan en kilogramos por cada centímetro cuadrado de la sección mínima de la probeta: para un material dado se ensayan seis probetas, y se toma el promedio de las cuatro que den resultados más elevados. Para las probetas de pasta de cemento puro se procede de un modo algo diferente: se preparan a mano con auxilio de la paleta, y no se sacan del molde hasta al cabo de 24 horas, en el momento de introducirlas en el agua.

Más valor tienen las pruebas de resistencia a la compresión. Según las *Normas italianas*, las probetas que se forman a tal fin tienen la forma cúbica, con una superficie de 50 cm^2 por cada cara, y se moldean comprimiéndolas en moldes especiales, mediante 160 golpes con un martillo de 3 Kg que cae de una altura de 0,50 m y desarrolla un trabajo de 0,30 Kgm por cada gramo de substancia seca. Respecto a la conservación de las probetas y al modo de expresar la resistencia, sirven las mismas normas señaladas para la resistencia a la tracción; y lo mismo para cuanto se refiere a las probetas de pasta de cemento puro. Los ensayos de compresión se realizan teniendo presente que el esfuerzo debe ejercerse normalmente sobre dos de las caras opuestas que han estado en contacto con las paredes laterales del molde.

A las pruebas de tracción y de compresión, se agregan a veces las de *flexión*. Son también interesantes las de *indeformabilidad* o de *estabilidad de volumen* en frío y en caliente; y en algunos casos pueden convenir también los ensayos de *adherencia*, de *porosidad*, de *permeabilidad* y otros. Para todas estas pruebas, cuya exposición no corresponde a la índole de este libro, como también para mayores detalles acerca de las pruebas de tracción y de compresión, y para la descripción de los aparatos usados en las mismas, remitimos al lector a las *Normas oficiales* tantas veces mencionadas, y a los tratados especiales (1).

---

(1) Véanse, por ejemplo: CANDLOT, *Ciments et chaux hydrauliques*, 3.ª ed. (París, 1906); BERTELLI, *Cementi e calci idrauliche* (Milán, 1912); NASKE, *Die Portland-Zement-Fabrikation*, 3.ª ed. (Leipzig, 1914).—Pueden verse también MOLINARI. *Química general y aplicada a la Industria*, tomo I; MAZZOCCHI, *Cales y cementos*.

* * *

Las *Cales hidráulicas* tienen un peso específico que puede variar entre 2,5 y 2,9, pero está generalmente comprendido entre 2,7 y 2,85; su densidad aparente (peso de un litro no comprimido) varía de ordinario entre 0,5 y 0,8 Kg y puede ser aún mayor en las cales eminentemente hidráulicas. Su composición química es bastante variable; pero la proporción de arcilla es en los casos más comunes de 20-30 por 100. El índice de hidraulicidad puede variar entre límites bastante extensos, pero en la mayor parte de casos es inferior a 0,50. La pérdida por calcinación está ordinariamente comprendida entre 8 y 12 por 100, pero puede llegar a 20 por 100 y más todavía; la alcalinidad es tal que requiere para la solución obtenida de 0,5 gr de substancia, alrededor de 20 cm^3 de ácido decinormal. Las cales hidráulicas requieren casi siempre, para el amasado de consistencia normal, más de 40 por 100 de agua, y en algún caso hasta 60 por 100; el fraguado, al aire o debajo del agua, se efectúa en uno o más días, rara vez en menos de 24 horas.

Según las *Normas oficiales italianas*, las cales hidráulicas, para ser aceptadas, deben cumplir las siguientes condiciones: su peso específico no ha de ser inferior a 2,7; no han de dejar más de 7 por 100 de residuo sobre tamiz de 900 mallas por centímetro cuadrado ni más de 25 por 100 sobre el de 4900 mallas; el fraguado de la pasta normal no ha de empezar antes de 6 horas ni terminar después de 48 horas. La resistencia de las probetas de argamasa normal, al cabo de 28 días, no debe ser inferior, a la tracción, a 5 Kg por centímetro cuadrado para las cales hidráulicas ordinarias y a 8 Kg para las eminentemente hidráulicas; y a la compresión, a 25 Kg por centímetro cuadrado para las primeras y a 50 Kg para las segundas.

Los *Cementos naturales* tienen un peso específico que varía generalmente entre 2,8 y 3, y una densidad aparente que suele estar comprendida entre 0,7 y 1 para los rápidos, y puede llegar a 1,2 en los lentos; su composición química es tal que el índice de hidraulicidad va de ordinario de 0,50 a 0,80 y aun alcanza alguna vez mayor valor, y es mayor en los cementos rápidos que en los lentos (en los rápidos el módulo hidráulico de Michaelis está generalmente comprendido entre 1,2 y 1,6). La pérdida por calcinación es casi siempre menor que la de las cales hidráulicas, y lo mismo sucede con la alcalinidad. Requieren generalmente 30 a 45 por 100 de agua para el empaste, y el fraguado se verifica en menos de media hora en los cementos rápidos, y en más de media hora, y hasta en algunas horas, en los lentos. Fórmase ordinariamente un grado intermedio con los cementos semilentos, pero el paso de los cementos rápidos a los lentos es demasiado gradual para poder precisar los límites de esta categoría intermedia.

En particular para los *Cementos rápidos*, las *Normas oficiales italianas* prescriben que tengan un peso específico superior a 2,8, que no dejen más de 20 por 100 de residuo en el tamiz de 900 mallas; que el fraguado de la pasta normal comience y se complete entre 1 y 30 minutos; que las probetas de pasta normal presenten a los 7 días una resistencia no inferior a 16 Kg por centímetro cuadrado a la tracción y de 160 Kg a la compresión.

Los *Cementos Portland* verdaderos tienen un peso específico que varía entre 3,05 y 3,25, y una densidad aparente comprendida entre 1,1 y 1,3, o bien, una vez comprimidos con 1000 sacudidas, que oscila alrededor de 1,8. La composición química de los Portland es bastante constante; la pérdida por calcinación no llega nunca a 5 por 100 y ordinariamente no excede de 3; la alcalinidad es bastante menor que en las cales, no requi-

riendo para la solución de 0,5 gr de substancia más que 4·6 cm^3 de ácido decinormal. Sus componentes esenciales varían generalmente entre los siguientes límites:

Silice	19-26 %
Alúmina	4-10 »
Oxido férrico	2-4 »
Cal	57-67 »

El índice de hidraulicidad está comprendido de ordinario entre 0,42 y 0,50, pero puede llegar a veces a 0,60; el módulo hidráulico de Michaelis está comprendido entre 1,7 y 2,2, y por término medio es bastante próximo a 2. Según Le Chatelier, la cantidad de cal debe ser tal que se tenga, expresando la cantidad de los diversos componentes en equivalentes químicos:

$$\frac{Ca\,O \cdot Mg\,O}{Si\,O_2 + Al_2\,O_3} < 3; \qquad \frac{Ca\,O \cdot Mg\,O}{Si\,O_2 - (Al_2\,O_3 \cdot Fe_2\,O_3)} > 3.$$

En cuanto a los componentes accesorios, los buenos Portland no deben contener más de 3 por 100 de óxido de magnesio, ni más de 1,2 por 100 de anhídrido sulfúrico, y no han de contener sulfuros en cantidad sensible. Los cementos Portland requieren de 27 a 30 por 100 de agua de empaste, y fraguan ordinariamente en algunas horas.

Las *Normas oficiales italianas* prescriben que los cementos Portland tengan un peso específico no inferior a 3,05; que no dejen más de 2 por 100 de residuo en el tamiz de 900 mallas, y no más de 20 por 100 en el de 4900 mallas; que el fraguado de la pasta normal no comience antes de una hora ni termine antes de 5 horas o después de 12 horas; que la resistencia de las probetas de argamasa normal, a los 28 días, no sea inferior a 20 Kg por centímetro cuadrado a la tracción y a 220 Kg por centímetro cuadrado a la compresión.

[Según el *Pliego de condiciones* espanol (pág. 210), el cemento artificial no contendrá más de 10 por 100 de alúmina, 2 por 100 de SO_3 y 3 por 100 de MgO, no debiendo exceder la suma de SO_3 y MgO de 4,5 por 100; el índice de hidraulicidad ha de estar comprendido entre 0,42 y 0,50; la materia insoluble en HCl no ha de exceder de 1,5 por 100; el agua no ha de exceder de 2 por 100; ni de 4 por 100 la pérdida por calcinación al rojo obscuro.

No excederán de 3 por 100 ni de 16 por 100 los residuos sobre tamices de 900 y 4900 mallas.

El litro de cemento sin comprimir no pesará menos de 1050 gr; ni menos de 1000 gr el litro de polvo sin comprimir obtenido bajo el tamiz de 4900 mallas.

El peso específico del cemento calcinado a 100° C no será inferior a 3,05.

El fraguado de la pasta normal de cemento conservada al aire no principiará antes de 2 horas ni finalizará después de 8 horas, y durante el fraguado no deberá ocurrir elevación sensible de temperatura.

La pasta de cemento Portland ha de ser de volumen invariable.

La pasta normal de cemento conservada un día al aire y 27 días sumergida en agua potable, ofrecerá a la tracción una resistencia por cm^2 no inferior a 32 Kg a los 7 días y 38 a los 28 días.

El mortero normal plástico conservado un día al aire y 27 días en agua potable ofrecerá a la tracción una resistencia por cm^2 no menor de 16 Kg a los 7 días y 20 a los 28 días.

La resistencia mínima por compresión de las probetas de mortero normal plástico de forma cúbica, conservadas un día al aire y 6 en agua dulce será de 150 Kg, y conservadas 1 día al aire húmedo y 27 en agua dulce será de 180 Kg.]

Los *Cementos de escorias* tienen una densidad aparente ordinariamente inferior a 1, y un peso específico de 2,6 a 2,8; los *Cementos de grappiers* tienen una densidad aparente de 0,8 a 1,1 y un peso específico de 2,8 a 3; los *Cementos mixtos* se aproximan a una u otra categoría según su composición. Todos estos cementos requieren de 30 a 40 por 100 de agua de empaste y fraguan en muchas horas, pero casi siempre en menos de 24. En cuanto a su composición química, los cementos de escorias contienen sulfuro de calcio en cantidad notable, que puede llegar y pasar de 3 ó 4 por 100; además son en general más ricos de alúmina y más pobres de cal que los Portland. En cambio los cementos de grappiers son pobres de alúmina y ricos de sílice, de la que contienen más de 22 por 100 y a veces hasta 30 por 100; la pérdida por calcinación es ordinariamente inferior a la de las cales hidráulicas, y suele ser de 5 por 100 aproximadamente. Otra característica de los cementos de grappiers y de escorias es la finura de pulverización: casi no dejan residuo en el tamiz de 900 mallas y lo dejan de ordinario menor de 10 por 100 en el tamiz de 4900 mallas.

Hay que mencionar aquí los llamados *Cementos a la arena*, especialmente usados en América para construcción de pavimentos, diques, acueductos y canales, y que recientemente se han introducido también en Europa. Están constituídos por mezclas íntimas de Portland y de rocas silíceas (arenas, areniscas, granito u otras) molidas juntas, y por esto son ricos en sílice y silicatos inatacables (42 por 100 y más).

En las tablas V, VI y VII se dan algunos ejemplos de composición y propiedadas de cales hidráulicas y cementos.

YESO

El yeso común resulta de la cocción, a temperatura moderada, del sulfato de calcio hidratado, y está esencialmente compuesto por sulfato de calcio, combinado todavía con una parte (aproximadamente $^1/_4$) del agua de cristalización. Las principales impurezas que puede contener son la arcilla, el óxido de hierro, el carbonato de calcio, la arena, y a veces también piritas y materias bituminosas. Menos usado es el yeso para enyesar, o de fraguado lento, que ha sido cocido a temperatura muy elevada y ha perdido casi toda el agua; éste puede contener también hidrato de calcio (en vez de carbonato) y sulfuro de calcio (como producto de la reducción del sulfato).

El examen completo del yeso comprende el análisis químico y diversas pruebas físicas y mecánicas; pero en la mayor parte de los casos prácticos se reduce a la determinación del agua y al ensayo del fraguado.

1. Análisis químico.—El agua se determina calentando una cantidad pesada de la muestra a 160°-180° hasta peso constante.

Las impurezas en general, se pueden determinar conjuntamente, agotando un peso dado de substancia con agua caliente, hasta haber

TABLA V. **Ejemplos de análisis de cales hidráulicas**

CLASES	Agua de empaste	Tiempo de fraguado	Pérdida por calcinación	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Indice de hidraulicidad (comprendido en la alúmina el Fe_2O_3 si no fué determinado aparte)	Autor
Francesas-Le Teil (cuatro muestras).	—	—	8,60 14,73	21-23,45	0,76 3,19	0,66-0,83	59,80-64,85	0,30-1,44	0,42-0,63	0,38-0,41	Candlot
Id.-Beffes (2 muestras) .	—	—	14,90-16	16,20-16,30	4,11-5,41	2,09	58,90-60,36	0,54 1,15	0,77-0,90	0,33-0,37	»
Id.-Tournai (4 muestras) .	—	—	8,75-13,40	19,30-22,20	3,30-4,44	1,16-2,00	58,50 63,32	0,60 1,51	0,45-0,72	0,37-0,43	»
Id. » (1 muestra) .	—	—	24,00	10,20	4,32	1,88	58,12	1,11	0,34	0,25	»
Id. » (1 muestra) .	—	—	8,10	25,80	5,65	1,57	57,50	0,68	0,90	0,55	»
Id.-Sauveterre.	—	—	15,80	15,10	5,00	1,80	57,00	3,90	1,40	0,35	»
Id.-Seilley	—	—	12,10	18,90	6,23	1,87	58,75	1,29	0,54	0,42	»
Id.-Saint-Bernard . . .	—	—	13,88	17,80	5,51	1,39	60,10	0,50	0,65	0,39	»
Id.-Ancy-Le-Franc . . .	—	—	10,80	20,50	4,70	1,30	61,00	1,00	0,50	0,41	»
Id.-Xeuilley.	—	—	18,03	15,40	7,72	2,78	54,30	1,18	0,93	0,43	»
Id.-Vitry.	—	—	12,60	14,70	6,10	2,30	62,65	0,73	0,53	0,33	»
Id.-Virieu (ligera) . . .	—	—	10,55	22,40	5,75	2,70	56,10	1,50	1,00	0,50	»
Id. » (pesada) . . .	—	—	9,50	26,65	6,50	2,85	51,80	1,40	1,30	0,63	»
Id.-Argenteuil.	—	—	14,90	17,85	5,20	2,40	56,80	1,35	1,30	0,41	Durand Claye
Id.-Les Moulineaux. . .	—	—	10,90	19,45	5,00	3,15	57,80	0,55	0,75	0,42	»
Id.-Marans	—	—	18,20	13,70	5,90	2,70	58,10	1,40	—	0,34	»
Italianas-Casale. . . .	83	8 días	14,86	16,37	6,36		60,48	0,32	—	0,37	Rossi y Coen
Id.-Vittorio.	50	18 días	11,90	22,74	5,11		55,20	2,71	1,37	0,50	»
Id.-Palazzolo (Bérgamo).	41	18 horas	7,80	24,60	4,57		60,56	1,72	—	0,48	»
Id.-Valle Seriana (Bérgamo	46	30 horas	9,68	25,00	6,23		57,30	1,31	—	0,55	»
Id.-Palazzolo (emin. hidráulica)	43	24 horas	8,37	25,50	4,48		59,07	2,05	—	0,51	»
Id.-Bellagio (Como). . .	45	7 días	24,46	15,48	4,12		53,42	2,08	—	0,37	»
Id.-Vassena (Como). . .	50	36 horas	20,84	13,94	6,28		51,22	6,79	—	0,39	»
Id.-Scandiano	60	12 días	15,21	18,00	5,68		59,66	1,34	—	0,40	»

TABLA VI. **Ejemplos de análisis de cementos rápidos**

CLASE	Agua de empaste	Tiempo de fraguado	Pérdida por calcinación	Si O_2	$Al_2 O_3$	$Fe_2 O_3$	Ca O	Mg O	S O_3	Índice de hidraulicidad (comprendiendo en $Al_2 O_3$ el Fe O_3 si no fué determinado aparte)	Autor
Franceses-L'Albarine .	—	—	8,95	25,45	9,25	3,85	47,85	1,45	0,70	0,72	Durand Claye
Id.-Argenteuil	—	—	5,30	29,55	8,35	4,10	47,50	3,85	1,35	0,80	»
Id.-Yonne (2 muestras) .	—	—	8,35-9,60	20-23,40	8,40-12,90	3,30-5,70	47,70-52,05	0,95-1,05	2,80-3,30	0,55-0,76	»
Id.-Vassy (4 muestras) .	40-49	3 14 min.	5,25 7,50	22,40 24 80	7-9,60	4,76 5,64	44,12-52,69	1,15-2,08	3,25 4,03	0,60-0,76	Candlot
Id.-Isère (3 muestras) .	30-33	5 6 min.	2,75 6 20	21,70-23,60	7,99-10,03	3,71-4,31	52,68-57,40	1,50-3,52	2,10-3,56	0,55 0,57	»
Id.-Pouilly	37,5	7 minutos	6,40	26,80	10,39	4,61	46,10	1,72	1,74	0,80	»
Rusos-Riga	—	—	18,17	16,04	6,24	2,15	35,45	21,23	0,72	0,69	Belelubsky
Id-Tchourowo	—	—	14,49	19,47	7,27	1,48	36,04	20,08	1,17	0,78	»
Americanos-Rosendale.	—	50 min.	6,60	27,50	7,16	4,64	33,02	19,50	1,34	1,18	Candlot
Id-Lehigh.	—	18 min.	8,90	24,10	9,12	3,18	48,24	2,42	1,64	0,75	»
Austriacos-Kufstein(Tirol)	43	menos de 15 min.	4,20	27,08	7,90	1,49	51,92	3,94	2,38	0,67	Arlorio
Italianos-Casale . . .	36	5 minutos	2,13	24,97	10,72		58,77	1,39	1,80	0,61	Rossi y Coen
Id.-íd.	34	15 min.	3,13	24,63	10,72		59,45	1,20	—	0,59	»
Id.-íd.	42	8 minutos	4,79	23,97	10,62		57,80	1,02	—	0,59	»
Id.-Civitavecchia . . .	32	45 min.	2,45	25,94	13,70		56,00	0,66	—	0,71	»
Id.-Palazzolo	44	26 min.	6,10	27,25	14,14		46,50	3,67	2,42	0,89	»
Id.-Bérgamo (2 muestras)	38-41	12-17 min.	3,90-4,48	26,12-27,90	12,94-18,97		43,57-50,63	2,14-2,61	2,33-2,47	0,77-1,08	»
Id.-Vittorio	38	11 min.	1,89	24,19	19,31		42,48	8,68	2,42	1,02	»
Id.-Bellagio	44	16 min.	10,03	27,60	12,15		43,78	3,83	1,61	0,91	»
Id.-Menaggio	46	20 min.	11,54	25,51	11,57		43,68	4,07	2,22	0,85	»
Id.-Vassena	46	18 min.	10,63	28,69	12,18		39,76	6,00	1,24	1,03	»

TABLA VII. **Ejemplos de análisis de cementos lentos**

CLASE	Peso específico	Agua de empaste	Tiempo de fraguado	Pérdida por calcinación	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Índice de hidraulicidad (comprendido en el Al_2O_3 el Fe_2O_3 si no fué determinado aparte)	Autor
Portland												
Franceses (12 muestras). . . .	3,067-3,173	—	—	0,40-3,40	21,70-25,40	5,20-8,33	2,10-3,87	57,42-67,31	0,58-2,20	0,26-2,23	0,43-0,55	Candlot
Ingleses (13 muestras)	3,125	—	—	1,45-4,35	20,30-24,05	6,30-9,73	2,67-4,30	59,08-62,72	0,33-1,07	0,68-1,78	0,44-0,55	»
Alemanes (14 muestras). . . .	3,060-3,105	—	—	0,25-3,35	20,80-24,85	5,25-10,60	2,40-5,30	58,12-67,18	0,90-2,30	0,87-1,73	0,43-0,52	»
Belgas (6 muestras)	3,053-3,123	—	—	1,20-2,95	23,80-26,10	5,33-8,51	2,51-3,47	60,03-64,12	0,70-0,88	0,74-1,54	0,46-0,55	»
Americanos (8 muestras) . . .	—	—	—	0,45-1,86	20,04-23,36	4,86-9,74	1,90-4,76	59,95-63,34	0,75-4,96	0,52-2,00	0,43-0,49	»
Rusos (31 muestras)	—	—	—	0,34-4,85	19,20-26,63	3,20-8,07	1,82-4,52	61,00-64,85	0-2,67	0,16-2,26	0,43-0,48	Belelubsky
Italianos-Casale extra	—	28	7 ½ horas	1,78	22,50	8,82		64,43	1,25	—	0,49	Rossi y Coen
Id.-id. 1.ª clase	—	28	8 horas	1,80	22,73	8,64		64,04	1,40	—	0,49	»
Id.-id. 2.ª clase	—	28	7 horas	1,45	23,47	8,59		63,60	1,48	—	0,50	»
Id.-Civitavecchia	—	29	5 horas	4,72	21,06	11,57		61,67	0,81	—	0,53	»
Id.-id. 1.ª clase	—	27	12 horas	1,32	23,85	11,34		61,44	1,60	—	0,57	»
Id.-id. 2.ª clase	—	28	8 horas	3,95	25,36	11,37		56,03	1,45	1,49	0,65	»
Id.-Bérgamo	—	27	7 ½ horas	1,71	21,50	9,61		64,38	1,31	—	0,48	»
Id.-Palazzolo	—	27	7 ½ horas	4,63	21,45	9,15		63,12	1,48	—	0,48	»
Id.-Vittorio.	—	29	7 horas	1,24	25,95	10,36		58,81	2,51	—	0,62	»
Id.-Scandiano.	—	31	8 ½ horas	3,84	22,79	9,72		61,82	1,77	—	0,53	»
Otros varios												
Natural semilento (Isère) . . .	3,012	—	3 h. 10 m.	5,10	22,20	8,32	3,98	54,40	2,01	3,60	0,56	Candlot
Id. lento (Isère)	3,007	—	6 horas	5,10	21,80	8,32	4,08	54,10	3,06	3,70	0,55	»
Mixtos semilentos (Isère) (3 ms.)	2,907-2,996	—	40-80 min.	3-5,75	20,90-25,90	8,55-9,07	2,93-3,31	55-55,40	0,80-2,60	1,50-3,99	0,53-0,63	»
Id. lentos (Isère) (3 muestras). .	2,923-2,985	—	6 h. 50 m. 7 h. 50 m.	3,75-7,20	21,30-22,80	7,70-10,02	3,20-3,65	53,40-55,83	0,78-2,28	1,40-3,08	0,52-0,59	»
Cem. grappiers, franc. (6 mtras.)	2,923-2,940	—	10-15 horas	5-14,20	22,15-27,50	1,89-8,09	1,01-3,31	52,50-62,70	0,40-1,98	0,55-1,10	0,45-0,64	»
Id. id. (5 muestras)	2,814-2,935	35-37	15-24 horas	4,65-6,76	25,70-26,71	3,07-4,19		61,10-63,50	1,36-1,86	—	0,46-0,49	Lab. chim. Gabelle
Id. italianos Palazzolo	—	35	8 horas	8,27	24,67	4,76		58,38	1,69	0,54	0,50	Rossi y Coen
Id. id. id.	—	35	9 horas	5,79	26,82	5,54		59,18	2,25	—	0,55	»
Id. id. Vittorio	—	34	10 horas	4,35	25,75	4,26		63,58	1,52	—	0,47	»
Cem. de escorias, franc. (8 mtas.)	2,717-2,761	—	2-20 horas	2,60-7,50	24,30-29,70	11,36-19,18	0,77-2,83	36,60-50,40	1,20-6,76	0,72-3,80	0,76-1,20	Candlot
Id. italianos-Vittorio	—	44	12 horas	9,22	21,45	12,48		50,53	1,89	0,77	0,67	Rossi y Coen

disuelto todo el sulfato de calcio, y pesando el residuo después de desecarlo.

Cuando conviene el análisis completo, se pesan exactamente 1-2 gr de substancia, se disuelve a la ebullición en ácido clorhídrico concentrado, se diluye con agua hirviente y se calienta por algunos minutos, se filtra y se pesa después de calcinado el residuo insoluble. En una parte alícuota del filtrado se determina el ácido sulfúrico por precipitación con cloruro de bario; en otra se precipitan sucesivamente la alúmina y el óxido de hierro, la cal y la magnesia, como se ha indicado para las calizas. Si conviene, se puede también determinar el ácido carbónico.

2. Ensayos técnicos.—Consisten especialmente en las determinaciones del peso específico, de la densidad aparente, de la finura de pulverización, del agua necesaria para el empaste, del tiempo de fraguado y de la resistencia; y se llevan a cabo por métodos análogos a los expuestos para los cementos.

El yeso común que se ha sometido a una cocción apropiada, contiene aproximadamente 5-7,5 (por término medio 6,5) por 100, de agua, y tiene el peso específico de 2,5 a 2,7 (de ordinario aproximadamente 2,68); mientras que el yeso de fraguado lento es casi completamente anhidro y tiene un peso específico de 2,7-2,95 (de ordinario 2,93). La cantidad de sulfato de calcio suele oscilar entre 80 y 95 por 100; en cuanto a las impurezas, si no existen en gran cantidad, no ejercen influencia nociva sobre el endurecimiento. El yeso común fragua en pocos minutos, y el lento emplea algunas horas.

CAPÍTULO V

METALES Y ALEACIONES

Describense en este capítulo los métodos de análisis de los metales más comunes y de las aleaciones metálicas mas importantes.

Comiénzase por tratar de los productos siderúrgicos, describiendo las determinaciones principales que se suelen practicar sobre las fundiciones y sobre el hierro maleable, y se pasa luego a los métodos de análisis de los productos siderúrgicos especiales (aceros especiales, aleaciones ferrometálicas). En seguida, después de haber expuesto un resumen de análisis electrolítico, se examinan los metales más comunes, a saber: cobre, zinc, plomo, antimonio, estaño, níquel, aluminio, plata, oro y sus principales aleaciones, señalando al fin las normas que deben seguirse para la identificación de algunos revestimientos metálicos que frecuentemente se encuentran aplicados a la superficie de diversos objetos de metal o de aleación, para embellecerlos o protegerlos (dorado, plateado, niquelado, etc., oxidado).

HIERRO

Los productos de la metalurgia del hierro contienen en general, además del hierro, cantidades más o menos grandes de otros elementos (carbono, silicio, manganeso, fósforo, azufre, arsénico, etc.) que influyen profundamente en sus propiedades. De estos elementos, el que presenta mayor interés es el *carbono*, porque aun no siendo siempre posible hacer distinciones netas y precisas, se suelen distinguir y clasificar los productos siderúrgicos precisamente a base del contenido de carbono y del estado en que éste se encuentra, es decir, si combinado o no.

Atendiendo al tanto por ciento de carbono, distínguense en efecto dos grandes categorías: la *fundición* y el *hierro maleable*.

La fundición, según el *estado* en que contiene el carbono, se divide en *fundición gris* y *fundición blanca*. En la primera el carbono se encuentra en su mayor parte en estado libre, es decir, como *carbono grafítico*, y en la segunda en estado de *combinación*.

Entre estas dos grandes categorías hay una tercera, de escasa importancia: la *fundición jaspeada* o *mosqueada*, que es una fundición blanca que contiene nódulos de fundición gris.

El *hierro maleable*, atendiendo a su *contenido en carbono*, se subdivide en *hierro dulce* y *acero*. Conviene, no obstante, advertir que en la práctica la distinción entre hierro y acero, además de basarse en el contenido en carbono, se basa también en otras diversas propiedades, como la posibilidad de tomar temple, el grado de resistencia a la rotura, la estructura microscópica, etc., no siendo siempre posible una distinción neta, ya porque se pasa por grados, a veces insensibles, de una a otra especie, ya también porque la presencia de pequeñas cantidades de substancias extrañas (como el tungsteno, el cromo, el silicio, etc.) puede ejercer una función análoga a la del carbono.

Gran interés para la técnica presentan además el *arsénico*, el *fósforo*, el *azufre*, etc., elementos casi siempre presentes en cantidades más o menos grandes en los productos siderúrgicos, y que por lo tanto han de determinarse, así en los productos brutos, para saber con qué procedimientos convendrá afinarlos, como en los productos refinados, para comprobar si son más o menos apropiados a los fines a que se destinan.

De lo expuesto hasta aquí resulta que para proceder a un estudio analítico completo de los productos de la siderurgia, a un pulcro análisis químico deben asociarse el examen microscópico y las pruebas mecánicas (resistencia a la tracción, al choque, al aplastamiento, pruebas de elasticidad, de torsión, etc.) (1).

El análisis químico de los productos siderúrgicos comprende especialmente las determinaciones del *carbono* (total, grafítico y combinado), del *silicio*, del *manganeso*, del *fósforo*, del *azufre* y del *arsénico*, que se llevan a cabo por los métodos descritos más adelante. Rara vez se exigen otras determinaciones, como las del cobre, estaño, antimonio, oxígeno.

En todo caso es de gran importancia, para un análisis preciso, la toma de la muestra.

Toma de la muestra.—Para conseguir una muestra que represente la composición media del producto que se ha de examinar,

---

(1) Para el análisis micrográfico véase H. Hiorns: *Métallographie* (París, 1903); P. Goerens: *Introduction a la Métallographie microscopique* (París, 1911); F. Robin: *Traité de Métallographie* (París, 1912); W. Guertler: *Metallographie* (Berlín, 1912).

hay que taladrar toda la masa del metal con una pequeña punta de broca bien desengrasada, procediendo con la mayor limpieza, y recibiendo las virutas en una hoja de lata o bien atrayéndolas con un imán. Es necesario taladrar a ser posible toda la masa, porque algunos productos, y especialmente los aceros, puedan presentar una composición sensiblemente diferente en el interior y en la superficie.

Si se trata de grandes lingotes, hay que tomar la muestra en la base, en la parte media, y en el extremo superior, en la porción superficial y en la interna, y si no interesa proceder a investigaciones separadas para los distintos puntos de la masa, se formará con las diversas muestras una muestra única y homogénea.

La toma de la muestra en los pequeños objetos de hierro, de fundición o de acero no templado, se puede hacer mediante una buena lima de acero, bien desengrasada con éter o benzol, atacando el objeto en diversos puntos. Los aceros templados han de recocerse antes en un crisol de porcelana no barnizado interiormente, colocado en otro crisol de tierra refractaria.

Para productos muy duros y no atacables por las limas ordinarias, se puede recurrir a brocas de aceros especiales durísimos. A falta de éstas se puede desmenuzar alguna parte del objeto con un pesado martillo sobre el yunque, y los pequeños fragmentos pueden ser pulverizados en un mortero de Abich, tamizando las porciones más finas y repulverizando las partículas que queden sobre el tamiz.

BIBLIOTECA PUBLICA BURGOS

1. Determinación del carbono

El carbono puede hallarse en los productos siderúrgicos en cuatro formas:

a) *Carbono grafítico*. Constituído por laminillas de grafito diseminadas en la masa del metal, insolubles en los ácidos.

b) *Carbono grafítico de recocido*. Constituído por grafito amorfo, también insoluble en los ácidos.

c) *Carbono combinado en forma de carburo de hierro, o carbono de carburo*. Soluble en caliente en el ácido nítrico, comunicándole color moreno.

d) *Carbono de temple*. Especialmente contenido en los aceros y en las fundiciones blancas, y que queda en libertad, al atacarlos en caliente con el ácido nítrico, en forma de productos gaseosos.

A continuación se describen los métodos que permiten determinar el carbono total (a + b + c + d), el carbono grafítico (a + b), y el carbono combinado (c + d).

1. **Determinación del carbono total.**—Para la determinación del carbono total se han propuesto numerosísimos métodos, basados casi

todos en la combustión directa o indirecta del carbono. Se describirán aquí solamente el método de Corleis y el método por combustión directa en corriente de oxígeno, que son los más generalmente usados, y el método al cloruro de cobre, que tiene la ventaja de no requerir aparatos especiales y que por lo tanto puede emplearse en cualquier laboratorio.

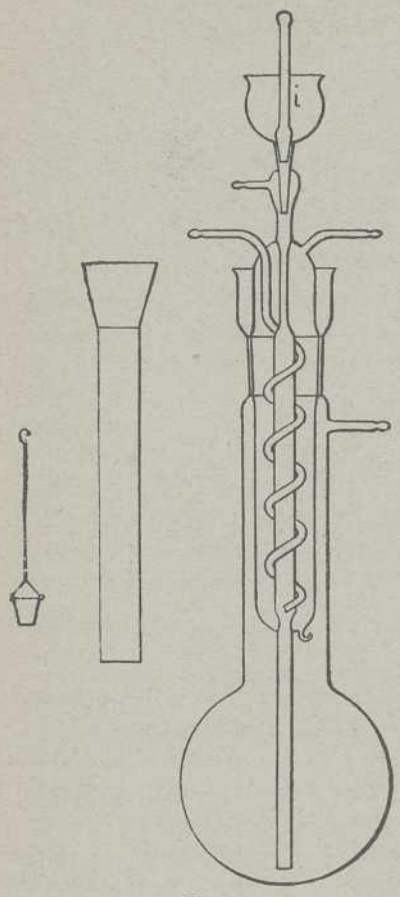


Fig. 9.

a) Método de Corleis. — El método de Corleis consiste en hacer reaccionar la muestra con una mezcla de ácido crómico y de ácido sulfúrico, con objeto de oxidar todo el carbono, es decir, de transformarlo en anhídrido carbónico, que se fija y se pesa.

Reactivos: 1.° *Una solución concentrada de ácido crómico.*— Disuélvense, calentando, 720 gr de ácido crómico, que no es preciso sea químicamente puro, pero sí ha de estar exento de materias orgánicas (ácido crómico depurado del comercio), en 700 gr de agua.

2.° *Una solución de sulfato de cobre.*—Disuélvense 400 gr de sulfato de cobre cristalizado en agua caliente y se diluye hasta 2 litros.

Aparatos: Los aparatos necesarios, que están representados en la figura 10, página 225, son los siguientes:

1.° Una columna *A*, para la depuración del aire, que contiene lejía de hidrato potásico en la parte inferior y cal sodada o hidrato potásico en fragmentos en el tubo superior.

2.° El matraz de Corleis (1), más o menos modificado, constituído por un matraz de 700 a 900 cm³ de capacidad (representado en detalle en la figura 9) cerrado al esmeril por un pequeño refrigerante

(1) **Para impedir la rotura del matraz durante el caldeo, conviene revestir el fondo con amianto. Prepárase un disco de cartón de amianto de ½ mm aproximadamente de espesor y se practican en él numerosos cortes radiales casi hasta el centro, se humedece y se adhiere al fondo del matraz. Una vez desecado en la estufa, se mantiene perfectamente adherido al recipiente.**

que desciende verticalmente a lo largo del cuello, con la boca ensanchada formando una pequeña cavidad en que se pone ácido sulfúrico para asegurar el perfecto ajuste del cierre esmerilado, y provisto de dos tubos que permiten hacer atravesar el matraz por una corriente de aire.

3.° Un frasco de desecación con ácido sulfúrico *C*, llenado de manera que el ácido sulfúrico llegue a unos 3 mm bajo el orificio del tubo abductor del gas.

4.° Un pequeño tubo de combustión, de vidrio infusible o de porcelana barnizada *D*, lleno de óxido de cobre y calentado por dos o tres llamas Bunsen en abanico, que tiene por objeto transformar en anhídrido carbónico las pequeñas cantidades de óxido de carbono o de hidrocarburos que se pueden formar en la reacción.

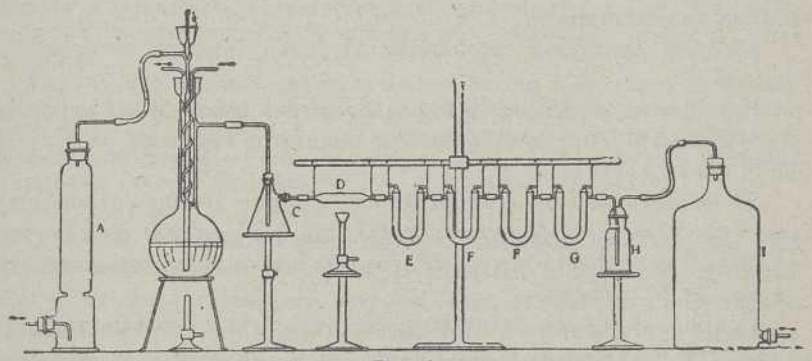


Fig. 10.

5.° Un tubo en U (*E*), con tapones esmerilados, lleno de anhídrido fosfórico, que sirve para retener la humedad del gas (1).

6.° Dos tubos en U (*F*, *F'*), con tapones esmerilados, destinados a la absorción del anhídrido carbónico, con la rama izquierda y la mitad de la derecha llenas de cal sodada granular (granos de 1-1,5 mm de diámetro), cubierta por blandos taponcillos de lana de vidrio, y la otra mitad de la rama derecha con anhídrido fosfórico, también cubierto por un copo de lana de vidrio. Uno solo de los tubos de absorción es suficiente en general para fijar todo el anhídrido carbónico que se desprende en la reacción, y aun puede servir para varias determinaciones; el segundo tubo sirve sólo para comprobación (2).

---

(1) En vez del anhídrido fosfórico se puede emplear también cloruro de calcio, previamente tratado con anhídrido carbónico para saturar su alcalinidad, debida a la presencia de óxido de calcio

(2) Estos dos tubos en U pueden ser substituídos por un aparato de bolas de Geissler, llenas de lejía de hidrato potásico al 30 por 100.

7.° Un tubo en U (*G*), con anhídrido fosfórico, y un frasco lavador (*H*), con solución concentrada de hidrato potásico, que sirven para evitar que los tubos absorban humedad y anhídrido carbónico atmosféricos.

8.° Un aspirador *I* para regular la corriente gaseosa.

Manera de operar. Dispuesto cuidadosamente el aparato como está representado en la figura 10, y asegurado el perfecto ajuste de las uniones, se introducen en el matraz, levantando el tapón de vidrio del embudito *i*, 35 cm^3 de solución de ácido crómico; 150 cm^3 de solución de sulfato de cobre y 200 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado (D = 1,84); y para destruir las substancias orgánicas a veces presentes, se hierve la mezcla durante ½ hora, aspirando en el aparato una débil corriente de aire y calentando también el tubo de vidrio o de porcelana.

En esta operación preliminar es inútil insertar la serie de tubos en U.

Entretanto, se procede a la pesada de los tubos de cal sodada y de la muestra, que en todo caso se tomará en forma de polvo o de finas limaduras (1).

Si se trata de fundición bruta con 3-4 por 100 de carbono, se toma 1 gr; si se trata de acero con más de 0,3 por 100 de carbono se toman 3 gr; y hasta 5 gr si se trata de hierro dulce con menos de 0,3 por 100 de carbono.

Cuando el líquido del matraz se ha enfriado completamente, se insertan los tubos de absorción, se vierte un poco de ácido sulfúrico en el cierre esmerilado del embudito *i*, se separa el refrigerante y se introduce en el matraz el metal pesado, reponiendo rápidamente el refrigerante y vertiendo otro poco de ácido sulfúrico en la cavidad anular, para asegurar el perfecto ajuste del cierre.

Encendidas las llamas debajo del tubo de combustión, se hace pasar a través del aparato una moderada corriente de aire (2-3 burbujas por segundo) y se comienza a calentar con precaución el matraz, de modo que el líquido entre en ebullición a los 10-15 minutos. La ebullición se debe mantener unas 3 horas, cuidando siempre de que la corriente gaseosa sea regular, y bajando o quitando momentáneamente la llama si se ve que en el matraz aumenta la presión en cuya virtud el líquido tiende a ascender a lo largo del tubo que sirve para la introducción de los ácidos.

Hacia el fin se acelera un poco la corriente de aire, para expul-

---

(1) La muestra puede pesarse en un tubito de vidrio con pie, y verterse en el matraz por medio de un embudo (fig. 9 *b*) de cuello largo y ancho, o bien en una diminuta calderita de platino que se introduce en el matraz y se mantiene suspendida en el líquido con un hilo de platino colgado del gancho soldado al extremo inferior del refrigerante (fig. 9*a*); o bien dentro de un tubito de vidrio de paredes delgadas que se introduce directamente en el matraz.

sar todo el anhídrido carbónico que se encuentre en el aparato, y finalmente, cerrados los aparatos de absorción, y apagadas las llamas, se procede a la pesada de los tubos.

Multiplicando por 0,27273 el anhídrido carbónico hallado, se obtiene la cantidad de carbono total contenida en la muestra.

Para asegurarse de que el ataque de la muestra ha sido completo, una vez fría se vierte la mezcla de ácido sulfúrico y ácido crómico en un vaso grande, se diluye abundantemente con agua, y al cabo de algún tiempo, aproximando desde el exterior un imán, se observa si el poso recogido en el fondo del vaso contiene todavía partículas metálicas.

El método de Corleis se aplica generalmente al análisis del hierro, de la fundición y del acero; pero no se presta al análisis de productos difícilmente atacables por la mezcla de ácidos sulfúrico y crómico, como por ejemplo el ferrosilicio, el ferrocromo, el ferrotungsteno, etc. Para tales productos hay que recurrir al método por combustión directa (V. mas adelante).

Corleis ha observado que en la determinación del carbono en los aceros, en las condiciones señaladas, sólo el 2 por 100 del carbono total se libera en estado de hidrocarburo. En consecuencia se puede simplificar el aparato, suprimiendo el tubo de combustión y aumentando en 2 por 100 la cantidad de carbono hallada.

b) Por combustión directa en corriente de oxígeno.—El método consiste en encandecer la muestra a la temperatura de 1050°-1150° en corriente de oxígeno. Todo el carbono contenido en aquélla, en estas condiciones, se transforma en anhídrido carbónico que se fija mediante los aparatos de absorción usuales.

Aparatos: 1.° Un gasómetro con oxígeno.

2.° Un frasco de loción con lejía de hidrato sódico y otro con ácido sulfúrico concentrado para depurar el oxígeno, seguidos de un pequeño tubo en **U** con cloruro de calcio.

3.° Un tubo de combustión, de cuarzo o de porcelana barnizada exteriormente (50-60 cm de longitud y 1,5 cm. de diámetro interno) cerrado por tapones de goma protegidos contra el calor mediante una hoja de cartón de amianto, y que contiene hacia el extremo próximo a los aparatos de absorción, una pequeña capa de óxido de cobre para oxidar el óxido de carbono que pudiere formarse.

4.° Un horno eléctrico de resistencia para el caldeo del tubo, con el reóstato y el amperímetro correspondientes (V. fig. 11).

5.° Un elemento termoeléctrico de Le Chatelier, de alambres de platino y de platino-rodio, con el correspondiente galvanómetro pirométrico (fig. 11, *P*, *G*).

6.° Dos tubos en **U** : uno lleno de pómez y ácido crómico y el otro de cloruro de calcio y anhídrido fosfórico.

7.° Los habituales aparatos de absorción del anhídrido carbónico (V. método precedente), seguidos de un frasco de loción con ácido sulfúrico.

Manera de proceder. Dispuesto cuidadosamente el aparato, se hace pasar por él, durante 15 minutos, una moderada corriente de oxígeno, y después, sin interrumpir la corriente gaseosa, se desenlazan los aparatos de absorción, y una vez han adquirido la temperatura del ambiente, se pesan.

Entretanto se enciende el horno y se pesa la muestra en una navecilla de porcelana sin barnizar (de 10-12 cm de longitud y 1,4 cm de anchura). Si se trata de hierro maleable o de fundición común, se toma 1 gr; si de aleaciones ferrometálicas ricas en carbono, como

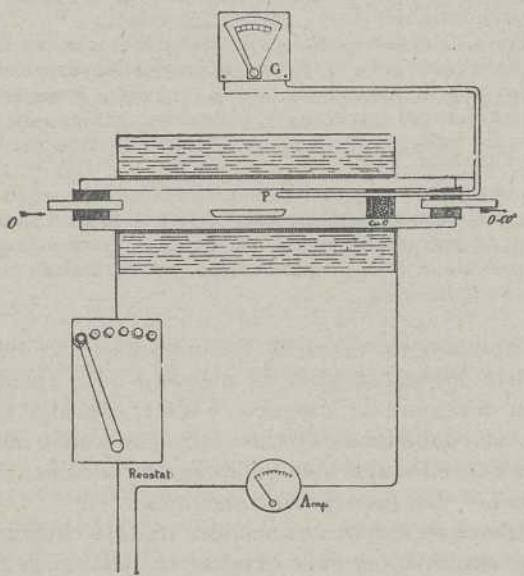


Fig 11.

por ejemplo el ferromanganeso, el ferrocromo. etc., 0,5 gr. En todo caso la muestra no ha de estar pulverizada demasiado finamente, para evitar una oxidación excesivamente violenta.

Cuando en el horno ha subido la temperatura a unos 900°, se interrumpe la corriente de oxígeno, se introduce la navecilla en el tubo, procurando disponerla, mediante un alambre de cobre o una varilla de cuarzo terminada en un gancho, exactamente en medio, se cierra rápidamente el tubo y se insertan los aparatos de absorción.

Enviada de nuevo la corriente de oxígeno, más bien algo intensa, se aumenta la temperatura del horno de manera que suba hasta 1050-1150° en 15-20 minutos, pero evitando exceder de 1150° porque se podría averiar el horno, y también porque la muestra puede comenzar a fundirse, aglomerando un poco de carbono, que puede escapar a la completa oxidación. Se mantiene la temperatura por otros 15 a 20 minutos entre 1050 y 1150°, y finalmente se interrumpe el caldeo.

se aumenta la velocidad de la corriente de oxígeno, y cuando la temperatura ha bajado a 700° se separan los aparatos de absorción para pesarlos a los 15-20 minutos.

Multiplicando por 0,27273 el peso de anhídrido carbónico hallado, se obtiene el carbono contenido en la muestra pesada.

El aparato, una vez separada la navecilla, queda dispuesto para otra determinación.

En la determinación del carbono en algunas aleaciones ferrometálicas, como el ferrosilicio, el ferromanganeso, el ferrocromo, etc., es necesario, para asegurar la oxidación completa del carbono, agregar algunos catalizadores. Según Ledebur, el que da mejores resultados es el óxido de cobalto, que antes del uso debe calcinarse por media hora a unos 1000° en el horno eléctrico. Mézclanse en mortero de ágata 1 gr de óxido de cobalto con 0,5 gr de la muestra si se trata de ferrocromo o ferromanganeso, ó 1-2 gr de óxido de cobalto con 1 gr de la muestra si se trata de ferrosilicio, se introduce la mezcla sin pérdida en la navecilla, y se procede a la combustión manteniendo el horno a 1050° y prolongando el caldeo durante 1 ½ a 2 horas.

Para otras aleaciones ferrometálicas, que funden con demasiada facilidad, como el ferrovanadio y el ferromolibdeno, es recomendable mezclarlas con una pequeña cantidad de arcilla refractaria.

Este método de determinación del carbono total, cuyo uso va generalizándose, une a la exactitud una gran rapidez (para una determinación del carbono en los productos comunes se emplean 30-40 minutos) y tiene la gran ventaja sobre el método de Corleis de poder aplicarse al análisis de cualquier producto de la siderurgia.

c) Método al cloruro de cobre.—El método consiste en atacar el hierro con un reactivo que deje inalterado el carbono, como el cloruro de cobre y potasio, y en determinar por combustión el carbono separado. Este método es bastante menos riguroso que los dos precedentes, pero de más fácil ejecución. De todos modos, puede siempre ser aplicado con ventaja a productos ricos en carbono.

Pésase una cantidad tal de la muestra finamente pulverizada, que sea suficiente para dejar en libertad 0,015 a 0,02 gr de carbono; así, si se trata de un acero con 0,5 por 100 aproximadamente de carbono, se pesarán 3 gr; si se trata de fundición con algo más de 2 por 100 de carbono, se tomará 1 gr; y 0,5 gr si se trata de productos aún más ricos en carbono. Prepárase además una solución acuosa al 30 por 100 de cloruro de cobre y potasio, exenta en lo posible de materias orgánicas, y por cada gramo de metal que haya que atacar se emplean unos 50 cm^3 de este líquido.

Vertida en un matracito cónico, de unos 250 cm^3 de capacidad, la cantidad requerida de solución de cloruro de cobre y potasio, se acidula con un poco de ácido clorhídrico para evitar que en el líquido se disuelvan pequeñas cantidades de substancias carbonosas, y luego se introduce la muestra pesada y se agita.

El hierro entra en seguida en disolución, poniendo en libertad

el cobre, el cual, no obstante, agitando y calentando ligeramente, se disuelve por completo en el exceso de reactivo, quedando un residuo negro que contiene todo el carbono de la muestra que se examina. En general, en media hora queda terminado el ataque.

Cuando ha cesado la reacción se agregan, si es necesario, algunas gotas de ácido clorhídrico para disolver las sales básicas de hierro eventualmente formadas, y se filtra, recogiendo el residuo en un crisol de Gooch con amianto calcinado. Diluyendo algunas gotas del líquido pardo filtrado con agua acidulada con ácido clorhídrico, si todo el carbono ha sido retenido por el filtro, se debe obtener una solución verdosa limpidísima. Lávase el matraz y el residuo, primero con solución diluída de cloruro de cobre y potasio, acidulada con ácido clorhídrico, y después con agua destilada, hasta que el líquido que pase deje de dar la reacción de los cloruros con el nitrato de plata, y se deseca a baja temperatura.

Pásase luego el amianto con todo el carbono, enjugando con un ligero copo de amianto calcinado, a una navecilla de platino, y se procede a la combustión del carbono en tubo abierto y en corriente de oxígeno siguiendo las normas que se prescriben para el análisis elemental; y teniendo cuidado de intercalar entre las bolas de absorción del anhídrido carbónico (bolas de Geissler) y el tubo de combustión, dos tubos en **U**, uno con pómez impregnada de ácido sulfúrico saturado de ácido crómico, a fin de oxidar y retener el anhídrido sulfuroso proveniente de la oxidación del azufre o de los sulfuros, y el otro con sulfato de cobre deshidratado a 200°, para retener no sólo la humedad, sino todo vestigio de ácido clorhídrico.

Multiplicando por 0,27273 el anhídrido carbónico hallado, se obtiene el carbono contenido en la muestra pesada.

En vez de verificar la combustión en tubo abierto y en corriente de oxígeno, se puede también oxidar el residuo carbonoso separado, mediante ácido crómico y ácido sulfúrico, sirviéndose del aparato de Corleis (página 224). Hay que observar que algunos productos, como el ferrosilicio, el ferrocromo, el ferrotungsteno, etc., no son enteramente atacados por la solución de cloruro de cobre y potasio, y por lo tanto el método no es aplicable a tales casos (pág. 227).

2. Determinación del carbono grafítico. (Carbono grafítico y carbono grafítico de recocido). — El carbono grafítico y el carbono grafítico de recocido no son atacados por el ácido nítrico diluído y caliente, mientras que el carbono combinado (carbono de temple y carbono de carburo) se transforma por la acción del ácido en productos volátiles o solubles. En este principio está basado el método de separación de los dos tipos de carbono.

Pésanse en general 1 gr de fundición gris, 2-3 gr de fundición blanca o 5-10 gr de acero y se atacan en un vaso alto y estrecho, tapado con un vidrio de reloj, con ácido nítrico de D = 1,2 (aproxi-

madamente 25 cm^3 por cada gramo de metal) enfriando al principio para evitar una reacción demasiado violenta. Cuando la reacción tiende a disminuir de intensidad, caliéntase en baño de arena hasta completar el ataque, y si la muestra contiene mucha sílice, terminado el ataque, se agregan 0,5-1 cm^3 de ácido fluorhídrico puro, vertiendo la cantidad requerida en un crisolito de platino y dejandolo caer luego en el líquido procurando que no toque las paredes del recipiente de vidrio.

Mantiénese el líquido en suave ebullición por una hora u hora y media, se diluye en agua, se deja sedimentar el residuo insoluble, se filtra recogiendo el residuo sobre filtro de amianto calcinado (crisol de Gooch) y se lava cuidadosamente con agua caliente hasta que desaparece la reacción ácida del líquido que pasa.

Después de desecar a temperatura no muy elevada, se separa el residuo grafítico con todo el amianto y se quema en el aparato de Corleis con mezcla crómicosulfúrica (pág. 224), o bien en tubo abierto y en corriente de oxígeno (pág. 227).

De la cantidad de anhídrido carbónico hallada, se deduce el contenido en carbono grafítico de la muestra pesada.

Según Ledebur se puede también recoger y pesar directamente sobre filtro desecado a 100° y tarado el carbón grafítico liberado en el ataque. Mas para asegurarse de la completa eliminación de las substancias extrañas, la loción debe verificarse de este modo: 2 veces con agua caliente, 2 veces con lejía caliente de hidrato potásico al 5 por 100, 2 veces con agua caliente, dos veces con ácido clorhídrico diluído (1 : 3) y caliente, y 3 veces con agua caliente. Claro está que en este caso se hace indispensable la adición del ácido fluorhídrico para eliminar todo vestigio de sílice.

3. Determinación del carbono combinado. (Carbono de carburo y carbono de temple). — El carbono combinado se calcula en las fundiciones por diferencia entre el carbono total y el carbono grafítico determinados por los métodos precedentemente expuestos.

En el hierro maleable, y especialmente en el acero, que no contienen carbono grafítico, la determinación del carbono combinado, y en tal caso también la del total, se puede llevar a cabo por el método colorimétrico, que es muy rápido.

DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA DEL CARBONO COMBINADO (según Eggertz). — El método colorimétrico de Eggertz está basado en el hecho ya señalado de que atacando el metal con ácido nítrico en caliente, el carbono grafítico permanece inalterado, mientras el carbono combinado se libera en parte como gas (carbono de temple) y en parte se disuelve en el ácido (carbono de carburo), tiñéndolo más o menos intensamente de pardo rojizo, según se halle presente en mayor o menor cantidad.

Procediendo a ensayos paralelos con la muestra que se examina

y con aceros cuyo contenido en carbono sea conocido, ya que en general en los aceros no templados (1) el carbono de carburo y el carbono de temple están entre sí en proporción casi constante, se obtendrán soluciones cuyas intensidades de coloración serán proporcionales no sólo al contenido en carbono de carburo, sino también al de carbono combinado total.

Manera de operar. Pésanse 0,1 gr de acero finamente pulverizado y un peso igual de acero tipo y se introducen en sendos tubos de ensayo de paredes gruesas (altura 123 mm, diámetro 15 mm). En cada tubo se vierten 5 cm³ de ácido nítrico de D = 1,18-1,2, *exento de ácido clorhídrico,* se cubren con un embudito y se sumergen en un baño de agua fría para que la reacción no sea demasiado viva. Al cabo de algún tiempo se quitan los tubos del baño frío, se sumergen en un recipiente de vidrio o de metal que contenga agua caliente, y se calientan durante 1 ó 2 horas a la temperatura de 80°-100° (2), cuidando de que el nivel del líquido en el baño rebase en 1 cm aproximadamente al nivel del líquido contenido en los tubos.



Fig. 12.

A las 1-2 horas de caldeo, completado el ataque, se sacan los tubos del agua caliente, se introducen en un recipiente con agua fría, y una vez fríos se vierten las soluciones en tubos de vidrio blancos, del mismo calibre y del mismo espesor, de 30 cm³ de capacidad y graduados en décimas de centímetro cúbico (tubos de Eggertz, fig. 12), filtrándolos, al abrigo de la luz directa, si es necesario (es decir, si contienen un considerable residuo de sílice), a través de un pequeño filtro de amianto.

Para proceder a la comparación colorimétrica se diluye el volumen de los dos líquidos hasta 8 cm³, para que en el tono de su color no puedan ejercer influencia ni el color del hierro disuelto ni las impurezas presentes, se observa su intensidad de color por transparencia y por reflexión, y se diluye con agua, cuidadosamente y poco a poco, el líquido que aparezca más colorado, hasta que observándolo atentamente y cambiándolo de vez en cuando de lugar, es decir, pasándolo de derecha a izquierda o viceversa, se esté seguro de que ha adquirido la misma intensidad de coloración que el otro.

Para practicar la observación colorimétrica se presta mucho, aunque no sea indispensable, una cajita con las paredes laterales

---

(1) El método no puede aplicarse, por consiguiente, al análisis de los aceros templados.

(2) Mantiénese fácilmente la temperatura entre 80° y 100° poniendo el baño que contiene los tubos encima de un baño maría hirviente.

negras y opacas y la posterior levadiza para las observaciones por transparencia. El carbono combinado de la muestra pesada se obtiene resolviendo la siguiente proporción:

$$V : v = C : x$$

siendo V el volumen de la solución de acero tipo, v el volumen de la solución del acero que se examina, C el contenido en carbono combinado total del acero tipo.

El método *colorimétrico* cuando se ha adquirido un poco de práctica, da resultados suficientemente exactos, es muy rápido y permite practicar múltiples determinaciones a un tiempo. Para obtener buenos resultados convendrá cotejar el acero objeto del examen con un acero a ser posible del mismo tipo, por ejemplo, un acero Martin con otro acero Martin, uno Bessemer con otro Bessemer. El acero tipo, cuyo contenido en carbono se habrá determinado cuidadosamente por combustión, debe tener aproximadamente el mismo contenido en carbono que el acero que se examina, o mejor, algo superior. En general, basta disponer de una serie de aceros tipos de las siguientes riquezas aproximadas en carbono: 0,06 por 100; 0,12 por 100; 0,15 por 100; 0,20 por 100; 0,30 por 100; 0,50 por 100; 0,80 por 100; 1,20 por 100. Si el acero contiene más de 0,8 por 100 de carbono, se pueden simplificar los cálculos diluyendo la solución del acero tipo hasta un volumen tal, que el número que exprese los centímetros cúbicos corresponda al contenido en carbono del acero (la solución de un acero tipo, por ejemplo, con 0,09 por 100 de carbono, se diluirá hasta 9 cm^3). Obtenida con la solución del acero que se examina la misma intensidad de color, el número que exprese su volumen, dividido por diez, indica el tanto por 100 en carbono. Así, si la solución de la muestra en examen se diluyó hasta 8,5 cm^3, el contenido en carbono del acero es de 0,85 por 100.

El método colorimétrico no puede aplicarse a los aceros que contienen metales que pueden modificar sensiblemente la coloración de la solución nítrica, como el cromo, el cobre, el níquel, etc.

2. Determinación del silicio

Disolviendo el hierro, las fundiciones y los aceros en los ácidos minerales, el silicio contenido en ellos se separa, después de la evaporación, en estado de sílice, que puede ser recogida y pesada. En la práctica, para el ataque del metal se usa tanto el ácido clorhídrico como el ácido nítrico (y a veces también la mezcla de ácido sulfúrico con ácido nítrico), atendiendo en cada caso a las operaciones que se deberán efectuar subsiguientemente sobre el líquido de que se haya separado la sílice. Así por ejemplo si interesa practicar solamente la determinación del silicio, o si en el líquido se quieren hacer determinaciones a las cuales no perjudique la presencia del ácido clorhídrico, se recurrirá preferentemente al ataque con ácido clorhídrico, por ser más rápido; en cambio si se quieren llevar a cabo determinaciones para las cuales sea indispensable el ataque con ácido nítrico, como por ejemplo, la del fósforo, se recurrirá a este último ácido.

Describiremos aquí los dos métodos de ataque, porque ambos son comúnmente usados (1).

1. Ataque del metal con ácido clorhídrico.—En una cápsula de porcelana cubierta con un vidrio de reloj se atacan 2-4 gr de muestra (2) con ácido clorhídrico de D = 1,12 (unos 10 cm³ de ácido por cada gramo de metal) calentando al baño maría hasta completa disolución del hierro. Terminado el ataque, se lava el vidrio de reloj, quitándolo, y se evapora el líquido al baño maría hasta sequedad, cuidando de revolver con una espatulita de platino la masa de cloruro férrico que se va separando, y se calienta después durante una hora en estufa a 135°.

Después de frío, se cubre de nuevo la cápsula con el vidrio de reloj, se humedece el residuo con 10 cm³ de ácido clorhídrico de densidad 1,12, se calienta por algún tiempo al baño maría, se diluye con 100-150 cm³ de agua caliente, se revuelve y después de enfriar se filtra y lava con agua fría acidulada con ácido clorhídrico, hasta que el líquido que filtra deja de dar la reacción del hierro. Entonces se deja resbalar del borde del filtro alguna gota de ácido clorhídrico de D = 1,12 y se lava de nuevo con agua destilada fría.

Pásase después el filtro, húmedo todavía, con la punta hacia arriba, a un crisol de platino tarado, se quema con cuidado el filtro, se calcina por 4 ó 5 minutos al soplete, y una vez frío se pesa.

La sílice así separada puede contener diversas impurezas, como carbono grafítico, vestigios de óxido de hierro, de óxido de tungsteno, de ácido titánico, etc.

Para determinar el verdadero contenido en anhídrido silícico, después de haber pesado, se vierten en el crisol 1-2 cm³ de agua, 1-2 gotas de ácido sulfúrico concentrado y 5-6 cm³ de ácido fluorhídrico purísimo; evapórase todo lo posible en baño maría, y luego se expulsa el pequeño exceso de ácido sulfúrico calentando el crisol, que se habrá colocado inclinado sobre un triángulo, haciendo oscilar continuamente la llama. Cuando dejan de desprenderse vapores de ácido sulfúrico, se calienta al rojo por algún tiempo y después de frío se pesa de nuevo. La diferencia entre las dos pesadas da el anhídrido silícico, y de éste se deduce el silicio contenido en la muestra pesada, multiplicándolo por 0,4693.

Sucede a veces, especialmente en los análisis de fundiciones muy ricas en grafito, que la sílice separada es de color gris. En tal caso se omite el tratamiento con ácido fluorhídrico, se agrega en el

---

(1) Para la determinación del silicio en los productos insolubles en los ácidos, véase Ferrosilicio.

(2) Si se trata de muestras que contengan poco silicio, como los aceros comunes al carbono, se atacarán hasta 5-10 gr.

mismo crisol un poco de carbonato sódico y de nitrato potásico y se calienta la mezcla hasta fusión tranquila. Después de fría se disuelve en agua la masa fundida, se vierte el líquido en una cápsula de porcelana y se acidifica con ácido clorhídrico. Evapórase a sequedad en baño maría, se humedece el residuo con ácido clorhídrico concentrado, se evapora de nuevo, se calienta en estufa a 135°, se humedece con ácido clorhídrico, se diluye, se calienta y después de frío se recoge en un filtro la sílice para lavarla, desecarla, calcinarla en crisol de platino y pesarla.

2. Ataque del metal con ácido nítrico.—Si se trata de fundición gris o de acero silicioso (con 3-5 por 100 de Si) se pesan 2-4 gr de muestra; si se trata de fundición blanca o de aceros comunes se pesan 5-10 gr para pasarlos a una delgada cápsula de porcelana de 12-15 cm de diámetro. Cúbrese la cápsula con un vidrio de reloj y poco a poco se agrega ácido nítrico diluído (D = 1,18), teniendo la precaución de no agregar nuevo ácido más que cuando la reacción, muy viva al principio, comience a atenuarse. Por cada gramo de metal son precisos unos 12 cm^3 de ácido.

Agregado el ácido requerido, se calienta al baño maría para completar el ataque (1); lávase con agua el vidrio de reloj al tiempo de quitarlo, y se evapora el líquido al baño maría, haciendo siempre oscilar la cápsula para romper la película que se va formando en la superficie y agitando al final con una espatulita de platino para evitar proyecciones. El residuo seco se calienta en baño de arena o de amianto hasta que quede un residuo pulverulento, después se aumenta poco a poco la temperatura hasta llegar al rojo y se mantiene así hasta descomposición completa de los nitratos, o sea hasta que no se desprendan más vapores rojos.

Déjase enfriar, se humedece el residuo con ácido clorhídrico concentrado y se calienta por algún tiempo: agréganse 9-10 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado por cada gramo de metal disuelto, y se agita, calentando, hasta completa disolución del óxido de hierro. Para asegurarse de la absoluta insolubilidad de la sílice, se evapora otra vez la solución clorhídrica hasta sequedad y se calienta durante una hora en estufa a 135°.

Trátase otra vez el residuo con ácido clorhídrico concentrado (5-6 cm^3 de ácido por gramo de metal), se calienta, se diluye, y después de enfriar se recoge la sílice en un filtro y se purifica según las normas expuestas para el método de ataque con el ácido clorhídrico (pág. 234).

El líquido filtrado puede servir para la determinación del fósforo (pág. 237).

---

(1) El líquido, aunque presente color más o menos pardo, debe aparecer límpido; en caso de presentarse turbio habrá que agregar un poco de ácido.

3. Determinación del manganeso

El manganeso, siempre presente en cantidades más o menos grandes en el hierro, en las fundiciones y en los aceros, puede determinarse por vía gravimétrica, volumétrica o colorimétrica. Más adelante se hallará descrito (V. Ferromanganeso) el método volumétrico; aquí sólo se expone el método colorimétrico, que es el más generalmente usado, por su rapidez, en las determinaciones de las pequeñas cantidades de manganeso contenidas en el hierro y en los aceros comunes.

Determinación colorimétrica del manganeso. (Según Ledebur).— Consiste el método en atacar la muestra con ácido nítrico, oxidar el manganeso para convertirlo en ácido permangánico y confrontar el color de la solución con el de una solución de permanganato potásico de concentración conocida (1).

Preparación de la solución tipo (2). Disuélvense en agua 0,072 gr de permanganato potásico purísimo, y se diluye el volumen hasta 500 cm^3 exactos, en un matraz tarado.

Un cm^3 de esta solución corresponde a 0,05 mg de manganeso.

Manera de operar. Para practicar el ensayo se disuelven, calentando, 0,2 gr. de metal, contenidos en un matracito tarado de 100 cm^3 con 15-20 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,2. Logrado el ataque, se hierve el líquido para eliminar los vapores nitrosos, se enfría a la temperatura ordinaria, se completa el volumen con agua y se agita.

Tómanse luego con una pipeta cuatro porciones de a 10 cm^3, déjanse caer en 4 vasitos de unos 75 cm^3 de capacidad y se agregan a cada porción 2 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,2. Caliéntase la primera porción con una llama pequeña hasta que entre en ebullición, manteniendo el vasito cubierto con un vidrio de reloj, y entonces, separando rápidamente el vidrio, se dejan caer en el líquido hirviente unos 0,5 gr de peróxido de plomo exento de manganeso, y se prosigue hirviendo moderadamente durante unos 2 minutos.

Una vez frío, se filtra por decantación, procurando no arrastrar peróxido de plomo, a través de un pequeño filtro de amianto (calcinado y lavado con solución de permanganato potásico primero, y después con agua destilada), y se recoge el líquido filtrado en un tubo de Eggertz (fig. 12, pág. 232), lavando cuidadosamente el residuo de peróxido de plomo y el filtro con unos 5 cm^3 de agua, hasta que

---

(1) Hay quien prefiere la confrontación colorimétrica con aceros tipos de contenido en manganeso conocido.

(2) Esta solución, guardada en la obscuridad, puede conservarse unas 3 semanas.

las aguas de loción pasen incoloras. La solución recogida en el tubo de Eggertz, cuidadosamente agitada, queda dispuesta para la observación colorimétrica.

Sobre las otras tres porciones se repiten las mismas operaciones, filtrando a través del mismo filtro y recogiendo los líquidos en otros tres tubos de Eggertz, que servirán para otras tantas observaciones de confrontación.

Para practicar la confrontación colorimétrica, se introducen en otro tubo de Eggertz, mediante una pipeta, 1-4 cm^3 de solución tipo de permanganato, según que las soluciones a confrontar estén más o menos intensamente coloreadas, y se diluye cuidadosamente con agua hasta que la solución de permanganato adquiera la misma intensidad de color que la solución del metal que se examina.

Supóngase que el volumen de esta última solución sea v y que se haya debido diluir 1 cm^3 de la solución tipo hasta V cm^3 para que adquiera la misma intensidad de color. Entonces los contenidos en manganeso serán proporcionales a los respectivos volúmenes, y puesto que la solución tipo contiene 0,05 mg de manganeso, el manganeso por 100 contenido en la muestra examinada lo dará la fórmula:

$$x = \frac{v \times 0{,}05}{V} \times 5$$

Este método, rápido y suficientemente exacto, no puede aplicarse a materiales que contengan más de 1 a 1,5 por 100 de manganeso.

4. Determinación del fósforo

Los métodos usados para la determinación del fósforo en los productos siderúrgicos son numerosos: los más generalmente empleados en la práctica son los fundados en la transformación del fósforo en ácido fosfórico, y subsiguiente precipitación con molibdato amónico. La cantidad de fosfomolibdato de amonio que se separa puede medirse por vía ponderal, volumétrica, densimétrica, etc. Vamos a describir únicamente el método ponderal de Finkener, considerado como el más exacto, y el método rápido por pesada directa del fosfomolibdato de amonio, señalando las modificaciones de que uno y otro método han de ser objeto en presencia de arsénico, vanadio y tungsteno (1).

1. Determinación ponderal del fósforo en ausencia de arsénico, vanadio y tungsteno.

(1) Para la determinación del fósforo en los productos inatacables por los ácidos véase Ferrosilicio.

a) Según Finkener.—*Reactivos*: 1.° Una solución de molibdato de amonio. Disuélvense 80 gr de molibdato de amonio pulverizado en una mezcla de 640 cm^3 de agua y 160 cm^3 de amoniaco al 20 por 100 (D = 0,925) y se vierte esta solución en una mezcla, fría, de 960 cm^3 de ácido nítrico al 30 por 100 (D = 1,18) y 240 cm^3 de agua. El reactivo debe dejarse en reposo por algunos días en la obscuridad.

2.° El líquido de loción. Disuélvense 150 gr de nitrato amónico en agua, agréganse 10 cm^3 de ácido nítrico concentrado y se diluye hasta un litro.

Manera de operar. Atácanse en una cápsula de porcelana 5 gr de la muestra, si se trata de hierro o acero poco fosforosos, ó 1-2 gr si de fundición, ó 0,5-1 gr si de materiales muy ricos en fósforo, con ácido nítrico de D = 1,2 (requiérense unos 12 cm^3 de ácido por cada gramo de metal), se evapora a sequedad, se calcina, se trata el residuo con ácido clorhídrico y se elimina la sílice separada, procediendo si se quiere a su determinación, siguiendo en todo las normas expuestas para la determinación del silicio por el método de ataque con ácido nítrico (pág. 235).

Evapórase la solución clorhídrica en un vaso de 250 cm^3 hasta consistencia de jarabe, déjase enfriar (durante el enfriamiento no deben separarse sales básicas de hierro) y se agregan, según la cantidad presumida de fósforo, 50-100 cm^3 del reactivo molíbdico, agitando con una varilla de vidrio para favorecer la separación del precipitado. Después de media hora de reposo, en frío, se agrega nitrato amónico sólido purísimo, haciendo de modo que el líquido llegue a contener 25 por 100, y se agita para disolver esta sal.

A las 18-24 horas de reposo a la temperatura ordinaria, se filtra por decantación el líquido límpido, recogiendo el filtrado en un matraz cónico de 300 cm^3, lavando recipiente y precipitado con el líquido de loción antes descrito hasta que deje de dar la reacción del hierro, y por fin se pasa el precipitado al filtro (1).

Viértense luego en el vaso algunos cm^3 de amoníaco diluído y caliente para disolver las pequeñas porciones de precipitado que quedan adheridas, y después de haber colocado debajo del embudo un crisol de porcelana de 30-45 cm^3 de capacidad, tarado con su tapa, se vierte con cuidado la solución amoniacal en el filtro. El precipitado se disuelve rápidamente. Lávanse vaso y filtro con agua ligeramente amoniacal y se evapora la solución al baño maría hasta eliminación del amoníaco, es decir, hasta reducir el volumen del líquido a 8-10 cm^3; después se agregan 4-5 gotas de ácido nítrico concentrado,

---

(1) Cuando se pasa el precipitado al filtro conviene reemplazar el matraz de 300 cm^3 por otro más pequeño, para tener que filtrar menos líquido en el caso de que éste pasase turbio.

para provocar de nuevo la formación de fosfomolibdato de amonio, y se evapora a sequedad.

Caliéntase luego el crisol en una estufa común de aire, o mejor en la estufa de Finkener, para eliminar el nitrato amónico, elevando poco a poco la temperatura hasta llegar a 160°-180°, teniendo la precaución de no calentar demasiado intensamente para evitar la reducción del ácido molíbdico, y se comprueba que las sales amoniacales están completamente eliminadas poniendo sobre el crisol un vidrio de reloj frío y seco. Si este vidrio al cabo de medio minuto no queda empañado por deposición de sales amoniacales, se pasa el crisol, caliente todavía, al desecador, y una vez frío, se pesa lo más rápidamente posible y teniéndolo tapado para impedir que el precipitado absorba humedad.

Multiplicando el fosfomolibdato de amonio hallado por el factor 0,0164 se obtiene el fósforo contenido en la muestra pesada.

Como ya se ha indicado, la determinación del fósforo puede verificarse directamente en el líquido proveniente de la determinación del silicio por el método de ataque con el ácido nítrico. En tal caso se evapora la solución clorhídrica, purgada de la sílice, hasta consistencia siruposa en un vaso de 250 cm^3, se deja enfriar (el enfriamiento no ha de determinar la separación de sales básicas de hierro), se agregan, según la cantidad de fósforo presumida, 50-100 cm^3 del reactivo molíbdico y se sigue como se ha descrito.

Hay que advertir que cuando para la determinación del silicio haya sido necesario emplear una gran cantidad de muestra, convendrá diluir hasta determinado volumen la solución clorhídrica, purgada de la sílice, y determinar el fósforo sobre una parte alícuota que corresponda a la cantidad de muestra arriba indicada.

Debe advertirse además que cuando la cantidad de fosfomolibdato que se separa es muy considerable, algunos prefieren disolverla en amoníaco, filtrar, y en la solución amoniacal precipitar el fósforo mediante la mixtura magnesiana. En tal caso, al cabo de 6-7 horas, se recoge el precipitado de fosfato amónico magnésico obtenido, sobre el filtro, se lava con agua ligeramente amoniacal hasta que el líquido que filtra deje de dar la reacción del cloro, se incinera el filtro con el precipitado a una temperatura no muy elevada, y después se calcina fuertemente al soplete hasta peso constante.

Multiplicando el pirofosfato de magnesio obtenido por el factor 0,2787 se obtiene el fósforo contenido en la muestra pesada.

b) POR PESADA DIRECTA DEL FOSFOMOLIBDATO DE AMONIO (Método rápido).—Se atacan, calentando, en un matraz cónico, 5 gr de muestra si se trata de hierro o de aceros poco fosforosos, 1-2 gr si de fundiciones, y 0,5-1 gr si de materiales muy ricos en fósforo, con ácido nítrico de $D = 1,20$ (se necesitan unos 12 cm^3 por cada gramo de metal); trátase la solución con 1-2 cm^3 de ácido fluorhídrico (1)

(1) El ácido fluorhídrico se vierte primero en un crisol o en una capsulita de platino, de donde se hace gotear en el matraz, sin dejar que toque las paredes.

para eliminar la sílice y se calienta durante algunos minutos (1). Luego, para oxidar completamente el fósforo, se dejan caer en la solución, agitando, 5-10 cm^3 de solución de permanganato al 2 por 100, se calienta aún durante 2-3 minutos, se agregan 3-4 cm^3 de solución de oxalato potásico al 25 por 100, y se sigue calentando hasta completa disolución del bióxido de manganeso que se ha separado. A la solución límpida se agrega amoníaco gota a gota, hasta que comiencen a separarse los primeros copos de hidrato férrico, y el precipitado formado se disuelve agregando algunas gotas de ácido nítrico. Pásase el líquido a un vaso y se evapora hasta consistencia siruposa. Entonces se rebaja la temperatura a 50° y se agregan 50-100 cm^3 de solución de molibdato de amonio calentado a 50° y al cabo de algún tiempo 15-20 gr de nitrato amónico sólido: agítase para disolver la sal, se calienta durante una hora a 45°-50°, y se recoge el precipitado de fosfomolibdato en un crisol de Gooch tarado, provisto de amianto previamente calcinado y lavado con ácido nítrico primero y con agua después. Lávase con agua a la que se habrá añadido 1 por 100 de ácido nítrico de $D = 1,2$, hasta que el líquido que pasa deje de dar la reacción del hierro, y por fin se pone el crisol en la estufa y se calienta a 70°-80° hasta peso constante (2).

Multiplicando por 0,0164 el fosfomolibdato hallado, resulta el fósforo contenido en la muestra examinada.

2. Determinación del fósforo en presencia del arsénico. — Si el producto que se ha de examinar contiene sólo pequeñas cantidades de arsénico (no más de 0,1 por 100), los métodos descritos pueden aplicársele sin modificación alguna, pues no se altera la exactitud de los resultados. Mas si el arsénico existe en mayor proporción, es necesario eliminarlo antes de precipitar el fósforo. Verificado el ataque del metal, separada la sílice, etc., como se ha dicho anteriormente, se trata la solución clorhídrica, contenida en una cápsula suficientemente grande, poco a poco y agitando, con 10-20 cm^3 de ácido bromhídrico puro (3) de $D = 1,49$ (que contiene aproximadamente 48 por 100 de ácido bromhídrico) y se evapora al baño maría hasta sequedad. El arsénico se volatiliza, probablemente en forma de tribromuro, mientras que todo el fósforo queda. Trátase el residuo con ácido clorhídrico diluído, y pasada la solución a un vaso de 250 cm^3, se evapora hasta consistencia de jarabe y se precipita el fósforo según las normas usuales.

---

(1) Si la muestra contiene mucho carbono grafítico se diluye la solución hasta un volumen conocido, después del tratamiento con ácido fluorhídrico, se filtra a través de filtro seco, se toma una parte alícuota, a la cual se agrega permanganato, y se procede como antes se ha dicho.

(2) La ligera reducción que puede experimentar el fosfomolibdato junto a las paredes del crisol no ejerce influencia en la exactitud de los resultados.

(3) Es necesario asegurarse, mediante una prueba en blanco, de que el ácido bromhídrico no contiene fósforo.

3. Determinación del fósforo en presencia del vanadio. — En presencia del vanadio se disuelve el precipitado de fosfomolibdato de amonio, que en tal caso es de color anaranjado, en amoníaco diluído, se evapora la solución hasta reducir el volumen del líquido a 20 cm³, agregando de vez en cuando alguna gota de amoníaco diluído, y a la solución enfriada y ligeramente amoniacal se agregan 5-6 gr de cloruro amónico sólido y se agita para saturar el líquido, procurando que quede todavía algún cristalito por disolver en la solución saturada. El vanadio precipita en forma de metavanadiato de amonio. Al cabo de 6-10 horas se filtra, se lava con solución de cloruro amónico (250 gr por litro) hasta que el líquido que filtra deje de dar la reacción del fósforo con el molibdato. En el líquido filtrado se precipita el fósforo con la mixtura magnesiana.

4. Determinación del fósforo en presencia de tungsteno. — En presencia de tungsteno se disuelve el precipitado de fosfomolibdato en amoníaco y en la solución amoniacal se precipita el fósforo con la mixtura magnesiana (pág. 239).

5. Determinación del azufre

De los diversos métodos propuestos para la determinación del azufre en los productos siderúrgicos, se exponen aquí el método gravimétrico y el volumétrico.

1. Determinación gravimétrica. *a)* Según M. Arnold (1).— Pésanse 6 gr de muestra, se mezclan con 1 gr de clorato potásico y se atacan en cápsula de porcelana cubierta con vidrio de reloj, con 50 cm³ de ácido nítrico concentrado, que contenga en disolución 1 cm³ de bromo. Cuando el desprendimiento gaseoso ha cesado, se agregan 10 cm³ de ácido clorhídrico, se evapora a sequedad en baño de arena y se calienta en estufa a 105° durante 5-6 horas. Trátase el residuo con 30 cm³ de ácido clorhídrico, se evapora para reducir el volumen a 10 cm³, se diluye con agua y se pasa el líquido a un matracito tarado de 60 cm³.

Fíltrase a través de un filtro de dobleces seco, tómanse 50 cm³ de líquido (correspondientes a 5 gr de muestra) y se introducen en un matraz para tratarlos en frío con 20 cm³ de solución de cloruro de bario al 10 por 100. Dilúyese con agua hasta unos 100 cm³, agítase, a las 12-24 horas de reposo se filtra por decantación y al fin se recoge el precipitado sobre el filtro, lavando alternativamente con solución caliente de ácido clorhídrico diluído (10 por 100) y con agua fría, hasta que el líquido filtrado deje de dar la reacción del hierro con el sulfocianuro.

(1) Para el ataque se sigue la modificación de Campredon.

Biblioteca Pública Provincial Burgos

El sulfato de bario así obtenido, que debe ser perfectamente blanco, se deseca, calcina y pesa. Multiplicando el sulfato de bario hallado por 0,1374 se obtiene el azufre contenido en 5 gr de muestra.

El método descrito es bastante delicado. Hay que notar, en efecto, que la precipitación del sulfato de bario en presencia de fuertes cantidades de hierro puede a veces ser incompleta, y otras veces el sulfato precipitado puede contener impurezas de hierro. Meinecke (1), Carnot y Goutal (2) obviaron este inconveniente con el siguiente procedimiento (*b*), eliminando previamente el hierro con cloruro de cobre y potasio, y practicando la oxidación del azufre sobre el residuo insoluble, que contiene todo el azufre en estado de sulfuro de cobre o de hierro, y sólo pequeñas cantidades de hierro.

b) Según Meinecke, Carnot y Goutal. — Trátanse 5 gr de muestra. finamente pulverizada, con unos 50 gr de cloruro de cobre y potasio, 250 cm^3 de agua (V. Determinación del carbono con el cloruro de cobre); caliéntase. agitando a menudo, durante $^1/_4$ de hora al baño maría; agréganse luego 10 cm^3 de ácido clorhídrico, se calienta de nuevo hasta disolver el cobre metálico separado y se recoge el residuo insoluble en un pequeño filtro de papel o de amianto, lavando con agua caliente. Pasase luego el filtro con todo el precipitado a una capsulita, se agrega un poco de clorato potásico, 5 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,4; 10 cm^3 de ácido clorhídrico de D = 1,19 y se evapora a sequedad al baño maría. Trátase después con un poco de ácido clorhídrico, caliéntase de nuevo al baño maría hasta casi sequedad, se diluye y se filtra lavando con agua caliente. Neutralizado con amoníaco el líquido filtrado, se acidula débilmente con ácido clorhídrico y se precipita a la ebullición el ácido sulfúrico con cloruro de bario.

El método gravimétrico de Meinecke, Carnot y Goutal es suficientemente rápido y exacto.

2. Determinación volumétrica del azufre (segun Rollet-Campredon). — En el ataque del hierro, de las fundiciones y de los aceros con ácido clorhídrico o con ácido sulfúrico, el azufre contenido en ellos se libera en su mayor parte en forma de hidrógeno sulfurado, y en pequeña cantidad en forma de productos sulfurados, especialmente $(CH_3)_2\,S$, que pueden ser también reducidos a hidrógeno sulfurado calentándolos en presencia de hidrógeno en un tubo de porcelana. Fijando el hidrógeno sulfurado con acetato de zinc, y valorando yodométricamente el sulfuro formado, se calcula la cantidad de azufre existente.

---

(1) *Zeitschr. ang. Chem.*, 1888, pág. 376.
(2) *Compt. Rend.*, 1897.

Reactivos: 1.° Una solución de acetato de zinc. Disuélvense 25 gr de acetato de zinc puro, cristalizado, en 1 litro de agua, y se acidula con 1 cm³ de ácido acético.

2.° Una solución de yodo. Se disuelven 7,928 gr de yodo bisublimado, por medio de 25 gr de yoduro potásico, y se diluye el volumen hasta 1 litro (1). 1 cm³ de la solución corresponde a 0,001 gr de azufre (2).

3.° Una solución de hiposulfito sódico. Disuélvense 10 gr de hiposulfito sódico puro y 2 gr de carbonato amónico y se diluye hasta 1 litro. Para decolorar 10 cm³ de yodo se necesitan unos 15 cm³ de solución de hiposulfito.

4.° Una solución de engrudo de almidón.

Valoración de la solución de hiposulfito. Viértense en un frasco semejante al representado en *E' E'*, en la fig. 13, 200 cm³ de

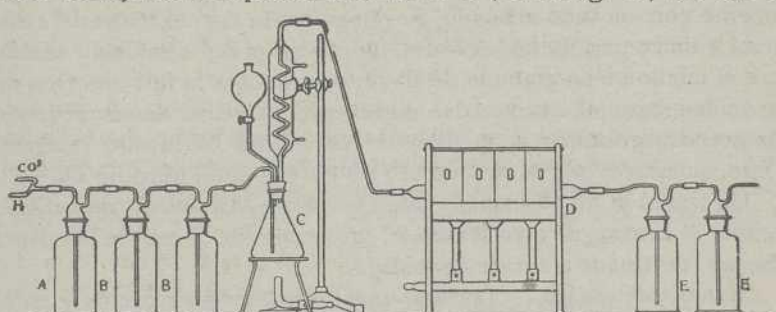


Fig. 13.

la solución de acetato de zinc, y una cantidad exactamente medida de solución de yodo (por ejemplo 10 cm³), y de una bureta se deja caer la solución de hiposulfito agitando continuamente. Cuando el líquido ha tomado una coloración amarilla clara, se agrega engrudo de almidón y se sigue dejando caer poco a poco solución de hiposulfito hasta desaparición del color azul.

Supóngase que para decolorar 10 cm³ de solución de yodo se hayan necesitado 15 cm³ de solución de hiposulfito: como 10 cm³ de solución de yodo corresponden a 0,01 gr de azufre, 15 cm³ de solución de hiposulfito equivaldrán a 0,01 gr de azufre y 1 cm³ a 0,000666 gr.

---

(1) El título de la solución de yodo puede verificarse también estableciendo el título de la solución de hiposulfito respecto al yodo por el método que se usa para la determinación del número de yodo en las substancias grasas (V. Cap. Materias grasas) y valorando luego con la solución valorada de hiposulfito la de yodo preparada.

(2) La reacción entre sulfuro de zinc y yodo ocurre en este sentido: $Zn\,S + 2\,I = Zn\,I_2 + S$; luego para 32 gr de azufre se consumen 257,7 gr de yodo y para 1 gr de azufre 7,928 gr; por lo tanto, 1 cm³ de la solución que contiene 7,928 gr de yodo por litro, corresponde a 0,001 gr de azufre.

Aparatos. Para proceder a la determinación se necesitan los aparatos representados en la figura 13, que son:

Dos Kipp: uno para producir anhídrido carbónico y otro para producir hidrógeno.

Un frasco lavador *A*, con unos 150 cm³ de nitrato de plata al 2 por 100. A él llegan, ora el anhídrido carbónico, ora el hidrógeno, que se purifican a través del nitrato de plata.

Dos frascos lavadores *B B'*, el primero de los cuales contiene unos 100 cm³ del nitrato de plata al 2 por 100, y el otro agua destilada sola.

Un matraz *C*, de 500 cm³ de capacidad (sirve muy bien a este fin el matraz de Corleis descrito para la determinación del carbono total), provisto de un tapón con tres orificios atravesados respectivamente por: un tubo acodado, que llega hasta casi el fondo del recipiente y sirve para la llegada del hidrógeno y del anhídrido carbónico; el cuello de un embudo de llave, destinado a la introducción de los ácidos para el ataque del metal; y el extremo de un pequeño refrigerante enlazado a un tubo de porcelana barnizado interiormente, que puede ser calentado al rojo cereza en el hornillo D.

Un frasco *E* de absorción, con 200 cm³ de la solución de acetato de zinc, al cual sigue otro frasco *E'*, que contiene 50 cm³ de la misma solución, destinado a servir de testigo.

Manera de operar. Vertida en el frasco de absorción y en el frasco testigo la cantidad deseada de solución de acetato de zinc, se introducen en el matraz 5 gr de metal, y se hace pasar por el aparato una corriente de anhídrido carbónico para desalojar el aire.

Iníciase en tanto la calefacción del tubo de porcelana, y cuando está candente, se deja caer del embudo de llave en el matraz cónico una mezcla formada de 60 cm³ de ácido clorhídrico diluído (1 volumen de ácido clorhídrico y 2 volúmenes de agua) y 30 cm³ de ácido sulfúrico diluído (1 volumen de ácido sulfúrico y 4 volúmenes de agua). Déjase que los ácidos actúen por algún tiempo en frío, y mientras tanto se substituye la corriente de ácido carbónico por la de hidrógeno (1), y al cabo de unos 5 minutos se calienta cuidadosamente para completar el ataque, que según la naturaleza del metal puede durar de ¹/₄ de hora a ¹/₂ hora.

Cuando el ataque se ha realizado, se hace pasar de nuevo una corriente de anhídrido carbónico para desalojar todo el hidrógeno del aparato, después de lo cual se vierte la solución del frasco testigo *E'* en el de absorción *E*, lavándolo con un poco de agua, y

(1) Algunos autores omiten el hacer pasar la corriente de hidrógeno durante el ataque del metal y se limitan a desalojar el aire del aparato antes del ataque y a expulsar los productos de la reacción, una vez disuelto el metal, mediante una simple corriente de anhídrido carbónico.

según que el precipitado sea más o menos abundante, se agregan 10-20-30 cm^3 de solución de yodo, exactamente medidos. Déjanse en contacto ambas soluciones por algún tiempo, agitando, y por fin se valora el exceso de yodo con la solución de hiposulfito, agregando engrudo de almidón cuando el líquido comienza a tomar una coloración amarilla clara.

EJEMPLO. Supóngase que se hayan añadido 10 cm^3 de solución de yodo y que han sido necesarios 11 cm^3 de solución de hiposulfito para saturar el exceso de yodo. El azufre habrá absorbido una cantidad de yodo equivalente a $15 - 11 = 4$ cm^3 de hiposulfito, y como se ha comprobado que cada centímetro cúbico de hiposulfito corresponde a 0,000666 gr de azufre, el azufre presente será igual a $0{,}000666 \times 4$, y el azufre por 100 contenido en la muestra será:

$$S = \frac{4 \times 0{,}000666 \times 100}{5} = 0{,}053\ \%.$$

El método de Rollet-Campredon da óptimos resultados y es de fácil ejecución. Presenta además ventajas indiscutibles, especialmente cuando se trata de practicar corrientemente determinaciones de azufre en los productos siderúrgicos, porque teniendo montado el aparato, y las soluciones preparadas, se puede llevar a cabo la operación en cosa de media hora.

6. Determinación del arsénico

El arsénico se puede determinar con relativa facilidad destilándolo en forma de tricloruro y valorándolo, en el destilado, mediante solución de yodo.

Reactivos: 1.° Una solución de yodo en yoduro potásico (1).

2.° Una solución de engrudo de almidón.

Valoración de la solución de yodo. Para establecer, según Treadwell, el valor de la solución de yodo con respecto al arsénico, se disuelven, calentando, 1,32 gr de ácido arsenioso purísimo en la menor cantidad posible de solución concentrada de sosa cáustica, viértese el líquido en un matraz de 1 litro, lávase la cápsula, se agrega una gota de fenolftaleína y luego ácido sulfúrico diluído hasta producir la decoloración de la solución.

Entretanto se disuelven aparte unos 20 gr de bicarbonato sódico en 500 cm^3 de agua fría, se filtra y se agrega esta solución a la del anhídrido arsenioso. Si el líquido resulta aún coloreado de rojo, se agregan algunas gotas de ácido sulfúrico y se completa el volumen.

---

(1) Puede servir perfectamente la solución de yodo que se emplea en la determinación volumétrica del azufre (pág. 242); si hay que preparar una solución exprofeso, se disuelven 3,3858 gr de yodo con 10 gr de yoduro potásico, y se diluye el líquido hasta 1 litro. 1 cm^3 de semejante solución corresponde a 1 mg de arsénico.

1 cm³ de este líquido contiene 1 mg de arsénico. Para valorar la solución de yodo se toman 50 cm³ del líquido arsenical (= 50 mg de arsénico), se añade un poco de engrudo de almidón, y se deja caer poco a poco la solución de yodo hasta que aparezca el color azul. Del número de cm³ de solución de yodo empleados para saturar 50 mg de arsénico, se deduce a cuánto arsénico corresponde 1 cm³ de la solución de yodo.

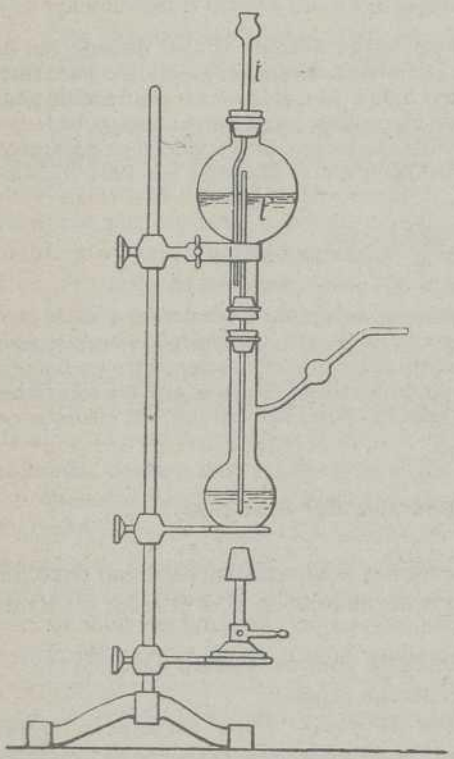


Fig. 14.

Manera de operar. Introdúcense en un matraz de destilación (fig. 14), provisto de un tubo lateral con una pequeña bola y de ½ litro aproximadamente de capacidad, 5 gr de la muestra, 3-5 gr de clorato potásico en polvo, y poco a poco, agitando y enfriando para moderar la reacción, se agregan 80 cm³ de ácido clorhídrico de D = 1,19. Cuando el ataque comienza a decaer se pasa el matraz al baño maría y se calienta cuidadosamente hasta desaparición del olor a cloro, y una vez enfriado se agregan 200 cm³ de ácido clorhídrico de D = = 1,19 y 50 gr de cloruro ferroso, o mejor 25-30 gr de cloruro cuproso, exentos de arsénico.

Fíjase al cuello del matraz destilador, por medio de dos tapones de goma gris (1), un regulador de la presión interna, constituído por un globo, lleno hasta casi la mitad con ácido clorhídrico concentrado y provisto de los tubos *t* y *t'* de unos 6 mm de diámetro interior (fig. 14) que permiten al aire, en caso de disminución de presión, penetrar en el globo y restablecer rápidamente el equilibrio. El ácido clorhídrico concentrado contenido en el globo regulador, calentándose gradualmente, tiende a aumentar la presión y también así contribuye a la marcha regular de la destilación.

Únese luego la rama lateral del matraz destilador (que como se

(1) Esa disposición fué ideada por el Dr. Cesari: *Rassegna mineraria*, XXXII pág. 233.

ha dicho, está provisto de una bola para impedir que las salpicaduras del líquido hirviente suban a lo largo del tubo lateral) con una pipeta de 100 cm³ que se hunde algunos milímetros en agua hervida, alcalinizada con 50-60 cm³ de amoníaco de D = 0,91, y adicionada de algunas gotas de metilnaranja, contenida en un vaso de suficiente capacidad, rodeado de agua fría. Caliéntase luego el matraz y se destila lentamente la mayor parte del líquido contenido en él hasta que habiéndose vuelto ácida la solución contenida en el vaso, haya tomado una coloración ligeramente rosada.

Entonces se quita la pipeta, lavándola con un poco de agua, se alcaliniza el líquido destilado agregando un pequeño exceso de bicarbonato sódico en polvo, se vierte un poco de engrudo de almidón, y poco a poco se deja caer la solución de yodo hasta aparición de la coloración azul.

Del número de cm³ de solución de yodo empleados se deduce la cantidad de arsénico contenida en la muestra pesada.

* * *

Las fundiciones contienen siempre notables cantidades de impurezas; son frágiles, no forjables y no maleables.

Las *fundiciones grises* presentan un tono de color más o menos obscuro según su contenido en carbono grafítico, su estructura es granulosa, funden a unos 1200° y tienen el peso específico de 7,0 a 7,2. Contienen siempre notables cantidades de silicio (desde 1 por 100 en los productos claros a 3-5 por 100 en los productos más obscuros, y por término medio de 1,5 a 2 por 100). Son muy ricas en carbono (de 2 a 5 por 100), el cual se halla completamente en estado grafítico en las fundiciones grises comunes y en parte combinado en las fundiciones más claras; contienen pequeñas cantidades de manganeso (aproximadamente 1 por 100) y a veces azufre (0,01-0,1 por 100) y fósforo (0,05-1,8 por 100).

Sirven en general como hierro colado y las clases poco fosforosas para la afinación.

Las *fundiciones blancas* son de color blanco brillante, con tendencia al gris, presentan estructura granular y cristalina, a veces fibrosa y radiada; funden a unos 1100° y tienen un peso específico de 7,4-7,5. Contienen de 2 a 3,5 por 100 de carbono, en gran parte combinado, y sólo pequeña cantidad de silicio (de 0,5 a 1 por 100). En cambio son muy ricas en manganeso (de 1 a 5 por 100), y a veces contienen considerables cantidades de azufre (de 0,10 a 0,25 por 100) y fósforo (hasta más de 3 por 100).

Las fundiciones blancas son en general fundiciones de afinación.

Si la cantidad de manganeso es superior a 5 por 100, se pasa al *Spiegel* (5-30 por 100 de Mn, 0,2-1,2 por 100 de Si, 4-5 por 100 de C); al *Silikospiegel* (20 por 100 de Mn; 10-12 y más de Si), y al *Ferromanganeso* (30-85 por 100 de Mn; y hasta 7,5 por 100 de C).

El *Hierro maleable* representa el producto de afinación de la fundición, contiene menos de 2 por 100 de carbono, y según su contenido en carbono, sus usos, su dureza, su elasticidad, su resistencia, etc., se subdivide en *hierro dulce* (*hierro dulce aglomerado* y *hierro homogéneo*, según el modo como ha sido obtenido) muy dúctil, maleable y forjable, con menos de 0,3-0,5 por 100 de carbono; y en *acero* (acero de cementación y acero

colado; acero al crisol, etc.) con mayores cantidades de carbono (más de 0,3-0,5 por 100), dúctil y maleable, pero muy duro, elástico y resistente y capaz de recibir el temple.

Los aceros con cantidad de carbono superior a 1,5 por 100 comienzan a perder la maleabilidad y a volverse frágiles.

Pequeñas cantidades de *silicio* aumentan la dureza del hierro maleable, pero disminuyen su maleabilidad (un buen hierro maleable no ha de contener más de 0,1-0,2 por 100).

Muy perjudiciales para el hierro maleable son el *fósforo*, que aun en pequeña cantidad (0,1 por 100) lo vuelve frágil en frío, y el *azufre*, que lo vuelve frágil en caliente aun en proporciones de 0,05-0,1 por 100. El *manganeso* reduce los efectos nocivos del azufre, y mejora por lo tanto la calidad del hierro y de los aceros. También ejercen influencias perjudiciales el arsénico, el estaño, el antimonio, el cobre (por encima de 0,4 por 100), el oxígeno, etc.

En la siguiente tabla se expone, como ejemplo, la composición de algunos tipos comerciales de hierro dulce y de aceros.

TABLA VIII.

Ejemplos de análisis de hierro y aceros

	C	Si	Mn	P	S
	%	%	%	%	%
Hierro de Suecia.	0,02-0,07	<0,01-0,02	0,00-0,15	indic. 0,02	0,01-0,02
Hierro aglomerado o soldado .	0,16	0,02	0,09	0,09	indicios
Acero aglomerado o soldado .	0,90	0,10	0,25	0,07	indicios
Hierro homogéneo para construcciones	0,08-0,25	<0,02	0,4-0,6	<0,08	<0,08
Acero fundido para carriles .	0,30-0,50	0,05-0,20	0,5-1,0	<0,08	<0,08
Acero Martin para colar. . .	0,30-0,60	0,20-0,60	0,5-1,0	0,1	—
Acero al crisol para herramientas	0,70-1,20	0,10-0,20	0,1-0,3	<0,04	<0,03

ACEROS ESPECIALES

Llámanse *Aceros especiales* o *rápidos* algunos tipos de acero, hoy día muy en uso, caracterizados por la presencia de algún elemento adecuado, como el cromo, el tungsteno, el níquel, etc., que les comunica propiedades muy especiales. El análisis químico de los aceros especiales, además de las determinaciones que se suelen efectuar sobre las fundiciones y los aceros comunes, debe comprender también la determinación del elemento específico que los caracteriza. Mas antes de pasar a la descripción de los métodos cualitativos que hay que seguir en cada caso particular, conviene señalar, a modo de *orientación*, algunos ensayos para la identificación cualitativa de los elementos específicos en cuestión:

Ensayos cualitativos

1. **Reconocimiento del cromo.** — Tuéstase un poco de metal, finamente pulverizado, en la tapa de un crisol de platino, o en una capsulita de porcelana, y se funde el residuo con carbonato sódico y nitro. En presencia de cromo se obtendrá una masa más o menos intensamente teñida de amarillo. Disolviendo la masa en ácido acético diluído y agregando al líquido, que debe estar ácido por el ácido acético, nitrato de plata, se obtiene un precipitado rojo de ladrillo.

2. **Reconocimiento del níquel.**—Disuélvese un poco de la muestra en ácido clorhídrico, se oxida el hierro con ácido nítrico y se agrega un poco de ácido tartárico disuelto en un poco de agua (por 0,5 gr de muestra, 2 gr de ácido tartárico). Alcalinízase con amoníaco, a la solución límpida se agrega un poco de solución alcohólica al 1 por 100 de dimetilglioxima y se calienta. En presencia de níquel se forma un precipitado rojo.

3. **Reconocimiento del manganeso.**—*a)* Tuéstase un poco de la muestra, finamente pulverizada, en la tapa de un crisol de platino o en una capsulita de porcelana y se funde el residuo con carbonato sódico y nitro. En presencia de manganeso se obtendrá una masa verdosa.

b) Se ataca un poco de muestra con ácido nítrico (D = 1,2); a la solución se agrega un poco de peróxido de plomo, exento de manganeso, y se calienta. En presencia de manganeso, una vez sedimentado el peróxido de plomo, se observará una coloración roja violeta. Es una reacción sensibilísima. Hay que emplear, en especial tratándose de ferromanganeso, pequeñísimas porciones de substancia.

4. **Reconocimiento del tungsteno.** — Fúndese un poco de la muestra, finamente pulverizada, con carbonato sódico y nitro. Trátase con agua caliente la masa fundida, se filtra, se acidifica fuertemente con ácido clorhídrico y se calienta. En presencia del tungsteno se obtiene un precipitado blanco, que al calentarlo se vuelve amarillo, constituído por ácido túngstico anhidro, soluble en carbonato sódico.

5. **Reconocimiento del vanadio.** —Disuélvese un poco de muestra en ácido nítrico de D = 1,18 y se deja escurrir a lo largo de las paredes del recipiente una pequeña cantidad de agua oxigenada. En presencia de vanadio, en la zona de contacto de los dos líquidos, se observa una coloración roja pardusca.

6. **Reconocimiento del molibdeno.** — Tuéstase un poco de la

muestra, finamente pulverizada, y se funde el residuo con carbonato sódico y nitro. Trátase con agua caliente la masa fundida y se filtra. Acidifícase luego fuertemente con ácido sulfúrico diluído, se evapora y se calienta hasta aparición de humos blancos. Después de enfriar, se agrega aún un poco de ácido sulfúrico concentrado, se agita con una varilla, y sin diluir se agrega alcohol. En presencia de molibdeno aparece una intensa coloración azul. Diluyendo con agua, la coloración desaparece, y sometiendo el líquido, en caliente, a la acción del hidrógeno sulfurado, se obtiene un precipitado pardo de sulfuro de molibdeno.

7. Reconocimiento del silicio.—Disgrégase la muestra con carbonato sódico y nitro, se trata la masa fundida con ácido clorhídrico diluído y se evapora a sequedad. Caliéntase por una hora en estufa a 120°-130°, se trata el residuo con ácido clorhídrico diluído y caliente y se filtra. En presencia de silicio se obtendrá un residuo más o menos abundante de sílice, atacable por el ácido fluorhídrico.

El ferrosilicio de elevada riqueza en silicio es atacado y disuelto por una lejía de hidrato sódico al 10 por 100.

8. Reconocimiento del titanio. — Disuélvese un poco de la muestra en ácido nítrico, evapórase a sequedad y calcínase para descomponer los nitratos. Fúndense con bisulfato los óxidos obtenidos, disuélvese en agua fría acidulada con ácido sulfúrico la masa fundida y fría, y a la solución se agrega agua oxigenada. En presencia de titanio aparece una coloración netamente amarilla.

9. Reconocimiento del aluminio. — Disuélvese un poco de la muestra en ácido clorhídrico diluído con un volumen igual de agua, agrégase alguna gota de ácido nítrico (para oxidar el hierro), sobresatúrase con hidrato sódico, dilúyese, hiérvese por algún tiempo y se filtra. Tratando con un exceso de cloruro amónico el líquido filtrado y calentando, en caso de existir aluminio se obtendrá un precipitado gelatinoso de hidrato de aluminio.

ACEROS AL CROMO

Los aceros al cromo son más duros y resistentes que los aceros comunes, y por esto se usan especialmente para la fabricación de herramientas, proyectiles, cilindros, etc. Su análisis, además de la determinación de los elementos que de ordinario se valoran en los aceros ordinarios, comprende también la del cromo.

1. Determinación del cromo. — Los métodos más usados para determinar el cromo en los aceros son los que consisten en trans-

formar el cromo en ácido crómico o en cromato alcalino y en determinar volumétricamente el ácido crómico o el cromato formados. Para esta valoración es muy recomendable, por su exactitud y rapidez, el método yodométrico. Pero hay que observar que en presencia de vanadio y de molibdeno, que a menudo acompañan al cromo en los aceros, el método debe sufrir una ligera modificación para eliminar estos elementos, que se comportan con respecto al yodo de manera análoga a como se comporta el cromo.

Reactivos: 1.° Una solución $\frac{N}{10}$ de bicromato potásico. Disuélvense en agua 4,9033 gr (exactos) de bicromato potásico recristalizado en menudos cristales y desecado a 130°, y se diluye el volumen hasta 1 litro.

2.° Una solución aproximadamente $\frac{N}{10}$ de tiosulfato sódico. Disuélvense 25 gr de tiosulfato en agua y se diluye hasta 1 litro.

3.° Una solución de engrudo de almidón.

Valoración del tiosulfato. Para establecer el título del tiosulfato respecto al bicromato, y por lo tanto respecto al cromo, se toman 20 cm^3 de la solución de bicromato (correspondientes a 0,09806 gr de bicromato), se agregan 10 cm^3 de solución acuosa de yoduro potásico, exento de yodato (1), al 10 por 100, 5 cm^3 de ácido clorhídrico de D = 1,1, se agita, se agregan 200-250 cm^3 de agua y se valora el yodo liberado, mediante la solución de tiosulfato. Hacia el fin de la valoración se agrega un poco de engrudo de almidón, y se deja de agregar tiosulfato cuando una gota de él hace pasar el color del líquido de azul a verde claro. El número de centímetros cúbicos de tiosulfato empleados corresponde a 0,09806 gr de bicromato potásico, y por lo tanto a 0,03466 gr de cromo. Dividiendo 0,03466 por el número de centímetros cúbicos empleados, se obtiene el título de 1 cm^3 de tiosulfato con respecto al cromo.

a) DETERMINACIÓN DEL CROMO EN AUSENCIA DE VANADIO Y MOLIBDENO.—Disuélvense 2 gr de muestra en una capsulita de porcelana cubierta con vidrio de reloj, en ácido nítrico de D = 1,18, se evapora la solución a sequedad y se calcina para descomponer los nitratos. Después de fría, con una espatulita de platino se desprenden cuidadosamente los óxidos de la cápsula y se recogen en un mortero de ágata, donde se mezclan con peróxido de sodio (en conjunto deben emplearse unos 10-15 gr). Para no perder los últimos vestigios de óxidos que pueden mantenerse adheridos a la cápsula, se vierte un

(1) Disolviendo el yoduro potásico en agua, acidulando con ácido clorhídrico y agregando un poco de engrudo de almidón, el líquido debe mantenerse incoloro.

poco de lejía diluída de hidrato sódico, se calienta y se pasa la solución alcalina a un vaso, lavando con agua.

Introdúcese luego la mezcla en un crisol de níquel o de porcelana, se tapa y se calienta con cuidado hasta que la masa entre en fusión, prosiguiendo luego la calefacción por unos 15 minutos a la temperatura del rojo obscuro.

Una vez frío, se introduce el crisol en un vaso cubierto con un vidrio de reloj y se agrega agua caliente. La masa se disuelve rápidamente. Agrégase a la solución el líquido alcalino que ha servido para el último lavado de la cápsula, se extrae el crisol, lavándolo, y se deja el vaso durante 1 a 2 horas al baño maría. Si el líquido aparece verdoso por la presencia de manganatos, se agrega un poco de peróxido de sodio para reducirlos. Dilúyese el líquido hasta unos 200 cm^3, se deja enfriar y se filtra por decantación, recogiendo el líquido filtrado en un matraz de 500 cm^3 y lavando repetidamente el residuo con solución diluída de carbonato sódico (1). Verificado el lavado, se calienta hasta la ebullición el líquido filtrado, para descomponer todo vestigio de peróxido de sodio que todavía existiere, y una vez frío se añade agua hasta enrase.

Para practicar la determinación del cromo, se toman 100 cm^3 del líquido (correspondientes a 0,4 gr de muestra), se acidifica con ácido clorhídrico, se agregan 10 cm^3 de yoduro potásico al 10 por 100, se diluye hasta 200-300 cm^3 y se procede a la valoración del yodo liberado, mediante la solución del tiosulfato, agregando engrudo de almidón cuando el líquido toma un color amarillo claro.

Multiplicando el número de cm^3 de tiosulfato empleados por su título con respecto al cromo, se obtiene la cantidad de cromo contenida en los 0,4 gr de muestra empleados.

b) DETERMINACIÓN DEL CROMO EN PRESENCIA DEL VANADIO Y MOLIBDENO.—Lograda la oxidación del cromo por fusión con peróxido de sodio (V. 1 *a*), se recoge en un vaso de 400-500 cm^3 el producto de la lixiviación, que en este caso junto al cromo en estado de cromato puede contener también vanadiatos y molibdatos alcalinos. Se neutraliza exactamente con ácido nítrico (anaranjado de metilo como indicador), se calienta hasta la ebullición y se agrega un ligero exceso de solución de nitrato mercurioso al 10 por 100.

Precipitan en estas condiciones el cromo, el vanadio, el molibdeno, el tungsteno y el fósforo. Caliéntase a la ebullición, y una vez sedimentado el precipitado, se comprueba mediante nueva adición de nitrato mercurioso que la precipitación es completa, se neutraliza el líquido con algunas gotas de amoníaco, en caso de haberse vuelto

(1) Si en el residuo quedan todavía vestigios de cromo, se funde con carbonato sodopotásico, se lixivia el producto de la disgregación y se agrega la nueva solución a la del primer tratamiento.

ácido, y se recoge por fin el precipitado sobre un filtro, lavándolo primero con agua y después con una solución diluidísima de nitrato mercurioso. Incinérase después, debajo de una vitrina con fuerte tiro, el filtro con todo el precipitado, en crisol de platino abierto, para eliminar el mercurio; se calcina fuertemente el residuo, y una vez frío se mezcla en el mismo crisol con 8-10 partes de una mezcla preparada con 4 partes de carbonato sódico y 1 parte de bitartrato potásico, y se calienta cuidadosamente, procurando no apurar el caldeo hasta quemar completamente el residuo carbonoso.

En tales condiciones, el cromo se mantiene en estado de óxido, mientras el vanadio, el molibdeno y el tungsteno forman las sales sódicas de los respectivos ácidos. Terminada la disgregación, se pone el crisol en un vaso, se añade agua, se calienta para disolver la masa, se saca el crisol y se recoge en un filtro el residuo insoluble formado por el óxido de cromo y por carbón; se lava primero con agua que contenga un poco de carbonato sódico y luego con agua acidulada con ácido nítrico, se deseca y se calcina en crisol de platino tarado. El óxido de cromo así obtenido puede pesarse directamente. Si como comprobación se desea practicar la determinación volumétrica, se disgrega el óxido con la mezcla de carbonato sódico y óxido de magnesio (V. Ferrosilicio), se disuelve la masa obtenida en ácido clorhídrico, se añade agua hasta enrase en un matraz de 500 cm^3, y sobre una parte alícuota (100 cm^3) se procede a la determinación del cromo (V. 1 *a*).

2. Determinación del carbono, del silicio, del fósforo, del azufre y del arsénico.—Para la determinación de estos elementos se siguen los métodos usados para el análisis de los aceros comunes (V. Hierro, n. 1, 2, 4, 5 y 6).

3. Determinación del manganeso.—Para determinar el manganeso en los aceros al cromo, se disuelve en ácido clorhídrico el residuo que queda por disolver en la lixiviación de la masa fundida (n. 1 *a*), y en la solución clorhídrica que contiene todo el hierro y el manganeso se determina el manganeso (V. Ferrosilicio, n. 3).

* * *

Los aceros al cromo pueden contener de 0,3 a 4 por 100 de cromo (en general 1-2 por 100); de 0,3 a 1,6 por 100 de carbono; de 0,05 a 0,3 de silicio; de 0,5 a 1 por 100 de manganeso, y vestigios de fósforo y azufre (0,01-0,04 por 100). Los aceros extraduros contienen 2-3 por 100 de cromo y 1,5-1,6 de carbono. A menudo asócianse también al cromo el níquel, el vanadio, el tungsteno, el silicio, etc. (aceros al cromoníquel, al cromovanadio, al cromotungsteno, al cromosilicio).

Hay que observar que pequeñas cantidades de cromo (menos de 0,1 %) se encuentran en casi todos los aceros comunes.

En la siguiente tabla se expone, como ejemplo, la composición de algunos tipos comerciales de aceros al cromo (Geiger):

TABLA IX.

Ejemplos de análisis de aceros al cromo

Número de orden	C	Si	Mn	P	S	Cr
	%	%	%	%	%	%
1	0,311	0,149	0,98	0,039	0,031	0,361
2	0,382	0,279	1,03	0,035	0,042	1,045
3	0,895	0,280	0,97	0,018	0,014	0,480

ACEROS AL NÍQUEL

Los aceros al níquel son especialmente apreciados por su resistencia y elasticidad.

Su análisis, además de la determinación de los elementos que de ordinario se encuentran en los aceros comunes, comprende especialmente la determinación del níquel y a veces también la del cromo y del tungsteno.

1. Determinación del níquel mediante la dimetilglioxima.—La dimetilglioxima precipita cuantitativamente, en solución amoniacal o en solución ligeramente acidulada por el ácido acético, el níquel en forma de níqueloxima: precipitado rojo, cristalino, que puede recogerse fácilmente en un crisol de Gooch, lavarse y pesarse.

Manera de operar. Según el contenido en níquel del metal que se examina, se pesan diferentes cantidades: 2 gr para los aceros con menos de 3 por 100, y cantidades proporcionalmente menores para los aceros más ricos (1); y se atacan, en cápsula de porcelana cubierta con un vidrio de reloj, con ácido nítrico de D = 1,2. Evapórase a sequedad, calcínase y trátase con ácido clorhídrico, como se ha indicado para la determinación del silicio en los aceros y en las fundiciones (pág. 235).

A la solución clorhídrica, purgada de la sílice y diluída hasta 200-300 cm^3, se agregan, por cada gramo de metal empleado, unos 7 gr de ácido tartárico, disueltos en un poco de agua, y se alcaliniza con amoníaco diluído de manera que se obtenga una solución perfectamente límpida.

Acidifícase de nuevo ligeramente con ácido clorhídrico, se calienta hasta casi ebullición y gota a gota, y agitando se agregan,

(1) Para los aceros con 10-25 por 100 de níquel es recomendable usar 1 gr, y una vez eliminada la sílice, pesándola si conviene, diluir hasta un volumen conocido y tomar para la determinación una parte alícuota que venga a contener unos 0,05 gr de níquel.

según la cantidad de níquel presente, 10-20 cm³ de solución alcohólica al 1 por 100 de dimetilglioxima (por cada 0,05 gr de níquel se necesitan unos 20 cm³) y después, poco a poco, se agrega amoníaco hasta reacción ligeramente alcalina (debe percibirse netamente el olor). El níquel se separa en forma de un abundante precipitado cristalino. Al cabo de algunos minutos, agregando otros 5-10 cm³ de solución de dimetilglioxima, se observa si la precipitación es completa, y en caso positivo se calienta durante cerca de media hora al baño maría; después de enfriar se filtra, recogiendo el precipitado en un crisol de Gooch tarado, y se lava reiteradamente recipiente y precipitado con agua caliente. Desécase a 120° y pésase.

Multiplicando por 0,2032 la cantidad de níqueloxima pesada se obtiene el níquel contenido en la muestra empleada (1).

2. Determinación del carbono, del fósforo y del azufre.—Véase Hierro, 1, 4, 5.

3. Determinación del silicio.—Cuando también se desea determinar el silicio, se pesa la sílice que se separa en el ataque de la muestra con ácido nítrico (V. n. 1, y Hierro 2).

4. Determinación del manganeso.—En presencia de pequeñas cantidades de níquel, para determinar el manganeso, se puede usar el método volumétrico de Volhard (pág. 270).

En cambio, si el níquel se halla en fuertes cantidades, conviene disolver la muestra en ácido clorhídrico, eliminar el hierro mediante el tratamiento con éter, en el aparato de Rothe, y proceder, en la solución clorhídrica, a la separación del níquel del manganeso con amoníaco y agua de bromo.

5. Determinación del cromo.—V. Análisis de los aceros al cromoníquel.

6. Determinación del tungsteno.—Sepárase primero el tungsteno en forma de ácido túngstico, siguiendo las normas indicadas para el análisis de los aceros al tungsteno (pág. 257), y en el líquido filtrado se determina el níquel por el método expuesto.

* * *

Los aceros al níquel contienen de ordinario 0,5 a 10 por 100 de níquel: pero a veces el contenido en níquel puede llegar a 25 por 100, especialmente en los aceros para corazas, y aun a veces más (el acero *Invar* contiene 46 por 100 de níquel y 0,15 por 100 de carbono). Al níquel se asocia a menudo también el cromo (aceros al cromoníquel).

En la siguiente tabla se expone, como ejemplo, la composición de algunos de los tipos más corrientes de aceros al níquel (Geiger):

---

(1) Para la determinación volumétrica del níquel en los aceros, véase Belasio y Marchionneschi: *Annali di Chim. appl.*, 1914, I, pág. 133.

TABLA X.

Ejemplos de análisis de aceros al níquel

Aceros al níquel para:	C	Si	Mn	P	S	Ni
	%	%	%	%	%	%
Molinos de bolas	0,07	0,345	0,65	0,045	0,057	0,246
Frenos	0,361	0,280	0.68	0,023	0,035	3,85
Tubos para cañones (americanos).	0,39	0,197	0,75	0,02	0,032	2,62
Ruedas dentadas	0,25	0,216	0,52	0,011	0,019	1,85

ACEROS AL MANGANESO

Los aceros al manganeso son apreciados por su dureza y resistencia, y tienen propiedades análogas a las de los aceros al níquel, sobre los cuales presentan la ventaja del menor coste. Desde el punto de vista analítico, pueden ser considerados como aceros comunes muy ricos en manganeso. Su análisis comprende, por lo tanto, la determinación de los elementos que comúnmente se encuentran en los aceros comunes.

1. Determinación del silicio y del manganeso —Atácanse 2,5 gr de la muestra con ácido nítrico de D = 1,18, se evapora a sequedad, se calcina, se trata con ácido clorhídrico y se evapora de nuevo calentando al fin a 135° para insolubilizar completamente la sílice. Trátase luego con ácido clorhídrico, y procédese como se ha expuesto en la página 235.

En el líquido filtrado, recogido en matracito tarado, se determina el manganeso por el método volumétrico de Volhard o por el método electrolítico (V. más adelante en Ferromanganeso).

2. Determinación del carbono, del fósforo y del azufre. —Véase Hierro, 1, 4, 5.

* * *

En la siguiente tabla figura la composición de los aceros al manganeso más usados (Geiger):

TABLA XI.

Ejemplos de análisis de aceros al manganeso

Número de orden	C	Si	Mn	P	S
	%	%	%	%	%
1	0,320	0,311	6,32	0,077	0,036
2	0,585	0,265	9.61	0,086	0,042
3	0,804	0,280	8,70	0,034	0,015
4	1,085	0,241	12,24	0,068	0,012

ACEROS AL TUNGSTENO

Los aceros al tungsteno son muy duros, y por esto sirven especialmente para la fabricación de herramientas. imanes permanentes, etc.

Su análisis, además de la determinación de los elementos que se encuentran en los aceros comunes, comprende también la del tungsteno.

1. Determinación del silicio y del tungsteno. — En el ataque de los aceros al tungsteno con ácido nítrico, el silicio contenido en ellos se separa en forma de anhídrido silícico, y el tungsteno en forma de ácido túngstico. Recógese y pésase el precipitado y se trata con ácido fluorhídrico: la pérdida de peso corresponderá a la sílice y el residuo al ácido túngstico. De la cantidad de sílice y de ácido túngstico hallada, se deduce el contenido en silicio y en tungsteno del acero que se examina.

Manera de operar. Atácanse 2-5 gr de la muestra, finísimamente pulverizada, en cápsula cubierta con vidrio de reloj, con ácido nítrico de D = 1,18, se evapora la solución, se calcina para descomponer los nitratos, se trata el residuo con ácido clorhídrico, se evapora a sequedad y se calienta a 135° para insolubilizar la sílice, siguiendo las normas del n. 2 de la pág. 235. Humedécese el residuo con ácido clorhídrico concentrado, y se agrega ácido clorhídrico de D = 1,12 en la cantidad estrictamente necesaria para disolver en caliente el óxido de hierro. Evapórase hasta consistencia de jarabe, déjase enfriar, dilúyese con un volumen aproximadamente doble de agua acidulada con ácido clorhídrico, y al cabo de algunos minutos de reposo se filtra por decantación, recogiendo por fin el precipitado en un filtro y lavando con agua acidulada con ácido clorhídrico hasta que el líquido que pasa deje de dar la reacción del hierro con sulfocianuro (1). Una vez seco, se incinera, en crisol de platino, el filtro con todo el precipitado, se calcina el residuo a temperatura no muy elevada (no al soplete) y se pesa.

Para eliminar y determinar la sílice, se agrega a la mezcla pesada de ácido túngstico y sílice, un poco de ácido sulfúrico y algunos centímetros cúbicos de ácido fluorhídrico, y se procede como se ha expuesto en la pág. 234.

---

(1) Sucede a menudo que se forma en la cápsula un anillo amarillo de ácido túngstico difícilmente eliminable por simple lavado. Para quitarlo hay que frotar ligeramente la cápsula con un pedacito de papel de filtro humedecido con amoniaco. El pedacito de papel se agrega al resto de precipitado.

La pérdida de peso da la sílice, y de ésta se deduce el silicio que lleva la muestra pesada, multiplicando por 0,4693 el valor hallado; el residuo da el ácido túngstico, del cual se deduce la cantidad de tungsteno contenida en la muestra multiplicando el valor hallado por el factor 0,7931.

Si la muestra en examen contiene más de 10-15 por 100 de tungsteno resulta difícilmente atacada por el ácido nítrico, y entonces es recomendable recurrir desde luego a la disgregación (V. Ferrotungsteno).

Algunos otros tipos de aceros al tungsteno, y especialmente los aceros al cromotungsteno, aunque no tengan un elevado contenido en tungsteno, son difícilmente atacables por el ácido nítrico. En tal caso, terminada la reacción con ácido nítrico, se agregan algunas gotas de ácido clorhídrico concentrado, y cuando la reacción tiende de nuevo a amortiguarse se repite la adición de ácido clorhídrico hasta que el ataque sea completo.

Con frecuencia, el ácido túngstico purgado de la sílice puede contener pequeñas cantidades de hierro y cromo. En tal caso, el residuo pesado se disgrega con carbonato sódico-potásico, se trata la masa fundida con agua caliente, y se recoge en un filtro el residuo insoluble en agua, constituído por óxido de hierro, que se lava, calcina y pesa. En el líquido filtrado se determina el cromo volumétricamente (pág. 251). Restando del peso total (ácido túngstico más óxido de hierro y óxido de cromo) el óxido de hierro pesado y el óxido de cromo deducido del cromo hallado volumétricamente, se obtiene el valor del ácido túngstico puro.

2. Determinación del carbono.—Para los productos fácilmente atacables por los ácidos se puede usar el método de Corleis; mas para los difícilmente atacables hay que recurrir al método de combustión directa en corriente de oxígeno (Hierro, 1).

3. Determinación del manganeso, del fósforo y del azufre. — La determinación de estos tres elementos puede hacerse por los métodos descritos en Hierro, 3, 4, 5. Para alguna de tales determinaciones, por ejemplo, la del fósforo, se puede utilizar también la solución clorhídrica de la que se ha separado la sílice y el ácido túngstico.

* * *

Los aceros al tungsteno contienen en general de 2 a 10 por 100 de tungsteno (a veces hasta 20 por 100 y aún más); 0,5-1,5 por 100 de carbono; 0,2-0,7 por 100 de silicio; 0,4-2,5 por 100 de manganeso, y alguna vez pequeñas cantidades de fósforo. Pero un buen acero al tungsteno no debe contener más de 0,015 por 100 de fósforo.

El tungsteno se agrega siempre artificialmente a los aceros. En las fundiciones, en el hierro y en los aceros comunes en general, no se encuentra la presencia de tungsteno.

ACEROS AL VANADIO

Por su dureza y por su resistencia a choques y sacudidas, los aceros al vanadio se emplean para bastidores de locomotoras, piezas para automóviles, herramientas, etc.

Su análisis comprende la determinación de los elementos que normalmente se encuentran en los aceros (carbono, silicio, manganeso, fósforo, azufre, etc.), y además la del vanadio y alguna vez la del níquel, del cromo y del molibdeno, que con mucha frecuencia acompañan al vanadio en los aceros especiales.

1. **Determinación del vanadio.**—Transformando, por medio de la fusión con oxidantes, el vanadio en ácido vanádico, se le puede determinar fácilmente, según Holverscheit, por el método yodométrico, que consiste en reducir el ácido vanádico mediante el ácido bromhídrico, en recoger el bromo que se libera en la reacción (1) en una solución de yoduro potásico, y en valorar con tiosulfato el yodo puesto en libertad por el bromo.

Manera de proceder. Disuélvense 2-3 gr de muestra en una capsulita de porcelana, con ácido nítrico de D = 1,18, se evapora a sequedad, se calcina y los óxidos obtenidos se funden en crisol de níquel con 12-18 gr de peróxido de sodio, operando en todo como queda dicho para el análisis de los Aceros al cromo. Lixíviase la masa obtenida con agua caliente, y en el residuo insoluble en agua, desecado, se repite la fusión con carbonato sódico, en crisol de platino, lixiviando de nuevo con agua la masa fundida.

Reúnense las dos soluciones acuosas que contienen todo el vanadio en estado de vanadiato sódico, se hierve para descomponer el exceso de peróxido, se evapora hasta reducir el volumen del líquido a 30-40 cm^3, y por fin se vierte el líquido en el matracito del aparato de Bunsen (fig. 15), lavando con poquísima agua.

Neutralízase la solución alcalina con ácido clorhídrico concentrado, exento de cloro, se agregan al líquido, que ha tomado una coloración amarillenta, 30 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado y 1-3 gr de bromuro potásico, y se dispone el aparato como está indicado en la figura, haciendo penetrar el tubo abductor en la solución de yoduro potásico (5-10 gr de yoduro potásico exento de yodato) contenida en la retorta colectora, fijada en el soporte de modo que pueda girar sobre sí misma.

Caliéntase lentamente hasta que el líquido entre en ebullición, girando de vez en cuando un poco la retorta sobre sí misma para eliminar el aire que se acumula en ella, y se prosigue la ebullición

(1) $V_2O_5 + 2HBr = V_2O_4 + H_2O + Br_2$.

durante unos 10 minutos. Luego, sin interrumpir el caldeo, para evitar la absorción, se quita la retorta, lavando con agua el tubo abductor, y después de haberla enfriado con agua corriente, se vierte su contenido en un matraz, enjuagándola varias veces primero con agua y después con solución de yoduro potásico, y se valora el yodo liberado con una solución decinormal de hiposulfito, agregando engrudo de almidón cuando el líquido toma un color ligeramente amarillo claro. Un centímetro cúbico de solución $\frac{N}{10}$ de hiposulfito corresponde a 0,005106 gr de vanadio (1).

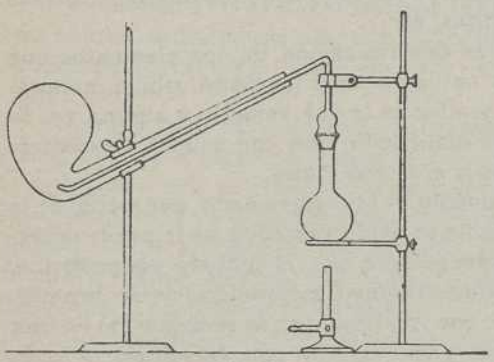


Fig. 15.

Si el líquido procedente de la lixiviación de las masas fundidas se presenta amarillo por la presencia de cromatos, es necesario, antes de proceder a la valoración del vanadio, eliminar el cromo. Después de haber hervido para descomponer el exceso de peróxido de sodio, se neutraliza exactamente con ácido nítrico, y se trata con nitrato mercuriosó para precipitar el cromo, el vanadio, etc. (V. Análisis de los Aceros al cromo). Recógese luego el precipitado en un filtro, se lava, y se calcina en crisol de platino para eliminar el mercurio, se funde el residuo con la mezcla de bitartrato y carbonato sódico y el producto de la disgregación se lixivia con agua caliente. En el residuo insoluble en agua se determina el cromo, y en la solución alcalina el vanadio por el método expuesto.

2. Determinación del carbono, del silicio, del manganeso, del fósforo y del azufre. — Procédese como para el análisis de los aceros comunes (V. Hierro, 1, 2, 3, 4, 5).

3. Determinación del níquel.—Como para el análisis de los aceros al níquel.

4. Determinación del molibdeno. — Realizada la reducción del ácido vanádico, se trata el líquido que queda en el matracito (y que con el vanadio en estado de sal de vanadilo contiene el molibdeno en estado de ácido molíbdico), con hidrógeno sulfurado en un frasco

(1) Si el vanadio se halla presente en pequeñísimas cantidades en el acero examinado, es necesario partir de 10-15 gr de muestra, disolverlos en ácido clorhídrico, eliminar el hierro mediante extracción con éter en el aparato de Rothe, evaporar la solución clorhídrica que contiene el vanadio en presencia de ácido sulfúrico y fundir con hidrato sódico y peróxido de sodio los sulfatos obtenidos, para transformar el vanadio en vanadiato sódico.

a presión; recógese en un crisol de Gooch el sulfuro de molibdeno precipitado, para convertirlo en trióxido, como está indicado para la determinación del molibdeno en los Aceros al molibdeno, y se pesa.

5. **Determinación del cromo.**—V. lo dicho en la pág. 260.

* * *

El contenido en vanadio, en los aceros al vanadio, oscila en general alrededor del 0,2 por 100, y difícilmente pasa de 1 por 100.

Al vanadio se asocian con frecuencia el cromo y el níquel para obtener los aceros al cromovanadio, al níquelvanadio y al cromoníquelvanadio, que poseen las preciosas propiedades de los aceros al vanadio y las de los aceros al cromo y al níquel.

Pequeñas cantidades de vanadio pueden hallarse también en las fundiciones comunes cuando se emplean para su fabricación minerales vanadíferos.

La siguiente tabla expone, como ejemplo, la composición de algunos aceros al vanadio, al níquelvanadio y al cromoníquelvanadio (Mars, Geiger):

TABLA XII.

Ejemplos de análisis de aceros al vanadio

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Va
Acero al vanadio	%	%	%	%	%	%	%	%
Para bastidores de locomotoras	0,28	0,28	0,57	—	—	—	—	0,22
Para herramientas y aparatos.	1,20	0,20	0,25	—	—	—	—	0.6-1,00
Acero al níquelvanadio								
Para ruedas dentadas para automóviles	0,052	0,316	0,67	0,012	0,028	6,68	—	0,26
Acero al cromoníquel-vanadio								
Para cubos de automóvil . .	0,068	0,184	0,48	0,026	0,033	5,72	1,18	0,19

ACEROS AL MOLIBDENO

Los aceros al molibdeno son muy dúctiles, elásticos y resistentes a la rotura, por lo cual se emplean en general para herramientas, aunque en general se prefieren para el mismo objeto los aceros al tungsteno, menos costosos.

Su análisis, además de la determinación de los elementos que de ordinario se encuentran en los aceros comunes (carbono, silicio, manganeso, fósforo, azufre), comprende también la del molibdeno, y a veces la del tungsteno, del cromo, del níquel, etc.

1. **Determinación del molibdeno.**—Separado el hierro del molibdeno mediante fusión con peróxido de sodio y lixiviación, con agua, del producto de la fusión, se precipita en la solución acuosa el molibdeno con hidrógeno sulfurado, y el sulfuro separado se transforma, por calcinación, en trióxido, que una vez depurado si fuese preciso, se pesa.

Manera de operar. Atácanse 2-3 gr de muestra en una capsulita de porcelana, cubierta con vidrio de reloj, con ácido nítrico de D = 1,18, se evapora la solución hasta sequedad, se calcina ligeramente para descomponer los nitratos, y se funden en crisol de níquel, con peróxido de sodio, los óxidos obtenidos, operando como se ha descrito para el análisis de los Aceros al cromo. Lixíviase luego la masa fundida con agua caliente, agregando peróxido de sodio si la masa es más o menos verde por la presencia de manganatos, se hierve y se filtra, lavando con agua caliente.

El residuo, desecado, se funde de nuevo con carbonato sódico, y se lixivia de nuevo con agua caliente la masa fundida, para recuperar las pequeñas porciones de molibdeno que pueden haber quedado en el residuo insoluble en agua. Júntanse los dos líquidos, que además del molibdeno en estado de molibdato sódico pueden contener también vanadio, tungsteno, cromo, fósforo, silicio, etc., y si se está en presencia de considerables cantidades de molibdeno, se completa un volumen conocido, y para la determinación se toma una parte alícuota. Mas si la cantidad de molibdeno es exigua, se opera sobre todo el filtrado.

Para determinar el molibdeno se reduce el volumen de la solución que lo contiene a 50-60 cm^3, se neutraliza la mayor parte de los álcalis con ácido sulfúrico, se agregan 25 cm^3 de amoníaco concentrado y se somete a la acción del hidrógeno sulfurado. Al cabo de algún tiempo, se acidifica (1) la solución con ácido sulfúrico diluído y se calienta hasta la ebullición sin dejar de hacer pasar hidrógeno sulfurado, y por fin se deja enfriar, siempre en corriente de hidrógeno sulfurado. Una vez fría, se filtra el sulfuro de molibdeno separado, a través de un crisol de Gooch tarado, se lava primero con agua acidulada con ácido sulfúrico, y luego con alcohol, y se deseca a 100°. Pónese el crisol, cubierto con un vidrio de reloj, en un crisol de níquel, de suficiente capacidad, y se calienta con una pequeñísima llama con objeto de transformar el sulfuro de molibdeno en trióxido. En cuanto desaparece el olor de anhídrido sulfuroso, se quita el vidrio de reloj y se sigue calentando hasta peso constante, regulando el caldeo de modo que el fondo del crisol de níquel esté candente.

Multiplicando el peso del trióxido de manganeso así obtenido,

---

(1) Si existe tungsteno, antes de acidificar se agrega un poco de ácido tartárico para impedir que por la acidificación se precipite.

que si está puro es de color amarillo claro, por el factor 0,6667, se obtiene el molibdeno existente en la muestra pesada, o en la parte alícuota tomada.

Junto con el trióxido de molibdeno pueden hallarse a veces pequeñas cantidades de sílice. En tal caso se disuelve el trióxido de molibdeno pesado, vertiendo amoníaco en el crisol, y después de bien lavado se deseca y pesa el residuo, constituído por sílice, y se resta la sílice hallada del peso total de trióxido de molibdeno. Si existe vanadio (color pardo del trióxido) se disuelven en un poco de hidrato sódico los óxidos pesados; en la solución alcalina se determina el vanadio (V. Aceros al vanadio), y se resta el valor del pentóxido V_2O_5 correspondiente, del peso del trióxido de molibdeno hallado.

2. Determinación del silicio y del tungsteno.—Para determinar el silicio y el tungsteno en los aceros al molibdeno se siguen las normas indicadas para la determinación de estos elementos en los Aceros al tungsteno.

3. Determinación del carbono, del manganeso, del fósforo y del azufre.—Para estas determinaciones, se pueden emplear los métodos expuestos para el análisis de los aceros comunes (V. Hierro, 1, 3, 4,5).

4. Determinación del cromo.—Tómase una parte alícuota de la solución acuosa procedente de la lixiviación de la masa fundida con peróxido de sodio, y se determina el cromo por el método expuesto en la pág. 252 para la determinación del cromo en presencia del molibdeno.

5. Determinación del níquel.—Síguese el procedimiento descrito para la determinación del níquel en los Aceros al níquel.

* * *

Los aceros al molibdeno contienen por término medio 0,5 a 5 por 100 de molibdeno (rara vez hasta 10-12 por 100), al cual se asocian con frecuencia el cromo, el níquel, etc.; y contienen además las cantidades de carbono, silicio, fósforo, etc., que se encuentran normalmente en los aceros comunes.

Los aceros al molibdeno con 3-4 por 100 de molibdeno y 1-1,5 por 100 de carbono sirven también para la fabricación de imanes permanentes.

ACEROS AL SILICIO

Los aceros al silicio tienen un límite de elasticidad muy elevado y una notable resistencia a los choques; por esto se emplean en la fabricación de muelles.

Su análisis comprende esencialmente la determinación del silicio y del carbono y la de los demás elementos que de ordinario existen en los aceros (Mn, P, S, etc.).

Las determinaciones se pueden practicar según los métodos expuestos para el análisis del hierro, de los aceros y de las fundiciones (V. Hierro).

* * *

Los dos tipos más comunes de aceros al silicio contienen: 1.° Carbono 0,45-0,50 por 100, silicio 1,5-1,2 por 100; 2.° Carbono 0,65-0,70 por 100, silicio 0,90-0,80 por 100. Los aceros al silicio con 2-3 por 100 de silicio y exentos de carbono grafítico, sirven también para planchas de dínamo, para carriles, etc.

ACEROS AL CROMONÍQUEL

Los aceros al cromoníquel poseen la dureza de los aceros al cromo, y la resistencia de los aceros al níquel. Por esto sirven para la fabricación de órganos de máquinas sometidos a grandes esfuerzos, para corazas, proyectiles, etc.

Su análisis, además de la determinación de los elementos que de ordinario se encuentran en los aceros comunes, comprende también la del cromo y del níquel.

1. Determinación del cromo y del níquel.—Sobre dos porciones diversas de la muestra se determinan respectivamente el cromo y el níquel por los métodos expuestos para el análisis de los aceros al cromo y de los aceros al níquel.

2. Determinación del carbono, del silicio, del manganeso, del fósforo y del azufre.—Se procede como para el análisis de los aceros al cromo y de los aceros al níquel.

* * *

Los aceros al cromoníquel para órganos de máquina tienen la siguiente composición media: cromo 0,2-0,5 por 100, níquel 2,5-2,8 por 100, carbono 0,35 por 100; los destinados a corazas: cromo 0,2-0,9 por 100, níquel 1,7-2,8 por 100, carbono 0,2-0,4 por 100; los destinados a proyectiles: cromo 0,65-2 por 100, níquel 2-2,60 por 100, carbono, 0,6-0,8 por 100.

ACEROS AL CROMOTUNGSTENO

Los aceros al cromotungsteno tienen la propiedad de conservar el temple aun a elevadas temperaturas; por esto se usan especialmente para la fabricación de herramientas para el trabajo de los metales.

Su análisis, además de la determinación del carbono, del silicio y en general de los elementos que de ordinario se encuentran en los aceros comunes, comprende la determinación del cromo y del tungsteno.

1. **Determinación del cromo y del tungsteno.**— Atácanse 2-3 gr de la muestra con ácido nítrico, se evapora, se calcina y se funden los óxidos obtenidos con peróxido de sodio, como para el análisis de los Aceros al cromo. Lixíviase con agua el producto de la fusión, y se recoge la solución acuosa en un matraz tarado. Sobre una parte alícuota del líquido se determina el cromo como se ha descrito para la determinación del cromo en los Aceros al cromo (el ácido túngstico presente no estorba). Sobre otra parte alícuota idéntica se precipitan el cromo y el tungsteno con nitrato mercurioso (V. Aceros al cromo), se calcina el precipitado, para eliminar el mercurio, y se pesa el residuo, constituído por trióxido de tungsteno y óxido de cromo. Restando de la suma $WO_3 + Cr_2O_3$, el óxido de cromo deducido del cromo hallado volumétricamente, se obtiene la cantidad de trióxido de tungsteno contenida en la parte alícuota empleada, y de ésta se deduce el contenido en tungsteno de la muestra. Conviene asegurarse, mediante tratamiento con ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico, de que junto con los óxidos de cromo y de tungsteno no se halla sílice.

2. **Determinación del carbono, del silicio, del manganeso, del fósforo y del azufre.**—Se procede como para el análisis de los aceros al cromo y de los aceros al tungsteno.

* * *

En la siguiente tabla figura la composición de las marcas más usadas de aceros al cromo-tungsteno:

TABLA XIII.

Ejemplos de análisis de aceros al cromo-tungsteno

Número de orden	W	Cr	Fe	C	Si	Mn
	%	%	%	%	%	%
1	15,50	4,50	79,00	0,43	0,22	0,17
2	13,50	8,00	77,00	0,60	0,40	0,30
3	12,00	3,00	83,00	0,71	0,20	0,30
4	9,5	2,05	88,00	0,45	0,60	0,18
5	7,00	2,10	90,00	0,20	0,25	0,18

ACEROS AL CROMOVANADIO

Los aceros al cromovanadio poseen todas las preciosas propiedades de los aceros al vanadio, unidas a las de los aceros al cromo; sirven para la preparación de órganos de máquina sometidos a

esfuerzos bruscos y sacudidas, como por ejemplo, piezas de automóviles, muelles, etc.

Además de la determinación de los elementos generalmente contenidos en los aceros comunes, su análisis comprende la del cromo y la del vanadio.

1. Determinación del cromo y del vanadio.—Se efectúa como para la determinación del vanadio en los Aceros al vanadio que contienen cromo.

2. Determinación del carbono, del silicio, del manganeso, del fósforo y del azufre. — Opérase como para el análisis de los Aceros al cromo y de los Aceros al vanadio.

* * *

En la siguiente tabla se da la composición de algunos tipos de aceros al cromovanadio (Geiger, Eschard):

TABLA XIV.

Ejemplos de análisis de aceros al cromovanadio

Aceros al cromovanadio para	C	Si	Mn	P	S	Cr	Va
	%	%	%	%	%	%	%
Bastidores de automóviles.	0,263	0,116	0,43	0,013	0,009	0,934	0,18
Puntas de brocas	0,518	0,208	0,86	0,027	0,016	1,265	0,16
Muelles	0,44	0,173	0,83	—	—	1,044	0,18

ALEACIONES FERROMETÁLICAS

Las *aleaciones ferrometálicas* son una suerte de fundiciones, obtenidas en el alto horno o en el horno eléctrico, que junto con el hierro contienen cantidades más o menos grandes de algún otro elemento y que sirven para la preparación de aceros especiales (por ejemplo, el ferrocromo, el ferrotungsteno, etc.) o para la afinación de la fundición y de los aceros (por ejemplo, el ferrosilicio, el ferroaluminio, etc.).

El análisis cualitativo de orientación para los diversos elementos se lleva a cabo de modo análogo al descrito para el de los aceros especiales (V. pág. 249).

FERROSILICIO

El ferrosilicio se prepara generalmente fundiendo en el horno eléctrico una mezcla de arena, cok y óxido de hierro, y sirve para la afinación de la fundición y de los aceros. El análisis del ferrosilicio únicamente tiene de ordinario por objeto establecer el tanto por ciento de silicio, pero algunas veces puede interesar la determinación de las impurezas que lo acompañan, como por ejemplo el carbono, el manganeso, el fósforo, el azufre, etc.

INTERCAMBIO REVISTAS PARA BIBLIOTECAS PUBLICACIONES

Los diversos tipos de ferrosilicio que hoy se encuentran en el comercio son casi siempre de elevada riqueza en silicio (más de 25-30 por 100), y en consecuencia son insolubles o incompletamente solubles en los ácidos, y para el ataque hay que recurrir a la disgregación.

1. Determinación del silicio.—Para proceder a la determinación del silicio se puede disgregar la muestra con carbonato sódico y peróxido de sodio, o bien con carbonato sódico y óxido de magnesio.

a) DISGREGACIÓN MEDIANTE CARBONATO SÓDICO Y PERÓXIDO DE SODIO (1).—Mézclanse íntimamente, en crisol de níquel algo grande, 0,3-0,5 gr de la muestra con 12-15 partes de peróxido de sodio (exento de sílice) y 6-7 partes de carbonato sódico anhidro, se cubre el crisol y se calienta al principio con mucho cuidado. Cuando la reacción tiende a amortiguarse, se eleva gradualmente la temperatura, cuidando de calentar el crisol más bien alrededor de las paredes que en el fondo, hasta que la masa se halle en fusión tranquila.

Terminada la disgregación, se pone el crisol, frío, en una cápsula, se disuelve la masa en agua caliente, se separa el crisol, lavándolo, se acidifica netamente con ácido clorhídrico, se evapora a sequedad en cápsula de porcelana y se calienta el residuo en estufa a 135° para insolubilizar la sílice, procediendo luego para todo lo demás según las normas señaladas para la determinación del silicio en el Hierro. Es preciso observar que en el caso actual hay que evaporar otra vez a sequedad el líquido de que se ha separado por filtración la sílice y calentar de nuevo el residuo a 135° para recuperar las pequeñas porciones de sílice que siempre quedan en disolución. En la solución clorhídrica se puede determinar el manganeso y el fósforo (pág. 268). También en este caso hay que asegurarse de la pureza de la sílice obtenida, procediendo al tratamiento con ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico, como se ha dicho en la pág. 234.

---

(1) La exactitud del método fué comprobada por Namias: *Ind. Chim. e Metall.*, 1915, pág. 281.

b) DISGREGACIÓN MEDIANTE CARBONATO SÓDICO Y ÓXIDO DE MAGNESIO. — Mézclanse 0,3-1 gr de muestra, finísimamente pulverizada en mortero de ágata, con unas 10 partes de una mezcla íntima de carbonato sódico y óxido de magnesio (2 partes de carbonato sódico y 1 parte de óxido de magnesio), se pone la mezcla en un crisol de platino suficientemente grande, en cuyo fondo se dispone una ligera capa de la mezcla de carbonato sódico y magnesia, y se calienta durante cosa de 1 hora con una buena llama Bunsen, manteniendo tapado el crisol, y luego durante media hora al soplete.

Una vez fría se hace caer la masa cuajada en una cápsula de porcelana, y se lava el crisol primero con agua y después con ácido clorhídrico, se agrega poco a poco más ácido clorhídrico hasta disolución completa del óxido de hierro y de magnesio (por cada 10 gr de mezcla se necesitan unos 45 cm^3 de ácido clorhídrico de D = 1,12) y se evapora a sequedad, procediendo por lo demás como se ha indicado para el método precedente.

2. Determinación del carbono.—Tratándose de productos inatacables por los ácidos, la determinación del carbono debe efectuarse por combustión directa en corriente de oxígeno (V. Hierro, 1, *b*).

3. Determinación del manganeso.—*a)* Recógese en un matraz tarado la solución clorhídrica que se obtiene en la determinación del silicio según 1 *a* o según 1 *b*, se disuelve el residuo que queda por el tratamiento de la sílice con ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico, en ácido clorhídrico, o si es insoluble en él, se disgrega con carbonato sódico, y se disuelve la masa fundida en ácido clorhídrico, y así en uno como en otro caso, se une la solución clorhídrica a la contenida en el matracito tarado, se completa el volumen, y sobre partes alícuotas se valora el manganeso por el método de Volhard (V. Ferromanganeso).

b) En presencia de cromo o de vanadio se disgregan 0,2-2 gr de muestra con la mezcla de carbonato sódico y óxido de magnesio (V. 1, *b*) y se lixivia el producto de la disgregación con agua caliente (si la masa está teñida de verde por la presencia de manganatos, se agrega, para reducirlos, una pequeña cantidad de peróxido de sodio, y se hierve por algún tiempo para descomponer el exceso de reactivo). Recógese el residuo en un filtro, lávase con agua caliente, disuélvese en ácido clorhídrico concentrado, haciendo hervir hasta eliminación del cloro, y una vez frío, se diluye hasta 250 cm^3 en un matraz tarado, y sobre partes alícuotas se valora el manganeso por el método de Volhard (V. Ferromanganeso).

4. Determinación del fósforo. — *a)* Tómase una parte alícuota de la solución clorhídrica, después de haber eliminado la sílice (V. 1, *a* y *b*), se concentra hasta consistencia siruposa y se precipita el fósforo con el reactivo molíbdico (V. Determinación del fósforo en el Hierro).

b) Se disgregan 1-3 gr de muestra con la mezcla de carbonato sódico y magnesia (V. 1, *b*), se trata el producto de la disgregación con ácido clorhídrico y se insolubiliza la sílice. Eliminada ésta, se evapora a sequedad la solución clorhídrica, se trata con ácido nítrico y se precipita el fósforo con el reactivo molibdico.

5. Determinación del azufre. — Disgréganse 1-3 gr de muestra con carbonato sódico y magnesia (V. 1, *b*). Trátase la masa con agua bromada, hiérvese hasta eliminación del bromo, acidúlase con ácido clorhídrico hasta disolución del óxido de hierro y de magnesio, se insolubiliza la sílice, se trata el residuo con ácido clorhídrico diluído, y eliminada la sílice, en el líquido filtrado se precipita el ácido sulfúrico formado, con cloruro de bario (V. Determinación gravimétrica del azufre en el Hierro).

* * *

Los tipos de ferrosilicio más comunes en el comercio tienen los siguientes tantos por ciento de silicio: 20/25, 25/30, 50/60, 75, 80/90. Los tipos de elevada riqueza son los más apreciados.

El ferrosilicio contiene también como impurezas pequeñas cantidades de carbono, de manganeso, de fósforo y de azufre, y a veces también calcio. El fósforo es un elemento perjudicial, y el límite máximo tolerado es de 0,15-0,20 por 100.

La siguiente tabla da la composición media de los tipos comerciales más comunes (Geiger):

TABLA XV.

Ejemplos de análisis de Ferrosilicio

	I	II	III	IV	V	VI
	%	%	%	%	%	%
Silicio. . . .	25,89	29,66	51,80	53,75	51,20	75,67
Hierro. . . .	72,92	72,99	47,30	45,09	48,89	23,01
Carbono . . .	0,52	—	0,30	0,11	—	0,31
Manganeso . .	0,42	0,56	0,35	0,11	0,37	0,26
Azufre . . .	0,03	0,01	0,02	0,005	0,007	0,01
Fósforo . . .	0,04	0,30	0,04	0,041	0,04	0,04
Aluminio. . .	—	0,30	—	0,60	0,17	—
Cromo. . . .	—	0,25	—	—	—	—
Cobre. . . .	—	—	—	0,04	—	—
Cal.	—	—	—	0,05	0,21	—

FERROMANGANESO Y FUNDICIÓN ESPECULAR
(Spiegel)

El ferromanganeso se obtiene en general en los altos hornos con mezclas de minerales de hierro y de manganeso, y sirve para la desoxidación de los aceros, para la preparación de los aceros al man-

ganeso y de otras aleaciones especiales. Es de color blanco ligeramente amarillento, compacto, de estructura granular, a veces cruzada, especialmente en los de elevada riqueza, por cristales aciculares azulados iridiscentes.

La *Fundición especular* viene a ser una fundición blanca muy rica en manganeso, con una estructura lamelar particular, y superficie brillante a veces iridiscente, y tiene los mismos usos que el ferromanganeso.

El análisis del ferromanganeso y de la fundición especular, además de la determinación del manganeso, que es la más importante, puede comprender las del carbono, silicio, fósforo, azufre, etc., que en cantidad mayor o menor siempre están contenidos en los productos comerciales.

1. Determinación del manganeso. — Para la determinación del manganeso en el ferromanganeso y en general en las fundiciones manganesíferas, se propusieron numerosísimos métodos, tanto ponderales como volumétricos y electrolíticos. Aquí se describen: el método volumétrico de Volhard, con las últimas modificaciones debidas a Wolff, Schöffel y Donath, y el método electrolítico.

a) Determinación volumétrica. El método se funda en que si se agrega a una solución neutra de una sal de manganeso, permanganato potásico, todo el manganeso que existía en el líquido se oxida a expensas del permanganato, y precipita, junto con el contenido en la solución de permanganato agregada, en forma de bióxido: terminada la oxidación, si se agrega más permanganato, queda éste inalterado y tiñe al líquido de rojo violeta, desempeñando el papel de indicador. De la cantidad de permanganato necesaria para la completa oxidación, se deduce la cantidad de manganeso que existía en la solución.

Reactivos: 1.° Una solución de permanganato potásico. Disuélvense 3,2 gr de permanganato potásico purísimo en agua destilada previamente hervida, y se diluye el líquido hasta 1 litro.

2.° Una solución de arsenito sódico. Disuélvense 1,6 gr de anhídrido arsenioso purísimo y 0,8 gr de hidrato sódico puro en agua, calentando si es necesario, y se diluye hasta 1 litro. 1 cm^3 de esta solución corresponde a unos 0,5 cm^3 de la solución de permanganato.

Valoración de la solución de permanganato (según Sörensen). Pésanse exactamente unos 0,3 gr de oxalato sódico purísimo, en pequeños cristales y desecado en estufa a 100°, se disuelven en 500-600 cm^3 de agua hirviente, se agregan 50 cm^3 de ácido sulfúrico diluído (1 volumen de ácido y 5 de agua), y de una bureta se deja caer la solución de permanganato hasta que el líquido adquiera una coloración ligerísimamente roja persistente. Equivaliendo 670,00 gr de oxalato sódico, respecto al permanganato, a 164,79 gr

de manganeso en estado de sal, la cantidad de manganeso correspondiente al permanganato empleado vendrá dada por la proporción:

$$670{,}00 : 164{,}79 = P : x$$

siendo P la cantidad de oxalato pesada. Dividiendo el valor de x por el número de centímetros cúbicos de solución de permanganato usados, se viene en conocimiento de la cantidad de manganeso a que corresponde 1 cm³ de la solución de permanganato (1).

Manera de proceder. Pésanse 1-2 gr de muestra si se trata de ferromanganeso, 2-5 gr si de fundición especular, y se atacan con ácido nítrico de D = 1,18, siguiendo las normas prescritas en 2, pág. 235. Verificado el ataque, se evapora, se calcina, para descomponer los nitratos, se trata con ácido clorhídrico, se insolubiliza y filtra la sílice, que si conviene se puede determinar, y se recoge la solución clorhídrica, que contiene el manganeso, en un matraz tarado de 250-500 cm³, donde una vez frío se agrega agua hasta enrase. Para llevar a cabo la valoración del manganeso se toman partes alícuotas, procurando que en cada porción existan 40-80 mg de manganeso.

Si la muestra es muy rica en manganeso, y contiene por lo tanto poco hierro, conviene agregar a cada porción 5-10 cm³ de solución de cloruro férrico (500 gr de cloruro férrico purísimo, disueltos en agua acidulada con ácido clorhídrico, y diluído hasta 1 litro). En este caso conviene comprobar, mediante una prueba en blanco practicada en las mismas condiciones en que se opera en la valoración del manganeso, que el cloruro férrico no consume permanganato, y si lo consume se tendrá en cuenta en los cálculos.

Ensayo preliminar. Antes de proceder a la valoración, hay que hacer un ensayo de exploración para conocer la cantidad de permanganato que se debe agregar.

Tómase una parte alícuota de la solución, se introduce en un matraz de 1 litro, se agregan algunas gotas de agua oxigenada al 30 por 100 para oxidar todo vestigio de sal ferrosa, y se calienta a la ebullición para eliminar completamente el exceso de oxidante. Al cabo de 10-15 minutos de ebullición, se diluye el líquido con agua

---

(1) La reacción entre oxalato sódico y permanganato ocurre en este sentido:

$$5\,Na_2C_2O_4 + 2\,K\,Mn\,O_4 + 8\,H_2SO_4 = 2\,Mn\,SO_4 + K_2SO_4 + 5\,Na_2SO_4 + 10\,CO_2 + 8\,H_2O.$$

La que se verifica entre la sal de manganeso y el permanganato es ésta:

$$3\,Mn\,Cl_2 + 2\,K\,Mn\,O_4 + 2\,H_2O = 2\,K\,Cl + 5\,Mn\,O_2 + 4\,H\,Cl.$$

De aquí resulta que dos moléculas de permanganato corresponden a 5 de oxalato y a 3 de manganeso, o sea respecto al permanganato: 5 moléculas de oxalato (670,00) = 3 de manganeso (164,79).

hirviente hasta 600-700 cm^3 y agitando se agrega paulatinamente un poco de óxido de zinc (1) en suspensión en el agua, hasta que todo el hierro se precipita en forma de copos pardos (no pardo claros por la presencia de un exceso demasiado fuerte de óxido de zinc), y la solución, una vez posado el precipitado en el fondo del recipiente, aparece incolora (2). La deposición del precipitado ocurre muy rápidamente si se tiene el matraz inclinado sobre un soporte a propósito.

Cuando el precipitado se ha sedimentado, agréganse 10 cm^3 de solución de permanganato, se agita, se deja posar de nuevo, y se prosigue la adición de permanganato hasta que el líquido aparezca colorado por el exceso de reactivo. Para valorar luego el exceso de permanganato empleado, se agrega poco a poco, agitando y dejando posar después de cada adición, la solución de arsenito sódico, hasta decoloración del líquido. Restando de la cantidad de permanganato empleada, la cantidad de permangato correspondiente a la solución de arsenito agregada (1 cm^3 de arsenito corresponde a unos 0,5 cm^3 de permanganato), se sabe cuánto permanganato es aproximadamente necesario para la completa oxidación del manganeso.

Valoración. Para llevar después a cabo la verdadera valoración del manganeso, se toma otra parte alícuota idéntica a la que ha servido para el ensayo preliminar, se oxida con agua oxigenada, se hierve, se diluye con agua hirviente hasta 600-700 cm^3 y se precipita el hierro con el óxido de zinc.

Mientras el precipitado se sedimenta, se toma en un vasito la cantidad de permanganato que en el ensayo preliminar haya resultado ser necesaria para la oxidación del manganeso contenido en la parte alícuota tomada, más un exceso de 3-4 cm^3, y rápidamente se vierte en el matraz, agitando, y lavando el vasito con agua. Sedimentado de nuevo el precipitado, se valora el exceso de permanganato con la solución de arsenito, como se ha verificado en el ensayo preliminar. Pero ahora, para venir en conocimiento del verdadero título del arsenito con respecto al permanganato, en esas precisas condiciones, obtenida la decoloración, se agregan otros 5 cm^3 de permanganato, y de nuevo se decolora con el arsenito. Dividiendo el número de centímetros cúbicos de solución de permanganato agregados (5 cm^3) por el número de cm^3 de solución de arsenito empleados para volver a conseguir la decoloración, se deduce a cuántos centímetros cúbicos de permanganato corresponde 1 cm^3 de la solución de arsenito; y restando de la cantidad total de permanganato agregada, el exceso, valorado mediante la solución de arsenito, resulta la cantidad de

---

(1) Namias aconseja pulverizar el óxido de zinc con solución de hipoclorito sódico, dejándolo por algunos días y lavándolo luego varias veces por decantación. *Ind. Chim. Min. e Metall.*, 1915, pág. 397.

(2) Es necesario agregar un ligero exceso de óxido de zinc, pero no un fuerte exceso, que sería perjudicial.

permanganato requerida para la completa oxidación del manganeso. Multiplicando esta cantidad por el valor de 1 cm^3 de permanganato respecto al manganeso, se obtiene el manganeso contenido en la parte alícuota tomada.

Siempre es recomendable repetir, para comprobar, la valoración sobre diversas partes alícuotas de la solución.

EJEMPLO: Supóngase que en la valoración de la solución de permanganato se haya hallado que 1 cm^3 de permanganato corresponda a 0,00165 gr de manganeso; y que para el ensayo definitivo se hayan agregado 35 cm^3 de permanganato, y para consumir su exceso se hayan necesitado 8 cm^3 de solución de arsenito, de la cual se haya hallado que 9 cm^3 corresponden a 5 cm^3 de permanganato.

$$9 : 5 = 8 : x; \qquad x = 4{,}44.$$

La cantidad de permanganato reducida será, pues, de $35 - 4{,}44 = 30{,}56$ cm^3. Multiplicando este valor por el título del permanganato (0,00165) se tendrá la cantidad de manganeso contenida en la parte alícuota tomada.

El método volumétrico de Volhard es especialmente usado en los laboratorios que se ocupan corrientemente en determinaciones de manganeso, porque teniendo los reactivos preparados es bastante rápido y suficientemente exacto. No puede ser directamente usado en presencia de cromo, de vanadio y de cobalto, porque también estos metales reducen el permanganato. (Para la determinación del manganeso en presencia del cromo, véase pág. 253.) Tampoco para los aceros que contienen grandes cantidades de níquel es aplicable este método, pues por quedar el líquido de un color amarillo verdoso, no se puede colegir exactamente el final de la reacción. (Para la determinación del manganeso en presencia de fuertes cantidades de níquel, véase pág. 255.) Hay que observar que muchos autores, en vez de agregar un exceso de permanganato para valorarlo con la solución de arsenito sódico, prefiriendo, por más sencilla, la valoración directa, aconsejan agregar poco a poco al líquido hirviente, la solución de permanganato, dejando sedimentar el precipitado después de cada adición, hasta que aparece el líquido persistentemente teñido de un color ligeramente rojizo. También en este caso es preciso efectuar un ensayo previo de orientación. Mas parece que operando en estas condiciones se pueden formar óxidos intermedios del manganeso, y por lo tanto no siempre los resultados son del todo exactos.

b) DETERMINACIÓN ELECTROLÍTICA (1). — Atácanse 1,5 gr de aleación finamente pulverizada, en un vasito de porcelana de 100 cm^3 de capacidad, cubierto por un vidrio de reloj, con 30 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,2, al cual se agregan algunas gotas de ácido clorhídrico. Terminado el ataque, se lava el vidrio de reloj, y los bordes del vasito con agua, se agregan 1-2 gr de nitrato amónico, se evapora al

(1) BELASIO: Separazione del ferro dal manganese per via elettrolitica. *Ann. Labor. chim. Gabelle*, vol. VI, pág. 207.

baño maría hasta consistencia de jarabe y se calienta con precaución en la llama directa hasta el rojo.

Después de frío, se trata con 4-5 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado, y se calienta para disolver los óxidos de hierro y de manganeso. Obtenida la disolución completa, se enfría, se agregan 10 cm^3 de ácido sulfúrico al 50 por 100 y se calienta en baño de arena hasta completa eliminación del ácido clorhídrico, y hasta que comienzan a desprenderse abundantes humos blancos. Después se trata con agua, se calienta para disolver los sulfatos de hierro y de manganeso, y se filtra, recogiendo el líquido filtrado en un matracito tarado de 250 cm^3, y lavando repetidamente el vaso y el filtro con agua caliente acidulada con ácido sulfúrico.

Queda en el filtro la sílice, a veces impurificada por pequeñas cantidades de carbono grafítico. Si se quiere determinar también el silicio contenido en la aleación se procede como está descrito en la página 234.

Complétase el volumen del líquido contenido en el matraz de 250 cm^3 y se toman 50 cm^3 (correspondientes a 0,3 gr de aleación) (1) en un vasito de 100 cm^3. Agrégase amoníaco hasta que comience a precipitar el hierro, caliéntase al baño maría, agrégase gota a gota ácido sulfúrico diluído, hasta completa disolución del hidrato férrico, se vierte la solución de sulfato de hierro y de manganeso en una solución de 6-7 gr de oxalato amónico en un poco de agua hirviente, contenida en un vaso electrolítico no demasiado estrecho, se agregan 5-6 cm^3 de solución de sulfato de hidracina al 2 por 100, se diluye hasta 200 cm^3, y se somete el líquido a la electrólisis para depositar el hierro. $N D_{100} = 0,7$ Amp; Tensión 4-4,5 Volt; duración: 3-5 horas; Eléctrodos de Winkler (V. Análisis electrolítico de los metales).

Iniciada la electrólisis, se deja caer en correspondencia del ánodo y por medio de un embudito de llave con el cuello estirado en punta capilar, gota a gota, una solución de sulfato de hidracina al 2 por 100 (8-10 gotas por minuto) y se prosigue esta adición sin interrupción mientras dura la electrólisis.

En cuanto el líquido, primero amarillento, ha quedado completamente decolorado, se toma una gota, a la cual se agrega una gota de ácido nítrico diluído, 2-3 cm^3 de ácido clorhídrico y otro tanto sulfocianuro amónico. Si se produce una coloración roja apenas perceptible, se puede dar por terminada la separación del hierro.

Sin interrumpir la corriente, se baja entonces el vaso en que se ha verificado la electrólisis, lavando con un delgado chorro de agua la parte de los eléctrodos que va saliendo del líquido, luego se separa

(1) Si se trata de ferromanganeso de elevado contenido en manganeso se toman 25 cm^3, correspondientes a 0,15 gr de aleación.

el cátodo y si se quiere pesar se lava primero con agua y después con alcohol y se deseca a 70°.

Caliéntase luego el líquido, del cual se ha separado el hierro, manteniendo sumergido en él el ánodo, cubierto a veces de bióxido de manganeso, para destruir el carbonato amónico formado por descomposición del oxalato amónico, para disolver el bióxido de manganeso adherido a la espiral y para reducir el volumen a 60-70 cm^3. Agréganse 1,5 gr de alumbre crómico, 10 gr de acetato amónico, se calienta de nuevo y se filtra la solución caliente, directamente en la cápsula de Classen deslustrada. Agréganse 3 cm^3 de amoníaco de D = 0,94, se agita, se calienta a 70° 80° y se somete a la electrólisis, enlazando la cápsula con el polo positivo del manantial eléctrico. N D_{100} = 0,5-0,6 Amp; Tensión: 2-3 Volt; temperatura: 70°-80°; duración: unas 2 horas.

Comprobada la completa precipitación del manganeso elevando un poco el nivel del líquido, se separa el disco que funciona como cátodo, se vierte rápidamente el contenido de la cápsula, y se lava cuidadosamente con agua el depósito de bióxido de manganeso. Luego se deseca la cápsula en estufa a 100° y se calcina al rojo obscuro para transformar el bióxido de manganeso y los óxidos superiores en el óxido salino Mn_3O_4.

Una vez fría, se lava la cápsula otra vez con agua para eliminar el ácido crómico que podría hallarse incluído, se calcina de nuevo y se pesa rápidamente, para evitar la absorción de humedad por el óxido de manganeso. Multiplicando el peso del óxido de manganeso por el factor 0,7205, resulta la cantidad de manganeso contenida en la parte alícuota tomada.

El método electrolítico es ciertamente más largo que el método volumétrico, pero presenta la ventaja de no requerir líquidos valorados y de poder ser aplicado aun en presencia de cromo, cobalto, níquel y vanadio.

2. Determinación del carbono.—La determinación del carbono en el ferromanganeso se lleva a cabo de ordinario por el método de Corleis (V. Hierro, 1 *a*) o mejor por el de combustión directa en corriente de oxígeno (V. Hierro, 1 *b*).

3. Determinación del silicio. — La determinación del silicio, cuando interesa, se puede verificar al mismo tiempo que la del manganeso (V. determinación del silicio en el Hierro, 2 *b*).

4. Determinación del fósforo, del azufre y del arsénico.—La determinación de estos elementos se realiza por los métodos expuestos para el análisis del hierro y de la fundición.

* * *

El contenido en manganeso del ferromanganeso puede variar entre 25 y 85 por 100; el contenido en carbono entre 5 y 7,5 por 100, y en general

aumenta con el manganeso. El ferromanganeso contiene además de 0,5 a 2,5 de silicio, pequeñas cantidades de fósforo (0,1-0,4 por 100) y mínimos vestigios de azufre, cobre, etc.

La fundición especular o spiegel contiene de 0,2 a 1,2 por 100 de silicio; de 4 a 5 por 100 de carbono y de 5 a 25 por 100 de manganeso; y a veces, como impurezas, pequeñas cantidades de fósforo y azufre.

FERROSILICIOMANGANESO

(Silicospiegel)

El ferrosiliciomanganeso se puede considerar como un producto intermedio entre el ferrosilicio y el ferromanganeso. Obtiénese en el alto horno o en el horno eléctrico; los productos obtenidos en el horno eléctrico son más apreciados por su pureza. Su análisis comprende esencialmente la determinación del silicio y del manganeso, además de la determinación de las impurezas que lo acompañan (carbono, fósforo, azufre).

1. Determinación del silicio. — Siendo el ferrosiliciomanganeso inatacable o difícilmente atacable por los ácidos, la determinación del silicio debe llevarse a cabo según los métodos expuestos para la determinación del silicio en el Ferrosilicio.

2. Determinación del manganeso. — También para la determinación del manganeso se siguen las reglas señaladas para determinar el manganeso en el Ferrosilicio.

3. Determinación del carbono.—Para determinar el carbono es necesario recurrir al método de combustión directa en corriente de oxígeno (V. Hierro, 1 *b*).

4. Determinación del fósforo y del azufre.—Síguense las normas indicadas para la determinación del fósforo y del azufre en el Ferrosilicio.

* * *

El ferrosiliciomanganeso obtenido en alto horno contiene aproximadamente 20 por 100 de manganeso, 10-12 por 100 de silicio (excepcionalmente hasta 20 por 100), 2-2,5 por 100 de carbono y 0,01-0,2 por 100 de fósforo y a veces indicios de azufre.

El obtenido en horno eléctrico puede contener de 35 a 75 por 100 de manganeso; de 20 a 35 por 100 de silicio; de 0,6 a 1,5 por 100 de carbono; de 0,01 a 0,06 por 100 de fósforo y de 0,02 a 0,03 por 100 de azufre, y a veces indicios de cobre, de aluminio, etc.

FERROCROMO

El ferrocromo se prepara en el alto horno o en el horno eléctrico y sirve para la preparación de los aceros al cromo.

Su análisis, además de la determinación del cromo, que en gene-

ral es la que más interesa, comprende también la del carbono, del silicio, del manganeso, del fósforo, del azufre, etc.

1. Determinación del cromo.—Para el ataque de la muestra son especialmente recomendables los métodos de disgregación con hidrato sódico y peróxido de sodio, y con carbonato sódico y óxido de magnesio (1).

a) Disgregación con hidrato sódico y peróxido de sodio.— Mézclanse en un crisol o en una cápsula de plata, mediante una espátula de plata, 0,3-0,5 gr de muestra finísimamente pulverizada, con 2 gr de hidrato sódico en pequeños fragmentos, se cubre la mezcla con 4 gr de peróxido de sodio y se calienta hasta fusión incipiente, quitando en este punto la llama para no motivar una reacción demasiado violenta, pues por el calor que se desprende en la reacción, todo el contenido de la cápsula o del crisol funde rápidamente. Agrégase a la masa fundida un poco de peróxido de sodio y cuando la reacción tiende a amortiguarse, se calienta con cuidado para fundir la masa; al cabo de unos 10 minutos, se agregan aún, agitando, unos 5 gr de peróxido de sodio, se calienta algo más enérgicamente, de modo que la masa se mantenga en fusión tranquila por 20-30 minutos, se agregan otros 5-6 gr de peróxido de sodio y se sigue calentando por 20-30 minutos. Si la muestra ha sido finamente pulverizada, al cabo de este tiempo la disgregación está terminada.

b) Disgregación con carbonato sódico y óxido de magnesio. — Mézclanse 0,3-0,5 gr de muestra finamente pulverizada con unas 10 partes de una mezcla de carbonato sódico y óxido de magnesio, y se calienta la mezcla en crisol de platino siguiendo las normas prescritas en 1 *b* para el análisis del Ferrosilicio.

Valoración del cromo. Lograda la disgregación de la muestra con uno u otro método, se lixivia la masa fundida con agua como se ha indicado en la pág. 251 (Aceros al cromo), se reducen los manganatos que pudiesen haberse formado con peróxido de sodio, se filtra, se elimina por ebullición el exceso de peróxido de sodio, se completa el volumen en matraz de 500 cm^3, y sobre diversas porciones de 50-100 cm^3 se procede a la valoración yodométrica del cromo (V. Aceros al cromo).

Si se sospecha que la disgregación no haya sido completa, se deseca el residuo de la lixiviación, se funde con carbonato sódico y se lixivia nuevamente la masa fundida, para juntar la solución obtenida con la procedente del primer tratamiento.

---

(1) G. Gallo: *Rend. R. Accademia Lincei*, 1907, vol. XVI, pág. 58, propone un método elegante para el ataque de los productos siderúrgicos de elevado contenido en cromo, consistente en someter a la electrólisis a la temperatura de 80°-85° una solución de cloruro potásico al 15 por 100, ligeramente alcalinizada por hidrato potásico, empleando como cátodo un alambre de platino y como ánodo el metal que se analiza. Todo el cromo en éste contenido se transforma así en cromato alcalino.

2. Determinación del carbono. — La determinación del carbono en el ferrocromo se debe efectuar por el método de combustión en corriente de oxígeno (V. Hierro, 1 *b*).

3. Determinación del manganeso.—Disuélvese el residuo obtenido en la lixiviación con agua de la masa fundida, en ácido clorhídrico y se procede como se ha indicado en Ferrosilicio, 3.

4. Determinación del silicio, del fósforo y del azufre.—La determinación de estos elementos se practica en el ferrocromo por los métodos expuestos para el análisis del Ferrosilicio.

* * *

El *ferrocromo* contiene de 40 a 65 por 100 de cromo (rara vez hasta 80 por 100), cantidades variables de carbono según el grado de afinación, y las impurezas de costumbre contenidas en las fundiciones. En el comercio se distinguen 3 marcas:

1.° Ferrocromo refinado n. 1 (0,3-0,75 por 100 de carbono, 60 por 100 de cromo).

2.° Ferrocromo refinado n. 2 (1-2 por 100 de carbono; 60 por 100 de cromo).

3.° Ferrocromo común (4-10 por 100 de carbono; 60 por 100 de cromo).

En la siguiente tabla se halla inscrita la composición media de algunas muestras de ferrocromo (Bonini):

TABLA XVI.

Ejemplos de análisis de ferrocromo

TIPO	Cr	Fe	C	Si	Al	Mn	Ca	S	P
8-10% de carbono. . .	54,50	22,00	9,50	2,25	0,80	0,15	0,25	0,04	0,03
7-8% de carbono . . .	63,50	21,50	7,50	5,30	0,80	0,16	0,25	0,04	0,03
5-6% de carbono . . .	64,00	28,50	5,50	0,40	0,50	0,15	0,25	0,04	0,02
3-4% de carbono . . .	64,00	31,00	3,50	0,40	0,40	0,15	0,30	0,04	0,02
Menos de 1% de carbono	63,50	35,00	0,60	0,20	0,10	0,10	0,35	0,03	0,02

FERROTUNGSTENO

El ferrotungsteno se obtiene reduciendo directamente la wolframita natural o la scheelita con carbón en crisol, o en alto horno, o en horno eléctrico, y sirve para la preparación de los aceros al tungsteno.

El ferrotungsteno y los aceros de elevado contenido en tungsteno (20 por 100) son insolubles o difícilmente solubles en los ácidos, y por esto para el ataque es necesario recurrir a la disgregación. Su análisis comprende esencialmente la determinación del tungsteno y además la de los elementos que comúnmente se encuentran en las

fundiciones y en los aceros (carbono, silicio, manganeso, fósforo, azufre, etc.).

1. Determinación del tungsteno.—Disgréganse 0,5-2 gr de muestra finísimamente pulverizada, con 10 partes de mezcla de carbonato sódico y óxido de magnesio, siguiendo las normas prescritas en 1 *b* para el análisis del Ferrosilicio; o bien se funde en crisol de platino 1 gr de la muestra con 4-5 gr de carbonato sodopotásico y 0,5 gr de nitrato potásico; y así en uno como en otro caso, el producto de la disgregación se lixivia con agua caliente, agregando peróxido de sodio e hirviendo para descomponer el exceso de reactivo si la solución aparece verdosa por la presencia de manganatos. Fíltrase luego el líquido, que contiene el tungsteno en estado de tungstato sódico, en un matraz tarado de 500 cm^3, se lava repetidamente el residuo, se deseca y se disgrega por segunda vez con carbonato sódico, lixiviando también la masa fundida, para recuperar las pequeñas cantidades de tungsteno que han resistido al primer ataque, y el líquido filtrado se mezcla con el del primer tratamiento.

Para determinar el tungsteno, se toma una parte alícuota de la solución (50-100 cm^3), acidifícase con ácido clorhídrico, evapórase a sequedad, caliéntase a 135°, etc., procediendo en todo como está indicado para el análisis de los Aceros al tungsteno.

2. Determinación del carbono.—Tratándose de productos insolubles en los ácidos, la determinación del carbono debe hacerse por el método de oxidación directa en corriente de oxígeno (V. Hierro, 1 *b*).

3. Determinación del silicio. — Procédese según las normas expuestas para la determinación del silicio en el Ferrosilicio. Junto con la sílice se separa también ácido túngstico y por lo tanto es necesario proceder al tratamiento con ácido fluorhídrico y calcular la sílice por la pérdida de peso (V. análisis de los Aceros al tungsteno).

4. Determinación del manganeso.—La determinación del manganeso se verifica sobre el residuo que queda sin disolver en la lixiviación con agua de la masa disgregada (V. Ferrosilicio, 3).

5. Determinación del fósforo y del azufre. — Se procede como para el análisis del Ferrosilicio (pág. 268).

* * *

El ferrotungsteno obtenido al crisol contiene como promedio 25-30 por 100 de tungsteno, 60-70 por 100 de hierro, 1-1,5 de carbono y vestigios de manganeso, fósforo, etc.; el obtenido en alto horno contiene siempre notables cantidades de manganeso (en algunos tipos hasta 40 por 100) y de carbono (4-5 por 100).

El ferrotungsteno obtenido en horno eléctrico es en general de elevado contenido en tungsteno (80-90 por 100 de tungsteno, 10-20 por 100 de hierro, pequeñísimas cantidades de carbono, silicio, manganeso). Alguna vez en el ferrotungsteno se pueden hallar también pequeñas cantidades de calcio, magnesio, titanio, aluminio, níquel, molibdeno, vanadio, etc.

En la siguiente tabla figura la composición media del ferrotungsteno obtenido en el horno eléctrico (Bonini):

TABLA XVII.

Ejemplos de análisis de ferrotungsteno

Número de orden	Wo	Fe	C	Si	Mn	Al	Sn	S	P
1	72,50	23,29	1,75	0,33	0,80	0,06	—	0,01	0,01
2	64,70	—	1,36	0,33	0,43	0,09	indicios	0,01	0,007
3	87,40	—	0,38	0,13	—	—	indicios	0,07	0,009
4	70,75	22,0	—	0,3	0,8	—	—	0,01	0,02
5	83,30	15,72	0,52	0,13	—	—	—	0,01	0,01

FERROVANADIO

El ferrovanadio se obtiene exclusivamente por procesos electrotérmicos, o aluminotérmicos y electrotérmicos combinados, de mezclas de óxido de hierro y de óxido de vanadio, y sirve como desoxidante en la afinación de la fundición y de los aceros, y para la preparación de los aceros al vanadio.

El ferrovanadio que se prepara en la actualidad es relativamente puro y además del hierro y del vanadio, contiene en general sólo pequeñas cantidades de carbono y de silicio y a veces vestigios de fósforo y de manganeso.

Su análisis comprende por lo tanto esencialmente la determinación del vanadio y además la de los elementos que lo pueden acompañar.

1. Determinación del vanadio.—Atácanse 1-2 gr de muestra, en una capsulita de porcelana, con ácido nítrico de D = 1,18, se evapora a sequedad, se calcina, los óxidos obtenidos se funden con peróxido de sodio, y la masa fundida se lixivia con agua, siguiendo las normas expuestas para el análisis de los aceros al vanadio (1).

Recógense luego los líquidos que han servido para la lixiviación en un matraz de 500 cm^3 y sobre una parte alícuota se determina el vanadio según las normas expuestas para la determinación del vanadio en los aceros al vanadio.

2. Determinación del carbono y del silicio.—Como para las fundiciones comunes.

---

(1) Si la muestra puede ser finamente pulverizada, se puede proceder en seguida a la disgregación con la mezcla de carbonato sódico y magnesia (pág. 268) y lixiviar luego con agua la masa obtenida.

3. Determinación del fósforo. — La determinación del fósforo puede hacerse sobre una parte alícuota de la solución recogida en el matraz de 500 cm^3, por el método descrito para la determinación del fósforo en presencia del vanadio (V. Hierro, 4, 3).

4. Determinación del manganeso.—Como para la determinación del manganeso en el Ferrosilicio.

* * *

Los tipos más corrientes de ferrovanadio contienen de 35 a 55 por 100 de vanadio, con pequeñas cantidades de silicio (0,09-1,2) y de carbono (1-3 por 100) e indicios de fósforo, azufre, manganeso, aluminio.

En la siguiente tabla está expuesta la composición media del ferrovanadio obtenido en el horno eléctrico (Bonini):

TABLA XVIII.

Ejemplos de análisis de ferrovanadio

Número de orden	V	Fe	C	Si	Al	Mn	Cu	S	P
1	55,00	40,00	4,00	0,30	0,10	0,30	—	0,03	0,04
2	52,80	45,84	1,04	0,09	—	—	—	0,025	0,02
3	47,40	51,20	1,07	0,09	—	0,07	0,01	0,009	—
4	34,10	64.22	1,42	0,12	0,12	0,12	—	0,03	0,009

FERROMOLIBDENO

El ferromolibdeno se obtiene industrialmente por procesos electrotérmicos, y sirve esencialmente, junto con el cromomolibdeno y el molibdeno, para la preparación de aceros al molibdeno.

Los elementos que comúnmente se determinan en este producto son: molibdeno, carbono, silicio, manganeso, fósforo, azufre y tungsteno.

1. Determinación del molibdeno.—Disgréganse 1-2 gr de muestra, finamente pulverizada, con unas 10 partes de mezcla de carbonato sódico y magnesia, a temperatura no muy elevada, y se lixivia con agua caliente la masa semifundida, repitiendo sobre el residuo insoluble en agua, desecado, la fusión con carbonato sódico y la lixiviación de la masa fundida con agua, para extraer también las pequeñas porciones de molibdeno que pueden haber quedado en el residuo (V. Aceros al cromo). Reúnense las dos soluciones en un matraz tarado de 500 cm^3, y sobre una parte alícuota (50-100 cm^3) se procede a la determinación del molibdeno siguiendo las normas expuestas para la determinación del molibdeno en los Aceros al molibdeno.

2. Determinación del carbono. — La determinación del carbono en el ferromolibdeno debe hacerse por combustión directa en corriente de oxígeno (V. Hierro, 1 *b*).

3. Determinación del silicio, del manganeso, del fósforo y del azufre. — Úsanse los mismos métodos empleados para la determinación de estos elementos en el Ferrosilicio.

4. Determinación del tungsteno. — Tómase una parte alícuota del líquido obtenido por la lixiviación de la masa disgregada (V. n. 1) y en ella se determina el tungsteno por el método descrito en el Ferrotungsteno.

* * *

Según los minerales de que se parte, se obtienen diversos tipos de ferromolibdeno, que pueden contener de 15 a 80 por 100 de molibdeno (comúnmente 50-70 por 100); de 0,5 (para productos muy afinados) a 5 por 100 de carbono; de 0,1 a 0,5 por 100 de silicio y pequeñas cantidades de manganeso, de azufre, de fósforo y a veces también de tungsteno.

Los tipos comerciales más comunes tienen la siguiente composición media (Guillet):

TABLA XIX.

Ejemplos de análisis de ferromolibdeno

TIPO	Mo	C	Fe	Si	Al	S	P
Ferromolibdeno ordinario	53,30	1,87	—	0,17	vestigios	0,03	0,03
Ferromolibdeno refinado.	52,00	0,34	—	0,09	—	0,01	0,009
Ferromolibdeno rico . .	84,80	2,27	—	0,11	—	0,02	0,007

FERROTITANIO

El ferrotitanio se prepara por electrotermia y aluminotermia del rutilo o de minerales de hierro ricos en titanio, y sirve como desoxidante en la afinación de la fundición y de los aceros.

1. Determinación del titanio (1).—Tuéstanse 0,5 gr de muestra, finamente pulverizada, en un crisol de platino y una vez fría se agregan algunos centímetros cúbicos de ácido fluorhídrico y se evapora a sequedad. Luego en el mismo crisol se introducen 5-7 gr de bisulfato potásico, se calienta por algún tiempo, se trata la masa enfriada, con ácido clorhídrico no muy diluído y se calienta en baño maría hasta completa disolución. Dilúyese el volumen del líquido hasta 500-600 cm^3, se agregan 20-30 cm^3 de solución concentrada de bisul-

(1) VON WOLDEMAR TRAUTMANN: *Zeitschr. ang. Chem.*, 1911, pág. 877; BORNEMANN y SCHIRRMEISTER: *Zeitschr. ang. Chem.*, 1911, pág. 709.

fito sódico y se calienta ligeramente para reducir el hierro a sal ferrosa (una gota de solución no ha de dar coloración sensible con sulfocianuro). Terminada la reducción, se agregan al líquido, que no ha de poseer temperatura superior a 40° de una sola vez y agitando, 70-100 cm³ de amoníaco concentrado, en el cual se habrán disuelto 30 gr de cianuro potásico, se calienta rápidamente y se mantiene el líquido a temperatura próxima a la de ebullición, hasta que el precipitado se presenta blanco y el líquido amarillo verdoso. Después de frío se filtra, lavando el precipitado primero con solución de sulfito amónico amoniacal y después con agua caliente. Disuélvese el precipitado, todavía húmedo, en ácido clorhídrico diluído y caliente, y en la solución límpida se precipita de nuevo el óxido de titanio mediante adición de amoníaco. Recógese el precipitado en un filtro, se lava, se calcina fuertemente y se pesa.

Multiplicando por 0,6005 el óxido de titanio hallado, se obtiene el titanio contenido en la muestra.

Si junto con el titanio se encontrase aluminio, se fundirían los óxidos separados con bisulfato, se disolvería la masa fundida en ácido clorhídrico, y se separaría el titanio del aluminio mediante el cupferrón (1).

2. Determinación del carbono. — La determinación del carbono debe llevarse a cabo por combustión directa en corriente de oxígeno (2) (V. Hierro, 1 *b*).

3. Determinación del silicio.—Disgréganse 0,3-1 gr de muestra con la mezcla de carbonato sódico y óxido de magnesio (v. pág. 268, Ferrosilicio, 1 *b*); una vez fría la masa semifundida se humedece con agua, se pulveriza en un mortero y se vierte en un vaso, usando para el lavado la menor cantidad posible de agua. Acidifícase fuertemente con ácido clorhídrico, evitando todo recaldeo, se abandona por 1-2 horas, y después se calienta en baño maría hasta que el líquido queda perfectamente límpido. Evapórase la solución en presencia de ácido sulfúrico, se calienta hasta que se desprendan abundantes humos blancos, y después de haber dejado enfriar se diluye y se recoge en un filtro la sílice separada (V. Ferrosilicio, 1 *b*).

4. Determinación del manganeso, del fósforo y del azufre.— Como para el análisis del Ferrosilicio.

* * *

El titanio en pequeña cantidad se encuentra también a menudo en las fundiciones comunes.

En la siguiente tabla se indica la composición de los tipos de ferrotitanio más corrientes:

---

(1) Bellucci y Grassi: *Gazz. Chim. Ital.*, 1913, I, pág. 570.

(2) Para los productos muy ricos en sílice es necesario recurrir a la disgregación en corriente de cloro.

TABLA XX.

Ejemplos de análisis de ferrotitanio

Número de orden	Fe	Ti	C	Si	Al	Mn	S	P
	%	%	%	%	%	%	%	%
1	36,85	56,63	4,62	1,25	0,44	0,10	0,045	0,02
2	78,54	18,37	0,67	1,40	0,69	0,18	0,074	0,024
3	87,68	11,21	0,67	0,37	—	—	0,03	0,04

FERROALUMINIO

El ferroaluminio se prepara en general en horno eléctrico reduciendo el óxido de aluminio en presencia del hierro, y sirve, como el aluminio metálico, hoy mucho más usado, como desoxidante en la afinación de la fundición y de los aceros.

El análisis del ferroaluminio comprende esencialmente la determinación del aluminio, y a veces la de los elementos que comúnmente se hallan en las fundiciones (carbono, silicio, manganeso, fósforo, azufre, etc.).

1. Determinación del aluminio. — Para proceder a una determinación rigurosa del aluminio, es necesario eliminar primero el hierro, mediante extracción con éter en el aparato de Rothe, y precipitar el aluminio en estado de fosfato (1).

En cambio, cuando no se piden determinaciones muy precisas, puede seguirse el siguiente método (Regelsberger) que es más rápido.

Disuélvense en cápsula de porcelana 5 gr de muestra, toscamente pulverizada, con ácido sulfúrico diluído (1 : 4), se evapora a sequedad y se calienta en baño de arena hasta desprendimiento de humos blancos. Una vez frío se disuelven los sulfatos en agua caliente, se vierte la solución en un matraz tarado de 300 cm^3, se enfría, se completa el volumen, y se filtra con filtro de pliegues, seco, recogiendo el líquido que filtra en un recipiente seco.

Del filtrado se toman 100 cm^3, se calienta, se agrega bisulfito o hiposulfito sódico hasta completa reducción del hierro (una gota de la solución no debe teñirse con sulfocianuro), se enfría, se neutraliza la mayor parte del ácido libre con carbonato sódico, y se vierte la solución en una mezcla hirviente de 50 cm^3 de solución de hidrato sódico (que contenga 10 gr de hidrato sódico) y de 40 cm^3 de cianuro

(1) Véase A. LEDEBUR: *Leitfaden für Eisenhütten Laboratorien*, 9.ª ed., pág. 153.

potásico (que contenga 8 gr de cianuro potásico) (1). Una vez fría, se pasa la solución a un matraz tarado de 500 cm^3, se completa el volumen, y se filtra a través de un filtro seco. Tómanse 300 cm^3 del filtrado (correspondientes a 1 gr de aleación), se agrega una solución concentrada de nitrato amónico (15 gr disueltos en un poco de agua), se hierve hasta eliminación de la mayor parte del amoníaco y se recoge en un filtro el precipitado de hidróxido de aluminio separado, lavando hasta que el líquido que filtra, ensayado con cloruro férrico, deja de dar color azul; desécase, calcínase y pésase ($Al_2O_2 \times 0{,}5303 = Al$).

Si se calienta largo tiempo la solución amoniacal, puede ocurrir que un poco de hidrato de hierro precipite junto con el aluminio. En este caso se pulveriza finamente el óxido de aluminio, calcinado y pesado, y se trata con ácido clorhídrico hasta que queda blanco. En la solución clorhídrica, sin filtrar, se valora el hierro con permanganato, previa reducción con amalgama de zinc, y se resta el hierro hallado, calculado como óxido, del peso total del óxido de aluminio.

2. Determinación del carbono, del silicio, del manganeso, del fósforo y del azufre.—Como para el análisis del Hierro (pág. 221).

Los tipos más comunes de ferroaluminio contienen de 10 a 20 por 100 de aluminio.

ANÁLISIS ELECTROLÍTICO DE LOS METALES

El análisis por vía electrolítica ha adquirido hoy un alto grado de perfección y presta un real, indiscutible auxilio en el análisis de los metales y aleaciones. En consecuencia, por su exactitud, por su sencillez de ejecución, por su elegancia, daremos la preferencia a los métodos electrolíticos en la exposición de los métodos de análisis de los metales y aleaciones que nos van a ocupar. Por esto conviene exponer una breve descripción de los aparatos necesarios y una somera indicación de las normas que hay que seguir en las diversas operaciones.

1. Manantiales de electricidad. — La corriente eléctrica continua que se usa en el análisis por electrólisis no debe ser de gran intensidad, pero sí debe ser en lo posible constante. Pueden suministrarla las *pilas,* los *acumuladores* y la *corriente de la calle.*

(1) Si la reducción no fué completa, puede precipitar una pequeña cantidad de hierro y de manganeso al estado de hidratos.

Las pilas en realidad no corresponden muy bien a las exigencias del análisis electrolítico. Dan corriente de ordinario muy débil, por lo que es necesario instalar baterías de numerosos elementos; se descargan rápidamente y resultan por lo tanto costosas. Las más apropiadas por la constancia de la corriente producida son la *Daniell* y sus modificaciones, y la *Cupron*. También las pilas termoeléctricas, aunque son muy delicadas, pueden ser útilmente empleadas.

Los *acumuladores* satisfacen muy bien todas las exigencias de los análisis electrolíticos por la constancia de la corriente y por su capacidad. Es recomendable recurrir siempre a ellos, especialmente

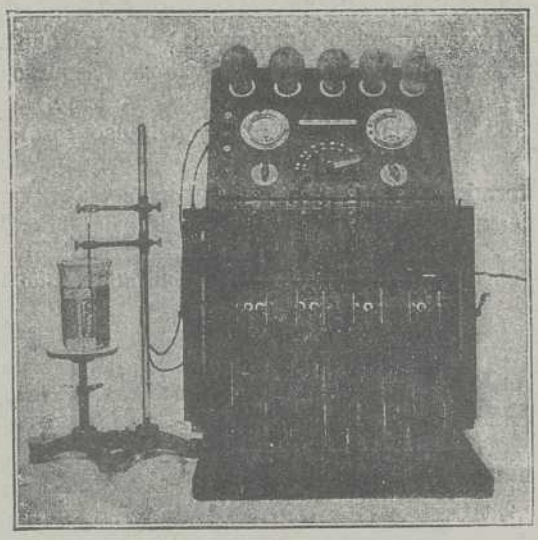


Fig. 16.

si se trata de hacer instalaciones de cierta importancia. Para el análisis con eléctrodos fijos es suficiente una batería de cuatro elementos de 30-50 Amp-hora de capacidad; y para el análisis con eléctrodos rotativos podrá bastar una batería de 12 acumuladores de la misma capacidad. Los diversos elementos deben comunicar con conmutadores de pozuelos de mercurio o de otra clase, de manera que se puedan agrupar en tensión o en cantidad o en forma mixta según las circunstancias.

La *corriente de la calle* puede también servir para el análisis electrolítico. Si es continua puede usarse directamente, insertando las resistencias convenientes. Si es alterna hay que rectificarla mediante rectificadores electrolíticos, que dan buenos resultados especialmente cuando se requieren sólo débiles intensidades (1-1,5 Amp).

La figura 16 representa un rectificador electrolítico (1) al cual está unido un pequeño cuadro de distribución y todo lo necesario para la ejecución de análisis por electrólisis.

2. Distribución de la corriente.—El cuadro de distribución de la corriente es sencillísimo. Comprende, en su mayor sencillez, un reóstato (fig. 17 *R*) para regular la corriente, los aparatos de medida, un amperímetro y un voltímetro de precisión, un conmutador *C* para poder intercalar a voluntad el amperímetro en el circuito que conduce la corriente al baño electrolítico, y un interruptor *B* para intercalar a voluntad el voltímetro y medir la tensión en los bornes. Claro está que cada laboratorio podrá dar a la distribución de la corriente la forma más conveniente a la importancia de la instalación, al trabajo que debe verificar, etc.

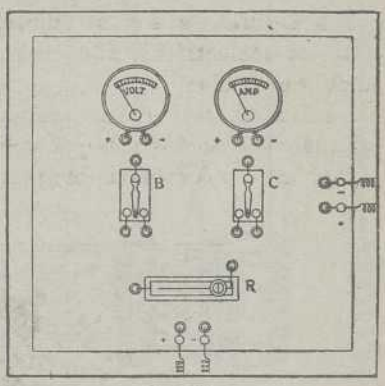


Fig. 17.

3. Eléctrodos y soportes.—En general los eléctrodos son de platino o de platino iridiado, y aquel en que se deposita el metal, es decir, el cátodo, tiene mayor superficie que el ánodo.

a) Para el análisis con eléctrodos fijos.—*Eléctrodos.* De los numerosos eléctrodos, de diferentes formas y dimensiones, que se han propuesto, los más prácticos son los siguientes:

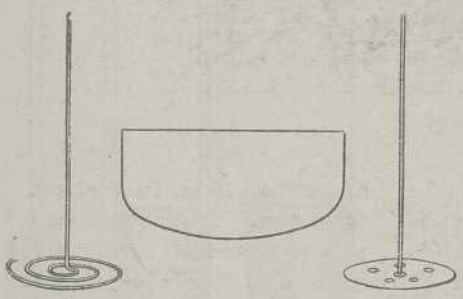


Fig. 18.

La *cápsula de Classen,* de superficie brillante o mate (fig. 18 *a*). Es una cápsula de platino de fondo ligeramente convexo, de unos 40 gr de peso y unos 200 cm^3 de capacidad. Constituye el cátodo. El ánodo está formado por un disco de 4,5 cm de diámetro con 5 orificios, sostenido por un grueso alambre de platino (fig. 18 *c*). En vez del disco se puede usar una espiral enrollada en un plano horizontal y unida también a un alambre de platino vertical (fig. 18 *b*).

(1) Para su descripción detallada puede verse: *Annali di Chim. appl.*, 1914, I, pág. 114; o *Ann. Labor. Chim. Gabelle*, vol. VII, pág. 395.

Los *eléctrodos reticulares de Winkler*. En general son los preferidos porque pesan poco (14-15 gr), permiten la perfecta mezcla del líquido, un fácil lavado, y, hecho importantísimo en la práctica, permiten someter indiferentemente a la electrólisis líquidos cuyo volumen puede variar entre 100 y 300-400 cm^3 y hasta verificar electrólisis en presencia de precipitados. El cátodo está constituído por un cilindro abierto de 5 cm de altura y 3,5 cm de diámetro, formado por tela metálica de platino iridiado, sostenido por un grueso alambre de platino (fig. 19 *a*). El ánodo está formado por una hélice de alambre de platino (fig. 19 *b*).

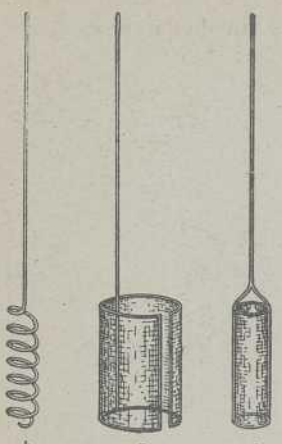


Fig. 19.

En muchos casos, especialmente cuando se procede a la determinación simultánea del cobre y del plomo, la hélice de Winkler puede ser ventajosamente substituída por un cilindrito de tela de platino iridiado, mate (1), de 1,5 cm de diámetro y 5 cm de altura (fig. 19 *c*). Sobre él se pueden depositar cómodamente hasta 0,3 gr de plomo como peróxido, mientras en el cátodo se deposita el cobre.

Soportes. Los más cómodos y los más recomendables son los de Classen. Están formados por un pesado pie de fundición del cual emerge una gruesa varilla de vidrio que lleva fijados, mediante tornillos de presión, los portaeléctrodos, constituídos, si se trata de eléctrodos de Classen, por un aro provisto de tres puntas de platino sobre las cuales se apoya la cápsula, y por una pinza de tornillo para suspender el ánodo; y si se trata de eléctrodos de Winkler, por dos pinzas de tornillo (fig. 16).

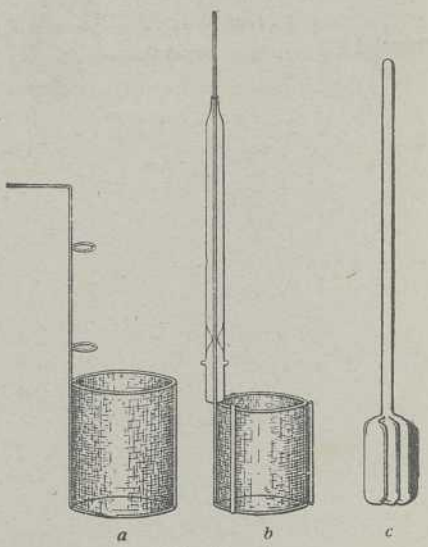


Fig. 20.

b) Para el análisis con eléctrodos rotativos.—*Eléctrodos*.

(1) Belasio: Sull analisi dei bronzi per ornamentazione, detti bronzi al nichelio, *Rassegna mineraria*, 1909, XXXI, pág. 50.

Pueden servir: la cápsula de Classen, en cuyo interior se hace girar el disco que funciona como ánodo; y el cátodo de Winkler, dentro del cual se hace rodar una hélice de platino enrollada, para darle solidez, sobre una varilla de vidrio (figura 21). También son muy usados y muy cómodos los eléctrodos de Fischer, formados por dos cilindros reticulares concéntricos (fig. 20 *a b*) aislados por varillas de cuarzo. Los eléctrodos se mantienen fijos, y el líquido se pone en movimiento con un agitador de vidrio (fig. 20 *c*) que da vueltas dentro del cilindro menor.

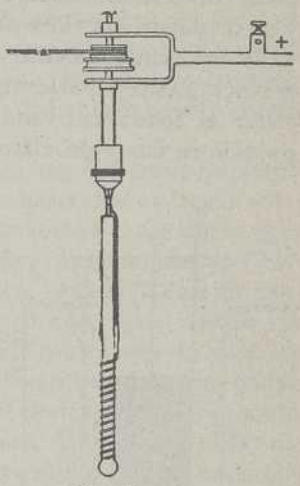
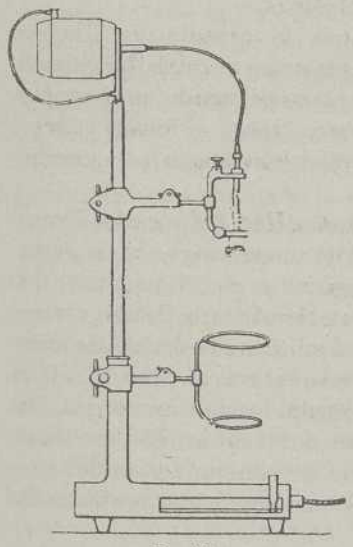


Fig. 21.

Soportes. Además de sostener los eléctrodos, en este caso deben los soportes permitir la producción del movimiento rotatorio de uno de los eléctrodos o de un agitador. La figura 21 representa en su forma más sencilla un soporte para eléctrodos giratorios. Una de las pinzas del soporte está substituída por un eje giratorio al cual se fija el ánodo. El movimiento rotatorio puede producirse mediante una turbina de agua o un motorcito eléctrico de velocidad graduable. Es mucho más perfeccionado el soporte de Fischer, destinado a los eléctrodos del mismo autor, y que también puede servir para practicar electrólisis con la cápsula de Classen (fig. 22).


Fig. 22.

Otro método para obtener la rotación del electrólito es el propuesto por Frary, basado en que todo conductor por el que pase la corriente eléctrica y esté situado en un campo magnético tiende a moverse con velocidad dependiente de la intensidad de la corriente y de la del campo magnético. La figura 23 representa la disposición del aparato. Pero en la práctica son preferibles los aparatos de agitación mecánica.

4. Normas prácticas. — Si se usan los eléctrodos de Winkler, que son los más prácticos, la electrólisis se lleva a cabo en un vaso más bien alto y algo estrecho. Agréganse los reactivos prescritos para cada determinación par-

ticular, se diluye convenientemente de modo que los eléctrodos se mantengan enteramente sumergidos y se agita. Después se pone el vaso sobre una mesilla que pueda subirse y bajarse o sobre un trípode con tela metálica si la operación ha de verificarse en caliente, y se disponen los eléctrodos cuidando de que el cátodo se halle elevado aproximadamente 1 cm sobre el fondo del vaso, y el ánodo perfectamente en el centro del cilindro reticular y llegue hasta casi tocar el fondo del vaso. Cúbrese el vaso con un vidrio de reloj partido en dos y provisto en cada mitad de tres muescas semicirculares, las cuales, cuando las dos mitades se aproximan, forman orificios circulares que permiten el paso de las espigas de los eléctrodos, y si conviene del termómetro. Colócase después la manivela del reóstato en el punto de máxima resistencia, dase paso a la corriente, insertando el amperímetro y el voltímetro, y gradualmente se regula con el reóstato hasta que los instrumentos marcan la intensidad y la tensión prescritas. Desenlázanse entonces los instrumentos de medida y se deja proseguir la electrólisis.

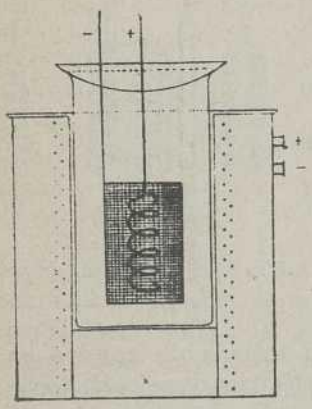


Fig. 23.

Si se usa la cápsula de Classen síguense las mismas normas. La cápsula se apoya en un soporte apropiado, y dispónese el ánodo en el centro, manteniéndole elevado algunos centímetros sobre el fondo; cúbrese con los vidrios y se prosigue la electrólisis hasta completa precipitación del metal.

5. Advertimiento de la completa deposición del metal.—Transcurrido el tiempo prescrito, la deposición del metal que se ha de determinar debería ser completa. Para asegurarse de ello existen dos medios: Si el metal que se precipita tiene color distinto del del platino (por ejemplo el cobre) se eleva en algunos milímetros el nivel del electrólito, agregando un poco de agua, y se observa al cabo de algún tiempo (¼ de hora) si la porción de eléctrodo recién sumergida ha quedado revestida del metal que se ha de determinar. En caso negativo la precipitación es completa. O bien se toma una gota del electrólito y en ella se ensaya alguna de las reacciones más sensibles del metal que se determina.

6. Lavado de los eléctrodos.—Terminada la precipitación electrolítica se procede al lavado de los eléctrodos.

Cuando se trabaja con los eléctrodos de Winkler el procedimiento es muy sencillo. Sepáranse los vidrios y si lo hubiese el termómetro, lavándolos con agua; luego, sin interrumpir la corriente, se

quita el soporte o el trípode con la tela metálica, sosteniendo el vaso con la mano izquierda, y rápidamente, sin dar sacudidas a los eléctrodos, se baja el vaso y substituye por un vasito que según los casos podrá contener agua destilada o bien agua acidulada con ácido sulfúrico, y se sostiene con el mismo soporte que antes. Al cabo de 10-15 minutos se separa el cátodo, se lava primero con un delgado chorro de agua destilada, después con alcohol y por fin con éter y se deseca en estufa a 60°-70° y se pesa después de haberlo dejado enfriar en el desecador.

Cuando se emplea la cápsula de Classen hay que tener en cuenta dos casos: Si el electrólito no ejerce acción disolvente enérgica sobre el metal depositado, se quitan los vidrios, se separa el ánodo, se pone en un vaso que se tendrá al lado, y después, rápidamente, se vierte el contenido de la cápsula en el mismo vaso, y se lava con un poco de agua. Complétase luego el lavado primero con agua, luego con alcohol y por fin con éter, se deseca a 60°-70° y después de enfriado en el desecador se pesa. En cambio, si el electrólito es ácido, podría suceder que durante esta serie de manipulaciones el depósito metálico fuese atacado por el electrólito mismo. En tal caso el lavado debe llevarse a cabo sin interrumpir la corriente, es decir, enviando a la cápsula, mediante un frasco de Mariotte o una disposición análoga, un delgado chorro de agua destilada, mientras con un sifón que casi llega al fondo de la cápsula se va quitando el exceso de líquido, regulándolo de modo que el nivel se mantenga constantemente algo por encima del depósito metálico. Así se prosigue hasta que el líquido contenido en la cápsula presenta reacción neutra. Tómase entonces la cápsula, lávase primero con agua, luego con alcohol y al fin con éter y se deseca a 60°-70°.

En los análisis con eléctrodos giratorios se toman las mismas precauciones: terminada la electrólisis se rebaja la intensidad de la corriente, se para el aparato rotatorio y se procede con arreglo a las normas comunes para el lavado y desecación del cátodo.

7. Disolución de los depósitos metálicos.—Los estratos metálicos depositados en los eléctrodos pueden ser eliminados tratándolos convenientemente con los ácidos.

El cobre, el zinc, el níquel, la plata, etc., se disolverán en ácido nítrico, el estaño y el hierro en ácido clorhídrico, el antimonio en ácido nítrico que contenga en disolución un poco de ácido tartárico; el óxido salino de manganeso en ácido sulfúrico diluído, adicionado de agua oxigenada. Si se usan los eléctrodos de Winkler es muy cómodo sumergirlos en una vasija alta y estrecha con tapón esmerilado que contenga el disolvente adecuado, el cual puede así servir para numerosas operaciones.

COBRE Y SUS ALEACIONES

Los productos comerciales que más deben tomarse en consideración son: el cobre refinado y el electrolítico y sus diversas aleaciones con el fósforo, el silicio, el manganeso, el zinc, el estaño y el níquel.

Una vez descritos los ensayos que se suelen practicar sobre el cobre del comercio, se indicarán los métodos de análisis de sus principales aleaciones, comenzando por las del cobre con el fósforo, con el silicio y con el manganeso, para pasar luego a las más importantes, a saber: los latones comunes y los latones especiales, los bronces comunes y los bronces especiales.

De las aleaciones del cobre con el níquel y con el zinc (cobre blanco) se tratará en el artículo Níquel y sus aleaciones, y de las aleaciones con el estaño y con el antimonio (metales antifricción) en Estaño y sus aleaciones.

COBRE

El análisis completo del cobre del comercio, es decir, la determinación del cobre y de todos los elementos extraños que en mayor o menor cantidad pueden acompañarle (bismuto, plomo, antimonio, arsénico, estaño, plata, oro, hierro, níquel, cobalto, zinc, azufre, selenio, teluro, carbono, fósforo, silicio, oxígeno, etc.) es una operación muy larga y delicada (1). Pero en los análisis comerciales se requiere en general, después de la determinación del cobre, sólo la de los elementos que se consideran como más perjudiciales, y especialmente las del bismuto, arsénico, fósforo, antimonio, plomo, azufre, níquel, hierro y oxígeno. A continuación se exponen los métodos que permiten llevar a cabo con rapidez y precisión las determinaciones de tales elementos.

1. Determinación del cobre (*por electrólisis*).--Pésanse 5 gr de metal, en estado de pequeñas virutas, desengrasadas con éter y purgadas, mediante un imán, de los vestigios de hierro provenientes de la herramienta utilizada para la toma de muestra, y se introducen en un vaso alto y estrecho, cubierto con un vidrio de reloj o con un embudo boca abajo de diámetro algo inferior al del borde del vaso. Viértese sobre las virutas un poco de agua, hasta cubrirlas, y se agregan para el ataque 5-7 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado y

(1) Pueden verse: Hampe: *Chem. Zeit.*,.17,1893, pág. 1678; Fresenius: *Quant. Analyse*, 6.ª edic., II, pág. 512; A. Hollard: *Chem. Zeit.*, 24 R., 1900, pág. 146.

15-20 cm³ de ácido nítrico de D = 1,33, calentando ligeramente hacia el final. Si se trata de cobre refinado, la disolución, en general, es completa; el cobre no refinado puede dejar un residuo y en tal caso hay que hervir para llegar a disolver los vestigios de metal que pueden quedar ocluídos en el residuo insoluble. En uno y otro caso, sin filtrar, se diluye hasta 250-300 cm³ y se somete a la electrólisis a temperatura ordinaria, con corriente de 0,5-1 Amp, usando eléctrodos de Winkler. Duración de la electrólisis 12-15 horas.

Comprobada la completa deposición del cobre, aumentando un poco el volumen del líquido, y comprobando al cabo de un cuarto de hora o media hora que la nueva porción de eléctrodo bañada no está encobrada, se substituye rápidamente, sin interrumpir la corriente, el vaso en que se ha verificado la electrólisis por otro vasito con agua ligeramente acidulada con ácido sulfúrico, y al cabo de algún tiempo se separa el cátodo y se lava, primero con agua, después con alcohol y al fin con éter, se deseca a 70° y se pesa. El valor hallado corresponde a la suma del cobre más la plata que puede haber existente en la muestra. Es preciso después, si existe plata, restar del peso total el de la plata determinado según el n. 9 (1).

Si el cobre precipitado no es de un hermoso color brillante, sino que se presenta pardusco y con algunas manchas (presencia de arsénico o de bismuto), se redisuelve en una mezcla de 5-7 cm³ de ácido sulfúrico concentrado y 15-20 cm³ de ácido nítrico de D = 1,33, se diluye hasta 250-300 cm³ y se somete otra vez la solución a la electrólisis, agregando una pequeña cantidad de sulfato de plomo pulverizado (0,4 gr) y de sulfato férrico (0,5 gr) para impedir que indicios de arsénico o de bismuto precipiten junto con el cobre.

El líquido del cual se ha separado el cobre, adicionado con las aguas de loción, sirve para la determinación del antimonio (V. n. 5).

2. Determinación del bismuto (2).—*a)* Por vía electrolítica.

---

(1) En presencia de notables cantidades de plata hay que iniciar la electrólisis a 30° con una corriente de 0,1 Amp. para depositar primero toda la plata Al cabo de algunas horas se aumenta la intensidad a 0,5-1 Amp. y se prosigue la electrólisis hasta completa precipitación del cobre.

(2) *Reconocimiento cualitativo* del bismuto en el cobre según Abel y Field. —Disuélvense unos 6 gr de muestra en ácido nítrico, se agregan unos 0,3 gr de nitrato de plomo disuelto en un poco de agua, se trata con amoníaco hasta reacción alcalina y se agrega un poco de carbonato amónico; déjase en reposo por algún tiempo, filtrase, lávase el precipitado con agua amoniacal, se disuelve en ácido acético en caliente, y se agrega tanto yoduro potásico, disuelto en un poco de agua, como convenga para disolver en caliente el precipitado que al principio se forma. Por enfriamiento del líquido se separan cristales de yoduro de plomo que en ausencia de bismuto son de color amarillo claro y en presencia del bismuto aparecen anaranjados o rojos. De este modo se llegan a descubrir 0,02 mg de bismuto. Es recomendable tratar otra porción igual de nitrato de plomo puro, disuelto en un poco de agua, con ácido acético y yoduro potásico. calentando hasta disolución del precipitado formado, y cotejar el color del yoduro de plomo puro con el de la muestra examinada.

—Disuélvense 10 gr de muestra en 50 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,33; terminado el ataque, se agregan 10 cm^3 de ácido sulfúrico y se evapora a sequedad. Trátase el residuo con 200 cm^3 de agua acidulada con 5 cm^3 de ácido sulfúrico, se hierve y se agregan al líquido hirviente 10 cm^3 de ácido fosfórico de D = 1,71. Déjase enfriar, se agregan 30 cm^3 de alcohol, y a las 12 horas de reposo se filtra por decantación. Lávase el precipitado, que contiene todo el plomo y el bismuto de la muestra, primero con una solución que contenga en volumen aproximadamente 1 por 100 de ácido sulfúrico, 5 por 100 de ácido fosfórico y 15 por 100 de alcohol, y luego con una solución diluída de sulfuro amónico y de cianuro potásico (1), para expulsar los últimos vestigios de cobre, de arsénico, de antimonio, etc. Disuélvese luego el precipitado en caliente con ácido nítrico diluído en un volumen igual de agua, filtrase por decantación, repítese el tratamiento con agua regia diluída en un volumen igual de agua, se filtra y lava con agua hirviente. Evapórase la solución en presencia de 12 cm^3 de ácido sulfúrico, hasta aparición de abundantes humos blancos de ácido sulfúrico, y después de enfriar se trata con unos 100 cm^3 de agua que contenga un poco de alcohol. Fíltrase, lávase con agua acidulada con ácido sulfúrico y alcoholizada (en conjunto deben usarse 35 cm^3 de alcohol) y se somete el líquido, cuyo volumen debe llegar a unos 300 cm^3, a la electrólisis para determinar el bismuto (2). ND_{100} = 0,1 Amp; Duración, unas 48 horas. Cantidad máxima de bismuto que se puede depositar 0,1 gr.

b) Por vía gravimétrica (3). Disuélvense 10 gr de muestra en 60 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,3, expúlsase el exceso de ácido evaporando al baño maría, trátase el residuo con 400 cm^3 de agua, y se neutraliza, agitando continuamente, con una solución muy diluída de hidrato sódico. A medida que disminuye la acidez, va usándose una solución alcalina más diluída, para impedir la separación de grandes grumos de hidrato de cobre. Agrégase un ligero exceso de solución alcalina, para provocar la formación de un ligero enturbiamiento persistente, se diluye hasta 1 litro y se calienta por una hora al baño maría, agregando algunas gotas de solución alcalina si se observa que el enturbiamiento tiende a desaparecer. Luego, agitando, se agrega un poco más de solución de hidrato sódico para formar un pequeño precipitado bien visible, y al cabo de 15-20 horas de reposo

---

(1) 100 cm^3 de esta solución deben contener 5 gr de cianuro potásico y 5 cm^3 de sulfuro amónico preparado saturando con hidrógeno sulfurado el amoníaco al 10 %.

(2) El sulfato de plomo separado, disuelto en ácido nítrico que contenga un poco de nitrato amónico y nitrato de cobre (67 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,33, 40 cm^3 de amoníaco de D = 0,923; 2-3 gr de nitrato de cobre), puede ser sometido a la electrólisis para determinar el plomo (V. n. 6).

(3) Lunge-Berl: *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, 6.ª ed., volumen II, pág. 640.

se recoge en un filtro el precipitado, que además del cobre contiene el bismuto, el hierro, etc., que existían en la muestra; se lava con agua fría y se disuelve en ácido clorhídrico diluído y caliente. Se precipita el bismuto alcalinizando con amoníaco, se expulsa el exceso de amoníaco calentando al baño maría (no ha de precipitar el cobre), y se filtra lavando con agua caliente. Disuélvese de nuevo el precipitado de hidrato de bismuto en ácido clorhídrico, se diluye y se precipita con hidrógeno sulfurado. Fíltrase, lávase el precipitado con sulfuro amónico amarillo, para disolver los vestigios de antimonio que pudiera contener, se completa el lavado con agua y se disuelve el sulfuro de bismuto en ácido nítrico. Precipítase de nuevo con amoníaco, recógese el precipitado en un filtro y después de lavarlo, se disuelve de nuevo en ácido nítrico; pásase la solución a un crisol de porcelana tarado, se evapora, se calcina ligeramente y se pesa el óxido de bismuto ($Bi_2O_3 \times 0{,}8965 = Bi$).

3. Determinación del arsénico.—Introdúcense en el matraz que sirve para la determinación del arsénico (V. Hierro, 6) 5 gr de muestra en finas virutas (1) y agitando ligeramente por medio de un embudo de cuello largo se agregan 100-125 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado, en el cual se habrán disuelto 50 gr de cloruro férrico exento de arsénico (2). Cerrado el matraz con el tapón que lleva el aparato regulador de la presión, se enlaza a la pipeta que se hunde en la solución amoniacal, se calienta ligeramente hasta disolución completa del metal, y se aumenta la llama para destilar hasta que la solución amoniacal se haya vuelto ligeramente ácida. En este punto se suspende la destilación, se quita la pipeta, lavándola, y se procede a la determinación yodométrica del arsénico, como está indicado en la página 245.

4. Determinación del fósforo.—Disuélvense 10-20 gr de muestra en ácido nítrico, se evapora el exceso de ácido, se agrega 1 cm^3 de solución de percloruro de hierro exento de fósforo, y se sobresatura con amoníaco. Recógese el precipitado en un filtro, lávase, disuélvese en ácido clorhídrico, y en la solución clorhídrica se procede como está indicado en la página 238, o en la página 240 si se está en presencia de arsénico.

5. Determinación del antimonio (Classen). — Evapórase la solución de la cual se ha separado electrolíticamente el cobre, según el n. 1, junto con las aguas de loción contenidas en el vasito, hasta eliminación completa del ácido nítrico, manteniendo sumergido en el líquido por algún tiempo el ánodo si aparece teñido de pardo, y agre-

---

(1) Si se trata de cobre fuertemente arsenical se emplean menores cantidades (1-2 gr) y se disuelven en ácido clorhídrico 10 gr de cloruro férrico por cada gramo de metal empleado.

(2) Asegurarse, mediante una prueba en blanco, de la pureza de los reactivos.

gando algunas gotas de agua oxigenada para que entren en disolución los peróxidos que sobre él se han depositado (1). Dilúyese con agua, y se somete la solución, en frío para impedir la precipitación del arsénico, a la acción del hidrógeno sulfurado. Recógese en un filtro el precipitado, se lava, se disuelven el óxido y el sulfuro de antimonio, y el óxido y el sulfuro de estaño eventualmente presentes, en 80 cm^3 de solución de sulfuro sódico (D = 1,225), se agregan a la solución 4-5 gr de cianuro potásico y se somete a la electrólisis en cápsula de Classen. $N\ D_{100} = 0,15$ Amp; Duración: 10-15 horas.

6. Determinación del plomo (*por electrólisis*). — Atácanse 5 gr de muestra con 20-30 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,18, se expulsan por ebullición los vapores nitrosos, se diluye hasta 250-300 cm^3 y se somete el líquido a la electrólisis, usando como cátodo el eléctrodo de Winkler y como ánodo el cilindrito reticular, tarado, descrito en la página 288. $ND_{100} = 0,5$-1 Amp; Duración: 10-15 horas

Mientras el cobre se deposita en el cátodo, el plomo se deposita como peróxido en el ánodo. Terminada la electrólisis se separan los eléctrodos lavándolos con agua, y se deseca el ánodo, ulteriormente lavado con agua destilada sola, a 180°-200°, y una vez frío se pesa. Multiplicando el peróxido de plomo hallado por el factor 0,866 se obtiene el plomo existente en la muestra pesada.

Si en la muestra existen manganeso y considerables cantidades de bismuto y de hierro, con el plomo pueden separarse en el ánodo pequeñas cantidades de dichos metales en estado de óxidos. En tal caso se disuelve el depósito en ácido nítrico que contenga un poco de alcohol, se evapora la solución en presencia de ácido sulfúrico hasta desprendimiento de abundantes humos blancos, se trata con agua, se agrega un poco de alcohol, y se separa y se pesa el plomo en estado de sulfato. O bien se utiliza para la determinación del plomo el sulfato de plomo que se separa en el proceso de determinación electrolítica del bismuto (V. 2 *a*).

7. Determinación del azufre. — Evapórase a sequedad la solución de que se ha separado electrolíticamente el cobre y el plomo (V. 6) (para fijar el ácido sulfúrico conviene añadir algunas gotas de carbonato sódico). Trátase el residuo por dos veces con ácido clorhídrico, evaporando cada vez a sequedad para eliminar completamente el ácido nítrico, se trata con 5 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado y 50 cm^3 de agua caliente, y en la solución límpida se precipita con cloruro de bario el ácido sulfúrico formado por oxidación del azufre durante el ataque del metal, siguiendo las normas usuales.

8. Determinación del hierro, del níquel y del zinc. — Atácanse 5 gr de muestra con 5-6 cm^3 de ácido sulfúrico y 15-20 cm^3 de ácido

(1) Si se ha practicado la doble deposición del cobre, hay que adicionar también la solución de que se ha depositado el cobre la segunda vez.

nítrico, dilúyese hasta 250-300 cm³ y se somete la solución a la electrólisis para eliminar completamente el cobre (V. 1). Comprobada la completa precipitación del cobre, se quitan los eléctrodos, se lavan con agua y se evapora la solución hasta eliminación total del ácido nítrico. Si el ánodo aparece teñido de pardo, se deja sumergido por algún tiempo en el líquido que se evapora, y mediante adición de algunas gotas de agua oxigenada, hácense entrar en disolución los peróxidos que sobre él se han depositado. Habiéndolo dejado enfriar, se trata con agua y se somete en caliente a la acción del hidrógeno sulfurado para precipitar el arsénico, el antimonio, el plomo, etc. Verificada la precipitación, se filtra, se lava y el líquido filtrado se hierve para eliminar el hidrógeno sulfurado. Agréganse 1-2 cm³ de agua oxigenada, se hierve y se precipita el hierro agregando amoníaco hasta reacción alcalina. En presencia de considerables cantidades de hierro es recomendable verificar una doble precipitación, es decir, redisolver el precipitado de hidrato férrico, que puede retener níquel y zinc, en un poco de ácido sulfúrico diluído y caliente, y precipitar de nuevo con amoníaco. El hidrato férrico separado, lavado, desecado y calcinado, puede ser directamente pesado, o bien disuelto en ácido sulfúrico diluído y determinado electrolíticamente (pág. 273).

El líquido filtrado, eventualmente adicionado del procedente de la segunda precipitación, sirve para la determinación electrolítica del níquel y del zinc. Agréganse 30-40 cm³ de amoníaco, algunos cristalitos de sulfato de hidroxilamina y se somete a la electrólisis para determinar el níquel. En la solución de que se ha separado el níquel se determina luego electrolíticamente el zinc (V. Análisis del Cobre blanco).

Cuando no interese la determinación del zinc, se puede también precipitar directamente el níquel de la solución alcalina privada de hierro, mediante solución alcohólica de dimetilglioxima (V. Análisis del Cobre blanco por vía gravimétrica).

9. Determinación de la plata. — Disuelvense 2,5 gr de muestra en 100 cm³ de ácido nítrico diluído con un volumen igual de agua, se hierve para eliminar los vapores nitrosos y sin filtrar, se calienta a 95° y se precipita la plata con algunas gotas de ácido clorhídrico. Caliéntase al baño maría hasta que el precipitado se haya separado enteramente, se filtra y se lava con agua caliente. En el precipitado de cloruro de plata impuro se determina la plata electrolíticamente o gravimétricamente.

a) ELECTROLÍTICAMENTE. Disuélvese el precipitado de cloruro de plata, en caliente, en 120 cm³ de solución de cianuro potásico al 10 por 100, se diluye hasta 300 cm³ y se somete a la electrólisis con corriente de 0,1 Amp.

b) GRAVIMÉTRICAMENTE. Disuélvese el precipitado de cloruro

de plata en amoniaco, dejándolo digerir en caliente por algún tiempo, se filtra, y de la solución amoniacal se precipita de nuevo el cloruro de plata acidificándola con ácido nítrico. Una vez bien separado el precipitado, se filtra y se procede según las normas de costumbre. De la cantidad de cloruro de plata hallada, se deduce la plata contenida en la muestra pesada.

10. Determinación del oxígeno total. — El oxígeno presente en el cobre del comercio se encuentra en gran parte en forma de oxídulo de cobre, y en parte también combinado con los metales extraños en aquél contenidos. Para determinarlo se hace combinar, a elevada temperatura, con el hidrógeno y se determina el agua formada. Es condición esencial para la exactitud de la determinación que el hidrógeno empleado esté perfectamente seco y exento de oxígeno.

El hidrógeno, preparado en un aparato de Kipp ordinario con ácido sulfúrico diluído y zinc purísimos, se depura haciéndolo burbujear sucesivamente a través de una solución alcalina de pirogalol, de una solución de permanganato, y de ácido sulfúrico concentrado. Para eliminar los últimos vestigios de oxígeno se hace pasar por un tubo de vidrio o de porcelana que contenga asbesto platinado, calentado al rojo, y se absorbe el agua formada en un tubo de **U** lleno de anhídrido fosfórico.

Antes de proceder a la determinación se verifica una prueba en blanco, es decir, se hace pasar el hidrógeno por el tubo de vidrio o de porcelana que servirá después para la determinación, colocado en un horno de combustión; al cabo de unos 10 minutos se enlaza el extremo con el tubo de anhídrido fosfórico tarado y lleno de hidrógeno y enlazado con un tubo de cloruro de calcio para preservarlo de la humedad atmosférica, se calienta al rojo y se prosigue haciendo pasar hidrógeno por cosa de 1 hora. Transcurrido este tiempo se apagan las llamas, se deja enfriar en corriente de hidrógeno y se pesa de nuevo el tubo en **U**, el cual no debe experimentar un aumento de peso sensible. Comprobada de tal suerte la pureza del hidrógeno, se procede a la determinación.

Pésanse 10 gr de la muestra, desengrasada y purgada mediante un imán de los vestigios de hierro que puede contener (V. 1), en una navecilla de porcelana perfectamente seca; colócase la navecilla en el tubo de combustión *frío* y *seco*, se elimina el aire haciendo pasar hidrógeno por 10 a 15 minutos, insértase el tubo de anhídrido fosfórico con el correspondiente tubo de cloruro de calcio y se calienta fuertemente el tubo en la proximidad de la navecilla por 20-30 minutos.

Terminada la reducción, se deja enfriar en corriente de hidrógeno, y finalmente se pesa el tubo de anhídrido fosfórico.

De la cantidad de agua absorbida por el tubo en **U** se deduce el

oxígeno contenido en la muestra. Como comprobación se pesa también la navecilla con el cobre y de la disminución de peso se deduce el oxígeno que contenía. Los dos valores han de ser bastante concordantes.

La determinación del oxígeno en el cobre es una operación muy delicada, y quizá no del todo rigurosa. A este respecto, también la metalografía presta su eficaz auxilio.

* * *

El cobre de buena calidad debe ser de color rojo vivo, muy dúctil y muy maleable; su sección de rotura se debe presentar finamente granular, de color uniforme, sin manchas; su peso específico ha de oscilar entre 8,65 y 8,93; ha de contener más de 99,5 de cobre (el cobre electrolítico puede contener hasta 99,8-99,9 y aun más). Al disminuir la pureza, disminuyen su peso específico, su maleabilidad y su ductilidad.

Entre las impurezas que pueden hallarse en el cobre del comercio, las que más especialmente influyen en sus propiedades mecánicas son, como ya hemos indicado, el bismuto, el plomo, el antimonio, el azufre, el arsénico, el fósforo, el níquel, el hierro y el oxígeno.

Según Hampe basta la presencia de 0,02 por 100 de bismuto para volver al cobre frágil en caliente; la presencia de 0,05 por 100 de bismuto lo vuelve frágil aun en frío. Según Keller, si el cobre contiene aún sólo alguna milésima de bismuto ya no es bueno para conducciones eléctricas. Idéntica acción ejerce el plomo, cuando existe en la proporción de 0,3-0,4 por 100. El antimonio, que se había tenido por muy perjudicial, parece ser que no ejerce influencia nociva si no se halla en proporción superior a 0,5 por 100; no obstante, en cualquier proporción que exista, reduce la conductibilidad eléctrica del cobre, y el cobre que contiene antimonio no es apto para preparar latón El azufre, que puede estar contenido en el cobre del comercio en estado de sulfuro cuproso, si se halla en proporción superior a 0,5 por 100, vuelve al metal frágil en frío. El fósforo y el arsénico en pequeñas cantidades (no más de 0,5 por 100) lo vuelven más tenaz y más resistente, porque impiden la formación del oxídulo de cobre, substancia que rebaja mucho la tenacidad y la ductilidad del cobre, aunque sólo exista en la proporción de 0,5 por 100 (algunos tipos de cobre pueden contener cantidades superiores, y según Keller, hasta el cobre electrolítico puede contener de 0,6 a 0,8 por 100 de oxídulo de cobre). Por esto algunas Sociedades ferroviarias adoptan para la construcción de los hogares de sus locomotoras cobre que contenga no menos de 0,2-0,3 por 100 de arsénico. Las pequeñas porciones de hierro y de níquel que a menudo se encuentran en el cobre comercial no modifican sensiblemente sus propiedades, mientras no existan en proporciones superiores a 0,3-0,4 por 100.

En la siguiente tabla se expone, como ejemplo, la composición de algunas muestras de cobre de las clases comerciales más comunes (Hollard, Schnabel, Hampe):

TABLA XXI.

Ejemplos de análisis del cobre del comercio

Procedencia	Cu	Bi	As	Sb	Pb	Fe	Ni + Co	Ag	O
Lago Superior (6 muestras)	99,74-99,96	0,00-0,010	0,009-0,037	0,00-0,088	0,00-indicios	indicios-0,008	0,00-0,012	0,027-0,112	—
Mansfeld (4 muestras) .	99,19-99,51	—	0,025-0,061	—	0,006-0,206	indicios-0,037	0,279-0,467	0,014-0,028	—
Oker (1 muestra) . . .	99,325	0,052	0,130	0,095	0,061	0,063	0,076	0,072	0,1166
Chile (6 muestras). . .	97,66-99,91	indicios-0,053	0,009 0,094	0,00-0,102	0,00-0,042	indicios-1,248	0,005-0,413	0,009-0,084	—
Japón (8 muestras) . .	98,22-99,80	0,00-0,003	0,009-0,077	indicios-0,088	0,00-0,05	0,006-0,038	0,020-0,080	0,014-0,113	—
Cobre electrolítico:									
Australia (Cobar). . .	99,947	0,004	0,008	0,026	—	0,006	0,009	—	—
Japón (Mitsu-Bishi) . .	99,983	indicios	—	0,012	—	indicios	—	—	—
América (Electro-Montana).	99,835	—	—	0,010	indicios	0,004	0,007	—	—
— (Keller)	99,989 (1)	—	0,00022	0,00065	—	—	—	0,00005	0,01
— (Keller)	99,910 (1)	0,0017	0,01040	0,02730	indicios	—	—	0,00004	0,05

(1) Por diferencia.

COBRE FOSFOROSO

El cobre fosforoso sirve en general como desoxidante y para la preparación de los bronces fosforosos. Preséntase de ordinario en panes de aspecto metálico, color broncíneo o gris de acero y a veces con reflejos azulados, frágiles, de estructura cristalina.

Su análisis comprende esencialmente la determinación del fósforo y del cobre.

Cuando interesa también la determinación de sus impurezas, debidas a las del cobre empleado en su preparación, se puede recurrir a los métodos expuestos en la pagina 292 para el análisis del cobre del comercio.

1. Determinación del fósforo.—Atácanse, en una cápsula cubierta con vidrio de reloj, 0,5 gr de la muestra, finamente pulverizada, con 10 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,4, calentando ligeramente cuando la reacción tiende a amortiguarse. Al cabo de media hora, si se observa que ha quedado algún vestigio de la muestra sin atacar, se agrega de vez en cuando alguna gota de ácido clorhídrico, y se calienta hasta completa disolución. Terminado el ataque, se agregan otros 10 cm^3 de acido nítrico, se evapora a sequedad, se trata el residuo con agua caliente acidulada con ácido nítrico, se filtra, para separar y si se quiere para determinar los vestigios de silicio existentes, y se recoge el líquido filtrado en un matraz tarado de 250 cm^3.

Para la determinación del fósforo se toman 50 cm^3 de líquido, y se evapora hasta reducir el volumen a unos 10 cm^3; a la solución así concentrada se añaden 150 cm^3 de solución de molibdato amónico, y se procede hasta el fin según las normas señaladas para la determinación del fósforo en el hierro (V. Hierro).

2. Determinación del cobre.—Atácase 1 gr de la muestra, en un vaso cubierto con un vidrio de reloj, con 10 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,2 y 5 cm^3 de ácido clorhídrico. Verificado el ataque, se agregan 2-3 cm^3 de ácido sulfúrico, se evapora hasta completa eliminación del ácido clorhídrico y del ácido nítrico, y se calienta en baño de arena hasta aparición de los humos blancos del ácido sulfúrico. Déjase enfriar, se trata el residuo con agua caliente, se agregan 5-6 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,4, se diluye el líquido hasta 200-250 cm^3 y se somete a la electrólisis según las normas expuestas en la página 292: Eléctrodos de Winkler; ND_{100} = 0,3-0,4 Amp; Duración: 10-15 horas.

El cobre fosforoso contiene en general de 9 a 15 por 100 de fósforo (a veces también menos: 0,5-5 por 100). En la práctica se prefieren los productos con 10 por 100 de fósforo.

COBRE SILICIOSO

El cobre silicioso, o siliciuro de cobre, también llamado impropiamente bronce al silicio, se prepara en el horno eléctrico reduciendo la sílice con carbón en presencia de cobre, y sirve especialmente para la desoxidación de los latones y de los bronces y para la preparación de las aleaciones cobre-silicio, con pequeña cantidad de silicio, usadas en electrotecnia para alambres telefónicos, cables, etc. (aleaciones con 0,2-3,5 por 100 de silicio).

El análisis del cobre silicioso comprende esencialmente la determinación del silicio y del cobre. Cuando convenga determinar también sus impurezas, se pueden seguir los métodos expuestos para el análisis del cobre del comercio (V. pág. 292).

1. **Determinación del silicio.**—Atácase 1 gr de la muestra finamente pulverizada, con 10-20 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,4 y se calienta largo tiempo. Agréganse luego 1-2 cm^3 de ácido clorhídrico, caliéntase de nuevo por corto tiempo, y finalmente se evapora en presencia de 2 cm^3 de ácido sulfúrico. Prosíguese el caldeo en baño de arena hasta desprendimiento de abundantes humos blancos de ácido sulfúrico y después de enfriar, se trata con agua caliente, se filtra, y se lava a fondo con agua caliente, acidulada con ácido sulfúrico. Pónese el filtro, aun algo húmedo, con la punta vuelta hacia arriba, en un crisol de platino tarado, se cubre, se calienta poco a poco, se quema el filtro, se calcina, y se prosigue de acuerdo con las normas señaladas para la determinación del silicio en el hierro, en los aceros y en las fundiciones (pág. 233).

2. **Determinación del cobre.**—Acidúlase el líquido filtrado en la separación de la sílice, con 5-6 cm^3 de ácido nítrico, se diluye hasta 250-300 cm^3 y se somete a la electrólisis para determinar el cobre. Eléctrodos de Winkler; ND_{100} = 0,3-0,4 Amp.; Duración: 10-15 horas.

Los tipos comerciales más comunes de cobre silicioso contienen 10, 15, 20, 35 por 100 de silicio.

COBRE-MANGANESO

Las aleaciones cobre-manganeso se emplean como desoxidantes del cobre, para la preparación de las aleaciones de cobre-manganeso con pequeña cantidad de manganeso, y de los latones y de los verdaderos bronces al manganeso. El análisis químico del cobre-manganeso comprende la determinación del cobre y del manganeso, y a veces también la de sus impurezas y especialmente del silicio, del plomo, del hierro y del níquel.

1. **Determinación del cobre.**—Atácase 1 gr de la muestra en cápsula cubierta con vidrio de reloj, con 10-15 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,2; terminado el ataque, se agregan 6 cm^3 de ácido sulfúrico diluído (1 volumen de ácido y 1 volumen de agua), se evapora al baño maría hasta eliminación del ácido nítrico y se calienta en baño de arena hasta iniciarse un abundante desprendimiento de humos blancos de ácido sulfúrico. Déjase enfriar, se trata con 30 cm^3 de agua, agitando y calentando ligeramente para disolver los sulfatos de cobre y de manganeso, se agregan, agitando, 5 cm^3 de alcohol de 95° y se deja en reposo por 1 ó 2 horas. Si queda un residuo insoluble, constituído en general por sílice y sulfato de plomo, se filtra, se lava con una mezcla de 60 cm^3 de agua, 10 cm^3 de alcohol y 0,5 cm^3 de ácido sulfúrico, se evapora el líquido filtrado hasta casi sequedad completa para eliminar todo el alcohol, se trata el residuo con agua, se diluye hasta 150 cm^3, se calienta a 60-70° y se somete a la electrólisis para determinar el cobre. Eléctrodos de Winkler. Temperatura: 60-70°; ND_{100} = 0,2-0,3 Amp; Duración: 6-7 horas.

Terminada la deposición del cobre se deja enfriar un poco, se quitan los vidrios que cubren el vaso, y éste se baja lentamente, lavando con el chorro de agua los eléctrodos a medida que van emergiendo. Complétase luego el lavado del cátodo con agua, con alcohol y con éter, se deseca a 70° y se pesa.

2. **Determinación del hierro y del manganeso.**—Al líquido de que se ha separado el cobre se agregan 2-3 gotas de agua oxigenada, teniendo sumergido en él el ánodo, para disolver también el bióxido de manganeso de que ha quedado cubierto, se hierve por unos instantes, se separa el eléctrodo lavándolo con agua, y después de enfriar se diluye exactamente hasta 300 cm^3 en un matraz graduado. En partes alícuotas del líquido obtenido se lleva a cabo la determinación del hierro y del manganeso, o volumétricamente o electrolíticamente.

a) Determinación volumétrica. Tómanse 50-100 cm^3 de líquido y se determina volumétricamente el hierro con solución valorada de permanganato, previa reducción con zinc amalgamado (1); y sobre otros 50 ó 100 cm^3 (según la cantidad de manganeso existente) se valora el manganeso por el método volumétrico de Volhard (V. Ferromanganeso).

b) Determinación electrolítica. Tómanse 100-200 cm^3 de solución, según la cantidad de manganeso que contenga, y se procede a la determinación del hierro y del manganeso por el método expuesto para el análisis del Ferromanganeso.

---

(1) Para preparar el zinc amalgamado, se disuelven 5 gr de mercurio en 25 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,2; se diluye el líquido hasta unos 250 cm^3 y en él se bañan, durante 2-3 minutos, agitando continuamente, 500 gr de zinc en granalla de 1 mm aproximadamente de diámetro.

3. Determinación del níquel.—Sobre una parte alícuota del líquido contenido en el matraz de 300 cm^3 (V. n. 2) se determina el níquel mediante la dimetilglioxima, en presencia de la cantidad necesaria de ácido tartárico (V. Aceros al níquel).

4. Determinación del silicio y del plomo —El residuo que queda en el filtro cuando se tratan los sulfatos de cobre y de manganeso con agua (n. 1), contiene todo el silicio y todo el plomo existentes en la muestra, respectivamente en estado de anhídrido silícico y de sulfato de plomo.

Disuélvese el sulfato de plomo en ácido nítrico que contenga nitrato amónico, y en la solución se determina el plomo electrolíticamente en presencia de nitrato de cobre (V. Aleaciones de plomo y estaño).

El residuo insoluble en ácido nítrico y nitrato amónico, constituído por sílice a veces impura, se recoge sobre un filtro, se lava, se calcina en crisol de platino, se pesa y se trata con ácido fluorhídrico. La pérdida de peso da la sílice y de ella se deduce el silicio existente en la muestra (V. Determinación del silicio en el Hierro).

En el análisis de las aleaciones de cobre-manganeso de poca riqueza en manganeso (Bronces al manganeso) es recomendable pesar dos muestras distintas, de 1 gr cada una, atacarlas por separado, y llevar a cabo en cada una de ellas la determinación del cobre según 1. Eliminado el cobre y disuelto el bióxido de manganeso que se adhirió a los ánodos, se concentran ambas y se reúnen diluyéndolas hasta 300 cm^3 en un matraz tarado. La determinación del hierro, del manganeso y del níquel se refiere así a partes alícuotas de la solución de 2 gr de aleación.

* * *

Las aleaciones cobre-manganeso contienen aproximadamente 25-30 por 100 de manganeso con pequeñas cantidades de hierro, silicio, etc. En el comercio existen dos tipos principales: la llamada aleación impura con 72-74 por 100 de cobre, 23-24 por 100 de manganeso, 2,5-4,5 por 100 de hierro y 0,2-0,5 por 100 de silicio; y la aleación pura con 70-72 por 100 de cobre, 28-30 por 100 de manganeso, 0,1-0,3 por 100 de hierro y 0,05-0,1 por 100 de silicio.

Las aleaciones poco ricas en manganeso o *bronces al manganeso*, usadas, por su elevado coeficiente de resistencia en caliente, para la construcción de válvulas, tirantes para locomotoras, etc., contienen por término medio de 4 a 6 por 100 de manganeso y las impurezas que de ordinario se encuentran en el cobre del comercio.

LATONES COMUNES

Los latones comunes son aleaciones de cobre y de zinc en diversas proporciones, que contienen a menudo como impurezas pequeñas cantidades de plomo. hierro. estaño y a veces también de níquel,

arsénico, azufre, fósforo y bismuto. Su análisis, además de la determinación de los elementos constitutivos, comprende la de las impurezas y puede efectuarse por vía electrolítica o por vía gravimétrica.

A. Por vía electrolítica

Disuélvese en un vasito alto y estrecho, cubierto con un vidrio de reloj, calentando ligeramente, 1 gr de aleación en estado de torneaduras o de limaduras, en 15 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,2.

1. Determinación del estaño.—Verificado el ataque, se diluye con 30-40 cm^3 de agua, y si la solución se presenta turbia por la presencia de ácido metaestánnico, se evapora a sequedad, se trata el residuo con algunas gotas de ácido nítrico y un poco de agua, se calienta por algún tiempo y se filtra, recogiendo el residuo insoluble en un pequeño filtro bien compacto, y el líquido filtrado en un vaso de electrólisis de 350 cm^3. Lávase, primero con agua ligeramente acidulada con ácido nítrico, y después con agua sola, se deseca, se calcina en crisol de porcelana y se pesa (1). ($SnO_2 + 0{,}7881 = Sn$).

2. Determinación del cobre y del plomo.—Agréganse a la solución purgada del ácido metaestánnico, 15 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,2 (en ausencia de estaño, omitiéndose la evaporación a sequedad, no hay que añadir ácido), se diluye hasta unos 200 cm^3, se deja enfriar y se somete a la electrólisis para determinar a un tiempo el cobre y el plomo (2). Cátodo: Eléctrodo de Winkler; Ánodo: Cilindrito de tela metálica despulida; $ND_{100} = 0{,}3$ Amp; Tensión 1,8-2 Volt; Duración: 10-15 horas. Al cabo de media hora o una hora del principio de la electrólisis, es decir, cuando ya la mayor parte del plomo se ha depositado en forma de peróxido sobre el ánodo, se agregan al electrólito, agitando cuidadosamente con una varilla de vidrio, 20 cm^3 de ácido sulfúrico al 10 por 100.

Terminada la deposición del cobre y del plomo, se substituye rápidamente, sin interrumpir la corriente, el vaso de electrólisis por un vasito alto y estrecho que contenga agua acidulada con ácido sulfúrico, al cabo de algún tiempo se substituye este último vaso por otro que contenga agua destilada, y finalmente se separan los eléctrodos y se lavan: el cátodo con agua, alcohol y éter y se deseca a 70°; el ánodo sólo con agua y se deseca a 180-200° ($PbO_2 \times 0{,}866 = Pb$).

(1) Para la determinación electrolítica del estaño véase el análisis de los bronces comunes.

(2) Si la aleación en examen contiene bismuto, arsénico y manganeso, la determinación del plomo no se puede efectuar al mismo tiempo que la del cobre, porque también esos metales se pueden depositar en el ánodo. En tal caso la determinación del plomo se ha de efectuar por el método indicado para el análisis del Metal Delta (V. Latones complejos).

3. Determinación del hierro y del zinc. — El líquido de que se ha separado el cobre y el plomo, adicionado de las aguas de loción contenidas en el primer vaso, se evapora hasta desprendimiento de humos blancos de ácido sulfúrico, para transformar los nitratos de zinc y de hierro en sulfatos. Después de enfriar, se trata con agua acidulada con ácido sulfúrico, se agregan algunas gotas de agua oxigenada, se calienta para transformar los sulfatos básicos en sulfatos neutros, y se trata la solución límpida y caliente con amoníaco en ligero exceso. Después de breve reposo en baño maría, se recoge en un filtro el precipitado de hidrato férrico y se lava, deseca, calcina y pesa (1). ($Fe_2O_3 \times 0.6994 = Fe$).

El líquido filtrado contiene sólo el zinc, que se puede determinar con eléctrodos fijos o con eléctrodos rotativos, de la manera que luego se describe.

Mas en todo caso, si el latón en examen contiene más de 20 por 100 de zinc (y esto se conoce por la cantidad de cobre hallada) conviene diluir hasta 300 cm^3, en matraz tarado, el líquido que contiene el zinc, y verificar la determinación del zinc sobre 150 cm^3 (2).

a) *Determinación con eléctrodos fijos.* Acidifícase con ácido láctico la solución amoniacal, alcalinízase ligeramente con hidrato sódico, agréganse 3 gr de oxalato amónico, 5 gr de sulfato sódico, se calienta ligeramente para disolver las sales, y se diluye hasta unos 250 cm^3. Agréganse 5 cm^3 de ácido láctico y se somete el líquido tibio a la electrólisis. Cátodo: Eléctrodo de Winkler *encobrado* (3); Ánodo: Espiral de Winkler; $N\,D_{100} = 0{,}5\text{-}0{,}6$ Amp; Tensión: 3-4 Volt; Duración: 3-4 horas. Al cabo de unas dos horas se eleva la intensidad de corriente hasta 1 Amp, se agregan otros 2 cm^3 de ácido láctico, y se prosigue la electrólisis hasta que la deposición del zinc sea completa.

Para comprobar que se ha llegado a este punto, se toman algu-

---

(1) Si el precipitado de hidrato férrico es abundante conviene repetir la precipitación para purgarlo de los vestigios de zinc que puede retener.

(2) En el análisis de latones blancos (que contienen 90-95 por 100 de zinc) para la determinación del zinc se tomará de la solución una parte alícuota que venga a contener 0,2-0,3 gr de zinc.

(3) *Encobrado de los eléctrodos de platino.* En la determinación electrolítica del zinc, así como en la del estaño, es conveniente usar el cátodo encobrado, porque si esos metales se depositan directamente sobre el platino, forman con él aleaciones, y cuando el metal depositado se disuelve en los ácidos, aparecen en el eléctrodo manchas negras difícilmente eliminables.

Para encobrar el eléctrodo se pueden seguir las normas expuestas para la determinación electrolítica del cobre: se prepara una solución de sulfato de cobre acidulada con ácido nítrico y se somete a la electrólisis hasta que el cátodo aparece uniformemente revestido de cobre. Puede obtenerse un depósito más brillante sometiendo a la electrólisis con $ND_{100} = 1$ Amp, una solución de sulfato de cobre tratada con exceso de oxalato amónico y acidulada con ácido oxálico, a la temperatura de 70°-80°. El cátodo, encobrado de uno u otro modo, se lava con agua, con alcohol y con éter, se deseca a 70° y se tara.

nas gotas de electrólito, y se tratan con una gota de ferrocianuro potásico, reactivo que no ha de provocar enturbiamiento, ni aun al cabo de algún tiempo. O bien se enlaza el extremo superior del vástago del cátodo, por medio de una pinza, a un grueso alambre de cobre, limpiado por breve inmersión en ácido nítrico y doblado dos veces en ángulo recto, de modo que venga a sumergirse algunos centímetros en el electrólito, pero sin tocar los eléctrodos. Si al cabo de 10-15 minutos de inmersión, el alambre no se ha cubierto de un ligero depósito azulado de zinc, la deposición está terminada. Substitúyese entonces el vaso electrolítico por otro lleno de agua destilada, y al cabo de algún tiempo se separa el cátodo, se lava con agua, con alcohol y con éter y se deseca a 70°.

b) *Determinación con eléctrodos rotativos.* Acidifícase la solución amoniacal con ácido sulfúrico, alcalinízase con hidrato sódico, agrégase ácido fórmico al 25 por 100 hasta reacción ligeramente ácida, caliéntase a 40°-50° y se somete el líquido a la electrólisis. Cátodo: Eléctrodo de Winkler encobrado (V. la nota precedente); Ánodo: Espiral rotativa; N.° de vueltas: 1000 por minuto; Temperatura: 40°-50°; ND_{100} = 1-1,5 Amp; Tensión: 4-5 Volt; Duración: 30-40 minutos.

Durante toda la electrólisis el líquido debe mantenerse ligeramente ácido.

4. Determinación del níquel.—En presencia del níquel, para la determinación del níquel y del zinc, se sigue el método indicado para el análisis del Cobre blanco por vía electrolítica.

5. Determinación del fósforo.—Véase el análisis de los Bronces fosforosos.

6. Determinación del arsénico, del azufre y del bismuto. — Síguense los métodos expuestos para el análisis del Cobre.

B. Por vía gravimétrica

Disuélvense, en un vasito cubierto con un vidrio de reloj, 0,5 gr de muestra en 10-15 cm³ de ácido nítrico de D = 1,2, calentando ligeramente.

1. Determinación del estaño.—Completado el ataque, se diluye con 15-20 cm³ de agua, y si la solución se presenta enturbiada por la presencia del ácido metaestánnico, se evapora a sequedad, se trata con algunas gotas de ácido nítrico y un poco de agua caliente, se calienta por algún tiempo y se recoge en un filtro el ácido metaestánnico, que se lava con agua caliente acidulada con ácido nítrico, se calcina y se pesa ($Sn\,O_2 \times 0{,}7881 = Sn$).

2. Determinación del plomo.—Al líquido de que se ha separado el ácido metaestánnico, o a la solución primitiva si el metal no con-

tenía estaño, se agregan 3-4 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado, se evapora a sequedad, se calienta en baño de arena hasta desprendimiento de humos blancos de ácido sulfúrico, y después de dejar enfriar, se trata con 50 cm^3 de agua, se calienta ligeramente, agitando, para disolver los sulfatos básicos de cobre y de zinc, se deja enfriar, y agitando, se agregan 15 cm^3 de alcohol de 95°. Al cabo de 1-2 horas de reposo, se recoge en crisol de Gooch el sulfato de plomo separado, se lava primero con una mezcla de 60 cm^3 de agua, 10 cm^3 de alcohol y 0,5 cm^3 de ácido sulfúrico, y luego con alcohol hasta que el líquido que filtra presenta reacción neutra, se deseca, se calienta en baño de aire en un ancho crisol de porcelana, y se pesa. ($PbSO_4 \times \times 0{,}6831 = Pb$).

3. Determinación del cobre.—Evapórase el líquido filtrado, del que se ha separado el plomo, hasta eliminación completa del alcohol, se agregan 100 cm^3 de agua, se calienta a la ebullición y se precipita el cobre con hidrógeno sulfurado. Filtrase por decantación, lávase primero con agua caliente saturada de hidrógeno sulfurado y que contenga en 100 cm^3 unos 20 cm^3 de ácido sulfúrico 2 N, luego con agua simplemente saturada de hidrógeno sulfurado, se deseca y se determina el cobre como Cu_2S. ($Cu_2S \times 0{,}7986 = Cu$).

4. Determinación del hierro. — Expúlsase completamente del líquido filtrado el hidrógeno sulfurado, se concentra hasta pequeño volumen, se agregan algunas gotas de agua oxigenada para oxidar el hierro, se hierve y agrega amoníaco diluído hasta reacción alcalina. Después de breve reposo al baño maría, se recoge en un filtro el precipitado de hidrato férrico separado, se lava, se calcina y se pesa ($Fe_2O_3 \times 0{,}6994 = Fe$). Si el precipitado de hidrato férrico es abundante, se aconseja proceder a la doble precipitación para purgarlo de los vestigios de zinc que puede retener.

5. Determinación del zinc.—Neutralízase exactamente el líquido de que se ha separado el hierro, se acidula con 8-10 gotas de ácido clorhídrico doble normal, se calienta a 50°, se agrega aproximadamente 2 por 100 (referido a la masa del líquido) de cloruro amónico y se hace pasar a 50° una corriente de hidrógeno sulfurado, hasta saturación. Verificada la precipitación del zinc, se deja posar a calor moderado el sulfuro de zinc, para recogerlo en un filtro, donde se lava con una solución acuosa de hidrógeno sulfurado que contenga por cada 100 cm^3 2 gr de cloruro amónico, y se pesa por fin el sulfuro de zinc después de haberlo calcinado en corriente de hidrógeno en presencia de azufre. ($ZnS \times 0{,}6709 = Zn$).

6. Determinación del níquel.—Elimínase por ebullición el hidrógeno sulfurado del líquido en el cual se ha separado el zinc, se concentra, se alcaliniza ligeramente con amoníaco y se precipita el níquel con solución alcohólica de dimetilglioxima (V. Análisis de los Aceros al níquel y del Cobre blanco.

7. **Determinación del arsénico, del azufre y del bismuto.**—Síguense los métodos expuestos para el análisis del Cobre.

8. **Determinación del fósforo.**—Véase el análisis de los Bronces fosforosos.

* * *

Los latones comunes, además de cobre y zinc, contienen a menudo pequeñas cantidades de plomo y de hierro (a veces hasta 1 por 100), a veces también estaño (0,5-1 por 100) y níquel (0,1-0,3 por 100), y en general todas las impurezas que contienen el cobre y el zinc empleados en su preparación.

Un buen latón ha de presentar una sección de rotura de color uniforme con grano fino y homogéneo, sin soluciones de continuidad. No ha de contener más de 0,01 por 100 de antimonio, porque la presencia del antimonio por encima de este límite lo vuelve frágil e inapto para la laminación; no ha de contener más de 0,01 por 100 de bismuto y más de 0,1 de arsénico.

En el siguiente cuadro se halla expuesta la composición media de los tipos comerciales de latón más comunes:

TABLA XXII.

Ejemplos de análisis de latones

VARIEDAD COMERCIAL	Cu	Zn
	%	%
Similor, tumbaga, oro de Mannheim (aleaciones para joyería falsa)	85-95	5-15
Latón para láminas y chapas	60-72	28-40
Latón para tubos	65-70	30-35
Latón para objetos fundidos	66-67	33-34
Latón para alambres	60-67	33-40
Latones blancos (bronces de Fontainmoreau)	1-10	90-99 (1)
Latones para soldaduras	34-90	10-66 (2)

LATONES ESPECIALES

Indícanse con el nombre de latones especiales las aleaciones de cobre y zinc que contienen pequeñas cantidades de uno o varios otros elementos (especialmente plomo, estaño, hierro, manganeso, aluminio) introducidos a fin de comunicar al metal propiedades especiales. Los más importantes son los siguientes:

(1) Contienen con frecuencia 1-2 por 100 de plomo.
(2) A veces también contienen pequeñas cantidades de estaño.

Latones al plomo

Los latones al plomo son muy blandos y por esto se usan para objetos de fundición que deban trabajarse al torno. Su análisis, además de la determinación del cobre y del zinc, comprende la del plomo y la de las impurezas que de ordinario se encuentran en los latones comunes (hierro, estaño, níquel, azufre, fósforo, arsénico, bismuto, etc).

Para el análisis de estos latones se siguen los mismos procedimientos señalados para los latones comunes.

* * *

Los latones al plomo contienen en general de 1 a 3 por 100 de plomo, y las impurezas que se encuentran en los latones comunes.

Latones al estaño

Los latones al estaño se emplean especialmente para fabricar tubos, chapas, válvulas, etc., en las construcciones navales. Su análisis, que comprende la determinación de los elementos constitutivos y la de los elementos extraños que de ordinario se encuentran en los latones y bronces comunes, se practica por los métodos señalados para el análisis de los latones comunes.

* * *

Los latones al estaño contienen por término medio 60-62 por 100 de cobre; 37,5-39 por 100 de zinc; y 1-1,5 por 100 de estaño. Pertenecen a esta categoría de latones el metal *Naval*, el latón *Iton*, el bronce *Laveyssière*, etc.

Latones al manganeso

El manganeso se introduce en pequeña cantidad en los latones para aumentar su resistencia, su elasticidad y su duración.

Las determinaciones que se deben efectuar en los latones al manganeso son las del cobre, del zinc, del manganeso, y la de los elementos extraños que pueden contener (especialmente estaño, plomo, hierro, fósforo, azufre, bismuto, etc.).

Para el análisis de estos tipos de latón se siguen los métodos expuestos para los Latones complejos.

* * *

Los dos tipos comerciales más en uso de latones al manganeso tienen la siguiente composición media: 1.°, cobre 59-60 por 100; zinc 40-41 por 100;

manganeso vestigios; 2.°, cobre 58-59; zinc 39-40; manganeso 1,8-2,2. Úsanse en las construcciones marinas y especialmente en la de las hélices.

En la siguiente tabla se expone la composición prescrita para el latón al manganeso por la Sociedad Americana para los ensayos de materiales, y por la Oficina técnica para las instalaciones de vapor de la Marina de los Estados Unidos (*Industria*, 1914).

TABLA XXIII.

Ejemplos de análisis de latones al manganeso

DATOS PRESCRITOS	Cu	Zn	Sn (máximo)	Fe (máximo)	Al (máximo)	Mn (máximo)	Pb (máximo)
Por la Sociedad americana para el ensayo de los materiales	55-60	39-45	2	2	0,50	0,50	—
Por la Of. Técn. para las instalaciones de vapor de la Mar. de los Est. Un.	57-60	37-40	0,75	1	0,50	0,30	—
	56-68	40-42	1	1	0,50	0,30	0,20

Latones al hierro

La adición de pequeñas cantidades de hierro comunica a los latones propiedades análogas a las de los latones al manganeso, y tienen, en efecto, prácticamente unos y otros latones las mismas aplicaciones.

El análisis de los latones al hierro comprende la determinación de los metales que componen la aleación (cobre, zinc y hierro) y la de los elementos extraños que pueden hallarse presentes (estaño, plomo, fósforo, azufre, bismuto, etc.).

El procedimiento que ha de seguirse es el mismo indicado para el análisis de los Latones comunes.

* * *

Los tipos más usados de latones al hierro tienen la siguiente composición media:

Sterro-metal: cobre 55-60 %; zinc 38-42 %; hierro 1,5-2 %; estaño 0-0,8 %.
Metal Aich: » 58-60 %; » 36-41 %; » 0,7-1,8 %; » 0-1 %.

Latones al aluminio

Los latones al aluminio tienen propiedades análogas a las de los latones al manganeso y de los latones al hierro, y tienen también las mismas aplicaciones en las construcciones navales.

BIBLIOTECA PÚBLICA PROVINCIAL BURGOS

Su análisis comprende la determinación del cobre, del zinc y del aluminio, y la de los elementos extraños eventualmente presentes (estaño, plomo, hierro, manganeso, azufre, fósforo, etc.).

Los métodos que han de seguirse son los indicados para el análisis de los Latones complejos.

* * *

Los tipos más usados de latón al aluminio tienen la siguiente composición media (Guillet):

Cobre	68-70 %	zinc	31-27 %	aluminio	3-1 %
»	64-66 %	»	33-30 %	»	4-1 %
»	58-61 %	»	40,5-37,5 %	»	1,5-0,3 %

LATONES COMPLEJOS

Los latones complejos tienen propiedades muy semejantes a las de los latones al manganeso. Pero son mucho más usados y sirven especialmente para la construcción de hélices, áncoras, quillas tubos lanzatorpedos, etc.

Los latones complejos pueden contener a la vez hierro y manganeso; hierro y aluminio; hierro, manganeso y aluminio, y en algún caso también estaño. Su análisis, además de la determinación de los metales constitutivos (cobre, zinc, manganeso, hierro, aluminio, estaño), comprende también la de los elementos extraños que pueden hallarse presentes como impurezas (plomo, fósforo, azufre, bismuto, etc.). Puede procederse por vía electrolítica, o por vía ponderal y volumétrica combinadas.

A. Por vía electrolítica [1]

Disuélvese en un vasito, cubierto con vidrio de reloj, 1 gr de la muestra en 10-12 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,2, calentando ligeramente.

1. Determinación del estaño.—Verificado el ataque, se diluye con 15-20 cm^3 de agua, y si la solución aparece enturbiada por la presencia de ácido metaestánnico, se evapora a sequedad, se trata con algunas gotas de ácido nítrico y un poco de agua, se calienta por algún tiempo, y se recoge en un filtro el ácido metaestánnico, para lavarlo con agua caliente acidulada con ácido nítrico, calcinarlo y pesarlo. ($SnO_2 \times 0{,}7881 = Sn$).

2. Determinación del plomo.—Al líquido de que se ha separado el ácido metaestánnico, o a la solución primitiva si la aleación no contenía estaño, se agregan 5 cm^3 de ácido sulfúrico diluído (1 volumen de

(1) Belasio y Marchionneschi: *Annali di Chimica appl.*, 1914, I, pág. 127.

ácido y 1 volumen de agua) se evapora en baño de arena hasta iniciarse un abundante desprendimiento de humos blancos de ácido sulfúrico, una vez frío se trata con 50 cm³ de agua, se calienta ligeramente, agitando, para disolver los sulfatos básicos de cobre, zinc, etc.; se deja enfriar, y agitando se agregan 15 cm³ de alcohol de 95°. Al cabo de 1-2 horas de reposo, se recoge en crisol de Gooch el sulfato de plomo separado; lávase primero con una mezcla de 60 cm³ de agua, 10 cm³ de alcohol y 0,5 cm³ de ácido sulfúrico, y después con alcohol hasta reacción neutra, se deseca, se calienta convenientemente en baño de aire, y después de enfriar, se pesa ($PbSO_4 \times \times 0{,}6831 = Pb$).

3. Determinación del cobre.—El líquido filtrado se evapora hasta sequedad para eliminar el alcohol, y el residuo se trata con agua, se diluye hasta 150 cm³ y se somete a electrólisis a la temperatura ordinaria para determinar el cobre. Cátodo: Eléctrodo de Winkler; Anodo: espiral: $ND_{100} = 0{,}1\text{-}0{,}2$ Amp; Tensión: 1,7-2 Volt; Duración 15-16 horas.

Durante la electrólisis la tensión entre bornes no ha de exceder de 2 voltios; es por lo tanto recomendable el empleo de un solo acumulador o de una batería de acumuladores enlazados en cantidad.

Verificada la deposición del cobre, se baja lentamente el vaso en que ha tenido asiento la electrólisis, y se lava con chorro de agua el eléctrodo a medida que va emergiendo. Complétase el lavado con agua, luego con alcohol y por fin con éter y se deseca a 70°.

4. Separación del hierro y del manganeso.—El ánodo en espiral, que aparece negro por estar revestido de bióxido de manganeso, se introduce en el líquido de que se ha separado el cobre, se agregan 3-4 gotas de agua oxigenada y se calienta hasta que el bióxido de manganeso se ha disuelto completamente. Quítase la espiral, lávase, concéntrase el líquido hasta reducir el volumen a 30-40 cm³, y se vierte, poco a poco y agitando, en una solución de 10 gr de hidrato sódico purísimo en 30-40 cm³ de agua contenida en una cápsula de platino o de porcelana. Hierro y manganeso precipitan en forma de óxidos, y en disolución quedan el zinc y el aluminio en forma de zincato y aluminato sódico. Caliéntase hasta ebullición, dilúyese con agua hirviente, y se filtra, recogiendo el líquido filtrado en un vaso de medio litro que contenga unos 100 cm³ de ácido sulfúrico al 20 por 100, y lavando con agua caliente. Disuélvense los óxidos separados en un poco de ácido sulfúrico diluído adicionado de algunas gotas de agua oxigenada, viértese de nuevo, poco a poco y agitando, la solución en otra de hidrato sódico de la concentración antes indicada, caliéntase hasta la ebullición, se diluye y se filtra, recogiendo el líquido en el mismo vaso de medio litro.

a) Determinación del hierro.—Redisuélvense los hidratos de hierro y de manganeso en la menor cantidad posible de ácido sul-

fúrico al 10 por 100, agregando alguna gota de agua oxigenada y calentando; neutralízase la mayor parte del ácido libre con amoníaco, y se vierte el líquido en una solución hirviente de 6-7 gr de oxalato amónico en un poco de agua; agréganse 5-6 cm^3 de sulfato de hidracina al 2 por 100, dilúyese hasta unos 200 cm^3 y se somete el líquido a la electrólisis para determinar el hierro (V. Ferromanganeso, análisis por vía electrolítica).

b) DETERMINACIÓN DEL MANGANESO.—Caliéntase el líquido de que se ha separado el hierro, manteniendo sumergido en él el ánodo, se concentra hasta 60-70 cm^3 y se procede a la determinación del manganeso como se ha descrito para el análisis electrolítico del Ferromanganeso.

5. Determinación del zinc.—Acidúlase la solución que contiene el zinc y el aluminio (a no ser que ya estuviera ácida) con ácido sulfúrico diluído, se evapora, si es preciso, para reducir su volumen a 200-250 cm^3, se alcaliniza con hidrato sódico, se acidifica ligeramente con ácido fórmico, y se somete a la electrólisis para determinar el zinc con eléctrodos rotatorios, como se ha descrito en la página 307.

6. Determinación del aluminio.—Agrégase cloruro amónico y amoníaco al líquido de que se ha separado el zinc, unido a las aguas de loción, hasta reacción alcalina, se hierve por algún tiempo, y se recoge en un filtro el hidróxido de aluminio precipitado, que se lava, deseca, calcina y pesa. ($Al_2O_3 \times 0{,}5303 = Al$).

7. Determinación del fosforo, del azufre, del bismuto, del arsénico, etc.—V. Latones comunes.

B. Por vía gravimétrica y volumétrica combinadas

Atácanse 2 gr de muestra con 20 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,2 calentando ligeramente.

1. Determinación del estaño, del plomo y del cobre.—Terminado el ataque de la aleación, se diluye con 15-20 cm^3 de agua y se procede a la determinación del estaño, del plomo y del cobre según las normas indicadas para el análisis de los Latones comunes por vía gravimétrica.

2. Determinación del hierro, del manganeso, del zinc y del aluminio.—Evapórase el líquido de que se ha separado el cobre como sulfuro, para reducir su volumen a unos 200 cm^3 y para expulsar el hidrógeno sulfurado, oxídase el hierro agregando algunas gotas de agua oxigenada, y después de haber dejado enfriar se diluye hasta enrase en un matraz de 300 cm^3.

a) DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL HIERRO.—Tómanse 50 cm^3 del líquido contenido en el matraz de 300 cm^3 y se valora el hierro con solución de permanganato, previa reducción con zinc amalgamado, siguiendo las conocidas normas de costumbre.

b) DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DEL MANGANESO.—Tómanse otras dos porciones de 50 cm^3 cada una, del líquido contenido en el matraz de 300 cm^3, y en ellas se determina el manganeso por el método de Volhard (V. Ferromanganeso). Una porción sirve para el ensayo preliminar y la otra para el definitivo.

c) DETERMINACIÓN DEL ZINC.—Tómanse otros 50 cm^3 de líquido, agrégase amoníaco hasta reacción alcalina, neutralízase con ácido fórmico, agréganse 4 cm^3 de ácido fórmico al 50 por 100 por cada 100 cm^3 de solución, y se somete a la acción del hidrógeno sulfurado para precipitar el zinc. Terminada la precipitación del zinc se deja en reposo por una noche para favorecer la completa separación del precipitado, se filtra a través de un filtro de mallas compactas y se lava con una solución diluída de formiato amónico saturada de hidrógeno sulfurado (1).

Completado el lavado se deseca el precipitado, se pasa a un crisol de Rose, se incinera el filtro en la espiral de platino, dejando caer las cenizas en el crisol, se mezcla el precipitado mediante un hilo de platino con $^1/_3$ aproximadamente de azufre puro, y se calienta en corriente de hidrógeno hasta peso constante. ($Zn\,S \times 0{,}6709 = Zn$).

d) DETERMINACIÓN DEL ALUMINIO.—Concéntrase en cápsula de porcelana hasta pequeño volumen el líquido de que se ha separado el zinc, se oxida el hierro con agua oxigenada, se trata con una solución de hidrato potásico purísimo hasta reacción fuertemente alcalina, se hierve, se diluye con agua hirviente y se filtra lavando con agua caliente. Acidifícase con ácido nítrico el líquido filtrado y se agrega amoníaco hasta reacción alcalina, calentando por algún tiempo a la ebullición. El aluminio precipita como hidróxido, que se recoge en un filtro, y después de lavarlo, se deseca un poco, se calcina en crisol de platino y se pesa. ($Al_2\,O_3 \times 0{,}5303 = Al$).

3. Determinación del fósforo, del azufre, del arsénico, del bismuto, etc.—V. Latones comunes.

* * *

De los latones complejos, el más empleado es el llamado «Metal Delta» que tiene la siguiente composición media: cobre 54-62 por 100; zinc 38-40 por 100; manganeso 0,5-3 por 100; hierro 0,4-1,2 por 100; aluminio 0,02-2,5 por 100; plomo 0-0,5 por 100; estaño 0-3 por 100.

BRONCES COMUNES

El análisis de los bronces comunes, además de la determinación de los metales constitutivos (cobre, estaño y a veces zinc), com-

(1) Para preparar la solución de formiato amónico se neutraliza con amoníaco una solución diluída de ácido fórmico (1-2 por 100) y se acidula ligeramente con ácido fórmico.

prende la de los elementos extraños que a menudo existen en pequeña cantidad (plomo, hierro, antimonio, níquel, manganeso, fósforo, arsénico, azufre, etc.). Puede llevarse a cabo por vía electrolítica o gravimétrica.

A. Por vía electrolítica

Atácanse en frío, en vaso cubierto con vidrio de reloj, 1-3 gr de aleación, en estado de limaduras o torneaduras, con 15-20 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,3. Cuando la reacción tiende a amortiguarse se calienta ligeramente, y por fin se evapora hasta casi a sequedad.

1. Determinación del estaño.—Trátase el residuo con algunas gotas de ácido nítrico, se agregan 50 cm^3 de agua, se agita, y al cabo de una hora aproximadamente de reposo en baño maría, se filtra, recogiendo el residuo en un filtro compacto y lavando con agua caliente acidulada con ácido nítrico (1 de ácido, 100 de agua). El líquido filtrado se trata según 3; el ácido metaestánnico separado podrá ser desecado, calcinado y pesado. Pero como siempre retiene diversas impurezas (especialmente cobre y fósforo), para un análisis riguroso es recomendable seguir el siguiente procedimiento (1):

Pónese el filtro, junto con el precipitado, en un vasito, agréganse 2-3 cm^3 de hidrato sódico al 10 por 100, 10-15 cm^3 de solución de sulfuro sódico (D = 1,225) y se calienta al baño maría hasta completa disolución del ácido metaestánnico. Dilúyese con 10 15 cm^3 de agua, agrégase un poco de sulfito sódico disuelto en poca agua para reducir los polisulfuros, se calienta por algún tiempo, y se filtra por decantación, recogiendo el líquido filtrado en un matraz cónico de $^3/_4$ de litro. Repítese sobre el residuo el tratamiento con 10-15 cm^3 de sulfuro sódico, caliéntase de nuevo, redúcese con sulfito, dilúyese y se filtra, lavando con agua caliente que tenga en disolución un poco de sulfuro sódico, haciendo de modo que vengan a recogerse unos 150-200 cm^3 de filtrado. Quedan en el filtro, en estado de sulfuro, el plomo, el cobre, el hierro, etc., retenidos por el ácido metaestánnico. Desécase el filtro, se quema en una capsulita, se trata el

(1) Puede también seguirse el método por fusión con azufre y carbonato sódico expuesto para el análisis de los bronces por vía gravimétrica (pág. 318), y al llegar al punto en que se ha separado por medio del hidrógeno sulfurado el antimonio que pudiere existir, proseguir por vía electrolítica.

En ausencia de fósforo y de antimonio también se puede proceder de esta manera más sencilla: sepárase y pésase el óxido de estaño impuro, disgrégase con carbonato sódico y azufre, trátase el producto de la fusión con agua caliente y se separa el sulfuro de cobre para determinarlo, calcularlo como óxido, y restarlo de la suma $SnO_2 + CuO$. La diferencia da el óxido de estaño puro, y de éste se deduce el estaño existente en la muestra. Al cobre hallado luego en la solución nítrica, hay que sumar el que se encontraba retenido en el óxido de estaño.

residuo con un poco de ácido nítrico de D = 1,3 y la solución obtenida se agrega al líquido en que se deberán determinar el cobre, el plomo, el zinc, etc.

Para pasar a la determinación del estaño y del antimonio, se agrega a la solución de sulfuro sódico, poco a poco, agitando, y operando en la vitrina, ácido clorhídrico diluído en un volumen igual de agua, hasta reacción ácida, se agregan otros 25-30 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado y se hierve hasta disolver los sulfuros separados, agregando, si fuese necesario, algún cristalito de clorato potásico.

Después de enfriar, se alcaliniza con amoníaco la solución enturbiada por la presencia del azufre, se agregan 5 gr de ácido oxálico y se calienta. Cuando todo el hidrato de estaño precipitado por la adición de aluminio se ha redisuelto, se agregan 7 gr de oxalato amónico, se calienta a la ebullición, y en el líquido mantenido siempre en ebullición, se hace burbujear durante 1 hora una corriente de hidrógeno sulfurado. En tales condiciones precipita solamente el antimonio que pudiere existir.

Después de haber dejado enfriar un poco, siempre en corriente de hidrógeno sulfurado, se filtra, recogiendo el líquido filtrado en un vaso de medio litro, y lavando con solución caliente de ácido oxálico al 1 por 100 saturada de hidrógeno sulfurado. El precipitado de sulfuro de antimonio que queda en el filtro se analiza según 2.

Al filtrado se agregan 30 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado, 20 gr de oxalato amónico, y se hace hervir por algún tiempo para eliminar el hidrógeno sulfurado. Agréganse algunas gotas de agua oxigenada, se calienta todavía por algún tiempo, se deja enfriar a 40°-50°, se diluye el líquido hasta unos 300 cm^3 y se somete a electrólisis, preferentemente en una vitrina, para determinar el estaño. Cátodo: Eléctrodo de Winkler encobrado (1); Ánodo: espiral; ND_{100} = = 1 Amp; Tensión: 3-4 Volt; Temperatura: 40°-50°; Duración (0,1-0,3 gr de Sn): 4-5 horas.

Terminada la deposición del estaño, se substituye sin interrumpir la corriente, el vaso en que se ha verificado la electrólisis por otro lleno de agua, y al cabo de algún tiempo se separa el cátodo, se lava abundantemente con agua, y luego con alcohol y con éter, y se deseca a 70°.

2. Determinación del antimonio.—Pónese el precipitado de sulfuro de antimonio con todo el filtro en un vaso, se agregan 4 cm^3 de

---

(1) Para impedir que el cobre de que está cubierto el cátodo sea atacado por la solución ácida mientras se dispone para la electrólisis, se empieza por fijar los eléctrodos en el soporte a la altura conveniente, ponerlos en comunicación con el manantial eléctrico, y elevar el vaso hasta hacerlos sumergir lo que sea preciso. De este modo, en el mismo instante en que los eléctrodos se sumergen, comienza el paso de la corriente que impide el ataque del cobre.

solución de hidrato sódico al 50 por 100, 20-30 cm³ de sulfuro sódico de D = 1,225 y se calienta, hasta disolución del sulfuro de antimonio. Al cabo de algún tiempo se filtra, recogiendo el filtrado directamente en la cápsula de Classen y lavando el recipiente y el filtro con 50-60 cm³ de sulfuro sódico. Se agregan al filtrado 5-6 gr de cianuro potásico para decolorar el sulfuro sódico y para impedir la formación de polisulfuros durante la electrólisis, y se somete el líquido, enfriado a la temperatura ordinaria, a la electrólisis. Cátodo: cápsula de Classen; Ánodo: disco o espiral; N D_{100} = 0,15-0,18 Amp; Tensión: 1-1,2 Volt; Duración (0,1-0,15 gr de Sb): 15-18 horas.

Terminada la deposición del antimonio, se eleva el ánodo, se vierte rápidamente el contenido de la cápsula y se lava abundantemente primero con agua y después con alcohol y éter, y se deseca a 70°.

Para disolver el antimonio depositado en la cápsula, se vierte en ella ácido nítrico de D = 1,2 que contenga en disolución un poco de ácido tartárico.

3. Determinación del cobre, del plomo, del hierro y del zinc. — Acidifícase el líquido de que se ha separado el ácido metaestánnico obtenido en 1, con 15-20 cm³ de ácido nítrico de D = 1,2, se agrega la solución nítrica de los óxidos retirados del ácido metaestánnico y se prosigue en la forma expuesta para el análisis de los Latones comunes.

4. Determinación del níquel.—V. Bronces al níquel.

5. Determinación del manganeso. — V. Bronces al manganeso.

6. Determinación de la plata.—Atácanse 5-10 gr de muestra con ácido nítrico, elimínase el ácido metaestánnico en la forma usual, y en el líquido filtrado se precipita la plata con ácido clorhídrico, según las normas indicadas para la determinación de la plata en el Cobre (1).

7. Determinación del fósforo.—V. Bronces fosforosos.

8. Determinación del arsénico.—V. Cobre.

9. Determinación del azufre. — Atácanse 2 gr de muestra con ácido nítrico y se separa el ácido estánnico con arreglo a las normas usuales. En el líquido filtrado se elimina el cobre por electrólisis en solución nítrica, se evapora a sequedad y se prosigue del modo indicado para la determinación del azufre en el Cobre.

B. Por vía gravimétrica

1. Determinación del estaño.—Atácanse en un vaso cubierto con vidrio de reloj, 1-2 gr de aleación, en forma de limaduras, con

---

(1) Depositándose la plata en el cátodo junto con el cobre, hay que restar el valor hallado del obtenido para el cobre.

15-20 cm^3 de acido nítrico de D = 1,3, se separa y recoge en un filtro, como en el método precedente, el ácido metaestánnico, que se lava, calcina en crisol de porcelana y se pesa ($Sn O_2 \times 0,7881 = Sn$). El líquido filtrado se trata con arreglo al n. 3.

El óxido de estaño así pesado es siempre impuro: Para proceder a una determinación rigurosa, se pulveriza en mortero de ágata, se mezcla con 6 partes de una mezcla formada de carbonato sódico calcinado y azufre en partes iguales, y se calienta a calor suave, manteniendo tapado el crisol hasta haberse eliminado todo el azufre.

Déjase enfriar, se trata la masa con agua caliente, y a la solución parda resultante se agrega sulfito sódico y se calienta hasta tenerla sólo ligeramente amarillenta (1). Se filtra, se lava con agua a la que se agrega un poco de sulfuro sódico, y luego con solución de hidrógeno sulfurado, se deseca el precipitado, se quema el filtro en una capsulita, se disuelve el residuo en un poco de ácido nítrico y la solución se agrega al líquido filtrado del ácido metaestánnico y que contiene la mayor parte del cobre, del plomo, del zinc, etc., de que se trata en el n. 3.

El líquido contiene todo el estaño y el antimonio, si éste existe, en estado de sulfosales.

Para proceder a su determinación, se agregan a la solución contenida en un matraz cónico de $^3/_4$ de litro, 6 gr de potasa cáustica, 3 gr de ácido tartárico, y se deja caer lentamente, enfriando si es necesario, y poco a poco, agua oxigenada al 30 por 100 hasta decoloración completa del líquido, es decir, hasta transformación completa del sulfuro en sulfato. Caliéntase por algún tiempo a la ebullición para eliminar el exceso de agua oxigenada, déjase enfriar, neutralízase con precaución con ácido oxálico, agréganse otros 3-5 gr de ácido oxálico, dilúyese hasta 250-300 cm^3, caliéntase a la ebullición, y por el líquido hirviente se hace pasar durante una hora aproximadamente una moderada corriente de hidrógeno sulfurado. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar un poco en corriente de hidrógeno sulfurado, se recoge el precipitado de sulfuro de antimonio en un crisol de Gooch tarado, y se lava primero con solución de ácido oxálico al 1 por 100 saturada de hidrógeno sulfurado, después con solución de ácido acético muy diluída, caliente y saturada de hidrógeno sulfurado.

Para determinar el estaño, se alcaliniza ligeramente con amoníaco el líquido filtrado, se acidifica con ácido acético, y se precipita el estaño con hidrógeno sulfurado. Terminada la precipitación se deja en reposo por media hora aproximadamente en baño maría, para

---

(1) Si el residuo insoluble en agua es de aspecto arenoso, indicará que la disgregación no ha sido completa. En tal caso hay que desecar, quemar el filtro y repetir sobre el residuo la fusión con azufre y carbonato sódico.

favorecer la separación del precipitado, y finalmente se filtra, lavando con agua sulfhídrica adicionada de un poco de sulfato amónico. El sulfuro de estaño así obtenido se deseca a 120°, se transforma por calcinación en óxido, y en este estado se pesa.

2. Determinación del antimonio. — Se transforma por los métodos conocidos (1) el sulfuro de antimonio recogido en el crisol de Gooch en trisulfuro, y se pesa directamente ($Sb_2S_3 \times 0{,}7142 = Sb$).

3. Determinación del plomo, del cobre, del hierro, del zinc, etc.— Agréganse al líquido filtrado, después del ataque de la aleación con ácido nítrico, adicionado de la solución nítrica de los metales extraídos del ácido metaestánnico, 2-3 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado, y se prosigue con arreglo a las normas expuestas para el análisis de los Latones comunes.

4. Determinación del manganeso, de la plata, del fósforo, del arsénico y del azufre.—V. método precedente.

* * *

La composición de los bronces varía mucho según los usos a que se destinan, según la dureza, la elasticidad, el color, la sonoridad, etc., que se quiere obtener. Así por ejemplo:

Los bronces para engranajes, los antiguos bronces de cañón, muy elásticos, tenaces y resistentes, contienen por término medio 90 por 100 de cobre y 10 por 100 de estaño; los bronces para grifería, piezas de maquinaria fundidas, etc., 87 por 100 de cobre, 13 por 100 de estaño y a menudo pequeñas cantidades de zinc; los bronces para cojinetes 82-84 por 100 de cobre y 16-18 por 100 de estaño. Los bronces para campanas, muy duros y sonoros, pero frágiles, están generalmente constituídos por 75-80 por 100 de cobre, 20-25 por 100 de estaño y contienen a veces pequeñas cantidades de zinc, plomo, plata, etc. Los bronces de color argentino para campanillas, sonorísimos, están formados por 40-42 por 100 de cobre y 58-60 por 100 de estaño. El bronce estatuario contiene también considerables cantidades de zinc (cobre 78-90 por 100; estaño 2-4 por 100; zinc 10-18 por 100).

Ordinariamente, los bronces comerciales, además del cobre y del estaño, contienen a menudo pequeñas cantidades de otros elementos (especialmente zinc, hierro, manganeso, níquel, plomo, antimonio, fósforo, arsénico, azufre, etc.), los cuales, aunque presentes en pequeñas proporciones, pueden modificar profundamente las propiedades de la aleación (V. Bronces especiales) hasta el punto de no ser siempre fácil establecer si dichos elementos se han de considerar como impurezas o si han sido agregados adrede para obtener determinadas propiedades específicas.

El zinc, adicionado en pequeñas cantidades (0,5-2 por 100), vuelve a los bronces más adecuados a trabajos de fundición, y aumenta la resistencia y la elasticidad. Pero si se encuentra en proporciones aun poco superiores a 2 por 100, el bronce pierde su dureza y tenacidad, y presenta propiedades que van aproximándose a las de los latones.

La presencia del plomo resulta perjudicial especialmente en los bronces para máquinas y herramientas aun excediendo poco de 0,5 por 100,

---

(1) Treadwell: *Tratado de química analítica*, tomo II; Casares: *Tratado de análisis químico*, tomo II.

porque rebaja la homogeneidad de la aleación. El hierro en proporciones no superiores a 1,5 por 100 ejerce acción análoga a la del zinc, y aumenta notablemente la dureza del bronce. El arsénico, el antimonio, el bismuto y el azufre son muy perjudiciales: aunque su proporción no exceda de 0,1 por 100 vuelven frágil al bronce. El níquel, el manganeso y el fósforo mejoran en cambio la calidad del metal y por esto se adicionan a la liga (V. Bronces al níquel, bronces al manganeso, bronces fosforosos, etc.).

BRONCES ESPECIALES

Llámanse bronces especiales las aleaciones de cobre y estaño que contienen algún otro elemento agregado para lograr fines bien definidos. Los más usados son: los bronces fosforosos, los bronces siliciosos, los bronces al manganeso, los bronces al plomo, los bronces al níquel, los bronces al plomoníquel y los bronces al aluminio.

Bronces fosforosos

Los bronces fosforosos o al fósforo se llaman así porque durante su preparación se les agrega una pequeña cantidad de fósforo, en forma de cobre fosforoso o de estaño fosforoso, a fin de reducir los óxidos metálicos contenidos en los metales, y comunicar en consecuencia a la aleación mayor dureza, resistencia, elasticidad, etc. De ordinario se procura agregar a la aleación la cantidad de fósforo estrictamente necesaria para la desoxidación (por lo tanto, pueden existir bronces al fósforo que no contengan fósforo); o cuando más un ligero exceso, de modo que la liga retenga sólo una pequeñísima cantidad.

El análisis de los bronces fosforosos, además de la determinación del cobre y del estaño y de las impurezas generalmente contenidas en los bronces, comprende la del fósforo.

1. Determinación del fósforo. — *a)* En ausencia de arsénico. Disuélvense 2 gr de muestra en agua regia, o bien en ácido clorhídrico y clorato potásico, se evapora la solución a sequedad, se trata el residuo repetidamente con ácido clorhídrico evaporando cada vez a sequedad, se disuelve por fin el residuo en ácido clorhídrico diluído y agua, y se precipita el ácido fosfórico con molibdato amónico, siguiendo las normas señaladas para la determinación del fósforo en el Hierro (pág. 237).

b) En presencia de arsénico. Después de haber evaporado repetidamente la solución en presencia de ácido clorhídrico, se trata el residuo por dos veces con ácido bromhídrico, evaporando una y otra vez a sequedad. Trátase luego con ácido clorhídrico concentrado, evapórase a sequedad, disuélvese el residuo en ácido clorhídrico diluído y se precipita el ácido fosfórico según las normas

conocidas (V. Determinación del fósforo en el Hierro en presencia de arsénico).

2. Determinación del estaño, del cobre, del zinc, etc. –V. Bronces comunes (1).

* * *

En algunos bronces para cojinetes, émbolos y otros órganos sometidos a rozamientos, se encuentran a veces cantidades de fósforo que oscilan entre 0,25 y 2,5 por 100 a fin de obtener efectos muy especiales. En los bronces fosforosos ordinarios, se hallan menores cantidades (hasta menos de 0,25 por 100).

Bronces siliciosos

Los bronces siliciosos sirven especialmente para la preparación de alambres para telégrafo y para teléfono, apreciados por su elevado coeficiente de conductibilidad eléctrica y por su resistencia a la tracción.

Su análisis comprende las determinaciones que se suelen verificar sobre los bronces comunes, y además la del silicio.

1. Determinación del silicio. — Atácanse 2-10 gr de la muestra, según la riqueza en silicio sospechada, con agua regia (3 partes de ácido clorhídrico y 1 parte de ácido nítrico). Terminado el ataque, se evapora a sequedad, se trata el residuo por 2 veces con unos 15 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado, se evapora de nuevo y se calienta en estufa a 135° para insolubilizar completamente la sílice. Se trata el residuo con ácido clorhídrico y se prosigue según las normas señaladas para la determinación del silicio en el Hierro. También en este caso es necesario asegurarse, mediante tratamiento con ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico, de la pureza de la sílice separada.

2. Determinación del estaño, del hierro, del zinc, del níquel, del fósforo, del azufre, etc.—Como para el análisis de los bronces comunes (2).

* * *

Los bronces siliciosos, junto con un poco de estaño y a menudo con un poco de zinc contienen pequeñísimas cantidades de silicio (0,05-1 por 100), introducido en forma de cobre silicioso como medio desoxidante. Según Hampe los bronces que mejor se prestan a este fin tienen la siguiente composición media:

---

(1) Hay que tener presente que el ácido metaestánnico que se separa contiene fósforo.

(2) Téngase en cuenta qne el ácido metaestánnico separado contiene sílice.

TABLA XXIV.

Ejemplos de análisis de bronces siliciosos

	Cu	Sn	Si	Fe	Zn
Bronce para alambres telefónicos	97,12	1,14	0,05	indicios	1,12
Bronce para alambres telegráficos	99,94	0,03	0,03	indicios	—

Bronces al plomo

Los bronces al plomo, llamados también Bronces americanos, por ser muy usados en América, además del cobre y del estaño contienen considerables cantidades de plomo, y a veces fósforo, y se emplean en la fabricación de cojinetes y órganos de máquina sujetos a frotamientos, porque la presencia del plomo aumenta mucho la plasticidad de la aleación.

Su análisis comprende por lo tanto la determinación de esos elementos, y la de las impurezas que pueden existir.

1. **Determinación del estaño, del plomo, del cobre, del hierro, del zinc, etc.**—Disuélvese 1 gr de aleación en 15-20 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,3, se evapora a sequedad, se trata con algunas gotas de ácido nítrico y agua caliente, y se prosigue según los métodos expuestos para el análisis de los Bronces comunes.

2. **Determinación del fósforo.**—Disuélvese 1 gr de muestra, en estado de limaduras, en agua regia, se evapora a sequedad, se humedece reiteradamente con ácido clorhídrico, evaporando cada vez a sequedad, se disuelve el residuo en ácido clorhídrico diluído y agua caliente (400-500 cm^3) y se somete la solución caliente a la acción del hidrógeno sulfurado. Terminada la precipitación, se filtra a través de un crisol de Gooch, lavando con agua saturada de hidrógeno sulfurado y acidulada con ácido clorhídrico, y se evapora el líquido filtrado a sequedad en presencia de ácido nítrico.

Trátase el residuo con un poco de ácido nítrico y se precipita el ácido fosfórico con molibdato amónico, según las normas expuestas para la determinación del fósforo en el Hierro.

***

En la siguiente tabla figura, como ejemplo, la composición de algunos tipos comerciales de bronces al plomo (Guillet, Muspratt, Ledebur):

TABLA XXV

Ejemplos de análisis de bronces al plomo

Número de orden	Cu	Sn	Pb	Zn	P	Fe	Sb	Ni	As
1	84,70	10,05	4,00	0,46	0,11	—	0,14	—	—
2	84,00	3,00	4,50	8,50	—	—	—	—	—
3	83,85	8,32	7,36	0,13	0,31	indicios	—	—	0,04
4 (1)	79,70	10,00	9,50	—	0,80	—	—	—	—
5	73,50	9,50	9,50	9,50	—	0,50	—	—	—
6	78,01	10,36	10,45	—	0,57	0,09	—	0,26	—

Bronces al manganeso

Los Bronces al manganeso, que no hay que confundir con los Latones al manganeso, con frecuencia designados impropiamente con el mismo nombre, ni con las aleaciones Cobremanganeso, están esencialmente constituídos por cobre y estaño con pequeñas cantidades de manganeso (1-3 por 100).

Las determinaciones que comprende su análisis son: la del cobre, la del estaño y la del manganeso, además de la de los elementos extraños que pueden existir: plomo, hierro, zinc, fósforo, arsénico, azufre, etc.

1. Determinación del estaño.—Como para el análisis de los bronces comunes.

2. Determinación del plomo, del cobre, del hierro, del manganeso y del zinc.—Se evapora el líquido de que se ha separado el ácido metaestánnico, adicionado de la solución de los metales retenidos por el mismo ácido metaestánnico, en presencia de ácido sulfúrico, y se prosiguen las diversas determinaciones por los métodos descritos para el análisis de los Latones complejos.

3. Determinación del fósforo, del arsénico y del azufre.—Como en los Bronces comunes.

* * *

En la siguiente tabla se expone, como ejemplo, la composición de los tipos comerciales más comunes de bronces al manganeso (Guillet):

TABLA XXVI.

Ejemplos de análisis de bronces al manganeso

Número de orden	Cu	Sn	Zn	Mn	P
1	92	8	—	1	—
2	84	14	—	2	—
3	82	15	—	3	—
4	92	8	3	0,50	indicios

(1) Tipo adoptado para los ferrocarriles de algunos Estados.

Bronces al níquel [1]

La adición de pequeñas cantidades de níquel a los bronces tiene por objeto aumentar su dureza y su brillo, y comunicarles un color dorado de agradable aspecto. Por esto los bronces al níquel se llaman también Bronces de ornamentación.

Su análisis comprende la determinación del estaño, del cobre, del níquel, del zinc, y además la de los elementos extraños que pueden contener (plomo, hierro, fósforo, arsénico, azufre, etc.).

1. Determinación del estaño.—Atácanse 2 gr de muestra, en vaso alto y estrecho, cubierto con vidrio de reloj, con 20 cm³ de ácido nítrico de D = 1,2. Terminado el ataque, se evapora a sequedad, se trata el residuo con algunas gotas de ácido nítrico y agua caliente, se calienta por algún tiempo al baño maría, y se filtra, recogiendo en filtro compacto el ácido metaestánnico que, en este caso, estando en pequeña cantidad, después del lavado con agua caliente acidulada con ácido nítrico, puede ser desecado, calcinado y directamente pesado.

2. Determinación del plomo, del cobre, del hierro, del níquel y del zinc.—En el líquido de que se ha separado el ácido metaestánnico, se determinan todos estos elementos por los métodos indicados para el análisis de la Argentana.

3. Determinación del fósforo, del arsénico y del azufre.—Véase Bronces comunes.

* * *

Los bronces al níquel tienen la siguiente composición media: cobre, 88-89 por 100; estaño, 2-3 por 100; zinc, 6-7 por 100; níquel, 2-3 por 100; plomo, 0,1-0,3 por 100.

Bronces al plomo-níquel

Los bronces al plomo-níquel son muy blandos y por esto se llaman también Bronces plásticos, y sirven especialmente como metales antifricción.

Su análisis comprende la determinación del estaño, del cobre, del plomo y del níquel, y además la de los elementos extraños que pueden existir (hierro, zinc, fósforo, arsénico, azufre, etc.).

1. Determinación del estaño.—Atácanse, en un vaso alto y estrecho, cubierto con vidrio de reloj, 2 gr de aleación con 20 cm³ de

(1) Belasio: Sull'analisi dei Bronzi al nichelio; *Rassegna mineraria* 1909, XXXI, pág. 50.

ácido nítrico de D = 1,3. Verificado el ataque, se evapora a sequedad y se prosigue como para el análisis de los Bronces comunes.

2. **Determinación del plomo.**—Evapórase la solución purgada del ácido metaestánnico y adicionada de la solución de los óxidos de cobre y de plomo retenidos por el ácido metaestánnico, hasta pequeño volumen, se agregan 3-4 cm³ de ácido sulfúrico concentrado, se evapora en baño de arena hasta desprendimiento de humos blancos de ácido sulfúrico, y se determina el plomo, como sulfato, siguiendo el método descrito para el análisis gravimétrico de los Latones comunes.

3. **Determinación del cobre, del hierro, del níquel y del zinc.**—*a)* Por vía electrolítica.—Evapórase el líquido de que se ha separado el plomo, hasta eliminación del alcohol, se agregan 20 cm³ de ácido nítrico de D = 1,2, y se somete el líquido a la electrólisis, pudiendo seguirse las reglas señaladas para el análisis del Cobre blanco por vía electrolítica.

b) Por vía gravimétrica.—El líquido de que se ha separado el plomo, se evapora hasta eliminación del alcohol, se agregan 200-250 cm³ de agua, se calienta hasta hervir, y se precipita el cobre con hidrógeno sulfurado, procediendo por lo demás como en el método expuesto para el análisis del Cobre blanco por vía gravimétrica.

4. **Determinación del fosforo, del arsénico y del azufre.**—Véase Bronces comunes.

***

Los bronces al plomo-níquel tienen la siguiente composición media: cobre, 64 por 100; plomo, 30 por 100; estaño, 5 por 100; níquel, 1 por 100.

Bronces al aluminio

Los bronces al aluminio tienen un hermoso color amarillo de oro, por lo cual se usan en la fabricación de vajilla, objetos de adorno, etc.

Están esencialmente constituídos por cobre y aluminio (3-10 %) y a menudo contienen pequeñas cantidades de silicio y de hierro. Su análisis comprende por lo tanto la determinación de los mencionados elementos.

1. **Determinación del silicio.**—Atácase 1 gr de aleación con 10 cm³ de ácido nítrico de D = 1,2 calentando ligeramente. Terminado el ataque, se agregan 10 cm³ de ácido sulfúrico al 50 por 100, y se evapora hasta desprendimiento de humos blancos. Trátase el residuo con 30 cm³ de agua, caliéntase por algún tiempo, y después de enfriar se filtra, se recoge en un pequeño filtro el residuo insoluble constituído por sílice más o menos pura; se lava, se deseca, se calcina en crisol de platino y se pesa. Después de pesar, se trata con

ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico y se prosigue según las normas indicadas para la determinación del silicio en el Hierro.

2. **Determinación del cobre.**—Se agregan al líquido filtrado 4-5 cm³ de ácido nítrico, se diluye hasta unos 150 cm³ y se somete a electrólisis para determinar el cobre (V. Determinación electrolítica del cobre en los Latones comunes).

3. **Determinación del hierro y del aluminio.**—El líquido de que se ha separado el cobre se sobresatura con amoníaco, se hierve por algún tiempo, se recogen en un filtro los óxidos de aluminio y de hierro separados, se lava, se calcina y se pesa. Fúndense luego los óxidos así pesados con bisulfato potásico, se trata el residuo con ácido sulfúrico libre y en la solución se determina el hierro por vía electrolítica o volumétrica.

Restando de la suma de los óxidos de aluminio y de hierro el hierro hallado, calculado como óxido, resulta el aluminio existente en la muestra.

* * *

En la siguiente tabla se expone la composición centesimal de los tipos industriales más importantes de bronces de aluminio (Guillet):

TABLA XXVII.

Ejemplos de análisis de bronces de aluminio

Número de orden	Cu	Al	Si	Fe
	%	%	%	%
1.	92-96	4,8	—	—
2 (para automóviles).	94,9	4,7	0,41	0,10
3 íd.	95,4	4,0	0,33	0,12
4 íd.	97,0	2,7	0,19	0,20

ZINC Y SUS ALEACIONES

Aquí trataremos del zinc que se halla en el comercio como tal, señalando las normas para determinar las impurezas que comúnmente lo acompañan; se tratará además de los ensayos técnicos a que se somete el polvo de zinc. En cuanto a las numerosísimas aleaciones en que entra el zinc, véanse los párrafos Cobre y sus aleaciones, para el análisis de las aleaciones del zinc con el cobre; y Níquel y sus aleaciones, para el análisis de las aleaciones del zinc con el níquel.

ZINC

Los elementos extraños que se encuentran comúnmente en el zinc del comercio son el plomo, el hierro y el cadmio; a menudo pueden también hallarse pequeñas porciones de arsénico, de antimonio, de azufre y en el zinc de refusión también estaño; y sólo raramente vestigios de carbono, silicio, fósforo, cobre, níquel, cobalto, etc.

Las determinaciones esenciales que se deben efectuar sobre el zinc comercial son por lo tanto las del plomo, del hierro y del cadmio. Alguna vez puede interesar la del arsénico, del antimonio y del azufre, pero generalmente, de los restantes elementos, basta señalar la presencia mediante ensayos cualitativos.

1. **Determinación del plomo, del hierro y del cadmio** (según Mylius y Fromm) (1).—En un matraz de unos 2 litros se introducen 100 gr de metal, 200 cm^3 de agua, y poco a poco se agrega el ácido nítrico que es necesario para completar el ataque del metal, calentando ligeramente.

La solución obtenida se sobresatura con amoníaco hasta redisolver el hidrato de zinc que al principio se forma, se diluye hasta unos 2 litros, y agitando se agregan pequeñas porciones de una solución muy diluída de sulfuro amónico, hasta que, terminada la precipitación del plomo, hierro y cadmio, comienza a precipitarse sulfuro de zinc (2). Caliéntase por algún tiempo a 80° para favorecer la separación del precipitado, constituido por sulfuro de plomo, de cadmio, de hierro, etc., mezclados con un poco de zinc, y cuando el líquido aparece límpido, se recoge el precipitado en un filtro, y sobre el mismo filtro se trata con ácido clorhídrico diluído y caliente (3). Disuélvense los sulfuros de plomo, de cadmio y de hierro, que se determinan según *a*, *b*, *c*, y quedan sin disolver los sulfuros de cobre y de plata, que pueden disolverse en ácido nítrico y determinarse por los métodos habituales.

a) Determinación del plomo.—Evapórase la solución clorhídrica en presencia de ácido sulfúrico, se calienta hasta desprendimiento de humos blancos, después de enfriar se trata con agua, se agrega alcohol, y se prosigue como se ha expuesto para la determinación gravimétrica del plomo en los latones (pág. 307).

b) Determinación del cadmio.—El líquido de que se ha sepa-

---

(1) *Zeitschr. analyt. Chem.*, 1897, pág. 37.

(2) Filtrando una pequeña porción de líquido y tratándola con sulfuro amónico se ha de obtener un precipitado perfectamente blanco.

(3) Acido clorhídrico 2N (20 cm^3 de HCl concentrado y agua hasta formar 100 cm^3). Es recomendable tomar el ácido en un frasco lavador, y lavar también con él el matraz en que se ha llevado a cabo la precipitación.—Usar en conjunto 150-200 cm^3.

rado el sulfato de plomo, se evapora hasta eliminación del alcohol, se neutraliza exactamente con amoníaco el ácido libre, se agregan por cada 100 cm^3 de líquido, 10 cm^3 de ácido clorhídrico al 25 por 100 (D = 1,125) y se somete por largo tiempo a la acción del hidrógeno sulfurado para precipitar el cadmio. Recógese el precipitado en un filtro, lávase con agua saturada el hidrógeno sulfurado, disuélvese en ácido nítrico de D = 1,2 y la solución se evapora en un crisol de porcelana tarado, en presencia de un ligero exceso de ácido sulfúrico. Elimínase el exceso de ácido, se calcina suavemente y se pesa ($Cd\,SO_4 \times 0{,}5392 = Cd$).

c) DETERMINACIÓN DEL HIERRO.—Elimínase el exceso de sulfhídrico del líquido en que se ha separado el sulfuro de cadmio, oxídase el hierro con algunas gotas de agua oxigenada o de agua de bromo, y se agrega amoníaco hasta reacción alcalina. El hierro precipita como hidrato, y después de un breve reposo en baño maría, se recoge el precipitado en un filtro y se lava; y para purgarlo de todo vestigio de zinc, se redisuelve en ácido clorhídrico diluído, se reprecipita con amoníaco, se filtra, se lava con agua ligeramente amoniacal, se deseca, se calcina y se pesa ($Fe_2\,O_3 \times 0{,}6994 = Fe$).

2. Determinación del azufre, del antimonio y del arsénico (según Günther) (1).—En un amplio matraz provisto de tubo abductor y de embudo de llave cuyo cuello, doblado en el extremo, llega hasta casi el fondo del recipiente, se introducen 100 gr de metal, se expulsa el aire con corriente de hidrógeno purísimo, lavado a través de una solución de nitrato de plata, se enlaza el tubo abductor a dos frascos de loción, de los cuales el primero contiene una solución de cianuro de cadmio en cianuro potásico y el segundo una de nitrato de plata, y poco a poco se introduce por medio del embudo de llave ácido sulfúrico diluído purísimo, hasta completa disolución del metal. Terminado el desprendimiento gaseoso se hace pasar por algún tiempo por el aparato una moderada corriente de hidrógeno para expulsar completamente los productos gaseosos de la reacción. En el primer frasco de loción queda retenido el azufre en forma de sulfuro de cadmio, que se recogerá en un filtro para transformarlo en sulfato (n. 1) y pesarlo. De la cantidad de sulfato de cadmio pesada se deducirá el azufre contenido en la muestra.

En el segundo frasco de loción, si existe hidrógeno arsenical o hidrógeno antimonial, se separa plata metálica y antimoniuro de plata (2). Recógese el precipitado en un filtro, lávase, disuélvese en ácido nítrico y ácido tartárico, y se precipita la plata en forma

---

(1) *Zeitschr. analyt. Chem.*, 1881, XX, pág. 503.

(2) La reacción ocurre según las siguientes ecuaciones:

$$Sb\,H_3 + Ag\,NO_3 + agua = Ag_3\,Sb + 3\,H\,NO_3 + agua$$
$$2\,As\,H_3 + 12\,AgNO_3 + 3\,H_2\,O = 12\,Ag + 12\,H\,NO_3 + As_2\,O_3.$$

de cloruro, que se recoge, lava, deseca y pesa. En el líquido filtrado después de neutralizar la mayor parte del ácido libre con amoníaco, se precipita con sulfhídrico el antimonio, para transformarlo en trisulfuro o en óxido y pesarlo.

Del sulfuro u óxido de antimonio pesado se deduce el antimonio contenido en la muestra. Para establecer luego la cantidad de arsénico existente se resta, de la plata total hallada, la correspondiente al antimonio hallado y se calcula el arsénico contenido en la muestra sabiendo que a 12 átomos de plata corresponden 2 de arsénico.

* * *

El zinc refinado de buena calidad no ha de contener más de 1,5 por 100 de elementos extraños (plomo, hierro, cadmio, cobre, etc.), y no más de 0,1 por 100 de arsénico, antimonio y azufre tomados conjuntamente. La presencia de pequeñas cantidades de plomo (0,2-1,5 por 100) no es muy nociva para el zinc; pero si el contenido en plomo excede de 2-3 por 100, el zinc se vuelve frágil y difícilmente laminable. El hierro se encuentra rara vez en proporción superior a 0,2 por 100, y en tal cantidad no es dañoso; en proporción mayor vuelve duro y frágil al metal. También el cadmio se encuentra siempre en exigua proporción (0,01-0,1 por 100) y en tal cantidad no ejerce influencia perjudicial; puede estorbar en el zinc destinado a la preparación del blanco de zinc. La presencia del estaño es rara; hállase solamente en los zines de refusión. Del arsénico, del antimonio y del azufre se hallan en general sólo vestigios, pero si alcanzan la proporción de 0,1 por 100 vuelven muy frágil el metal. Idéntica acción ejerce el cobre, aun en proporción de 0,5 por 100. El carbono y el silicio, que pueden existir a veces en pequeña cantidad, no ejercen influencia perjudicial sensible.

En la siguiente tabla se expone, como ejemplo, la composición de algunos tipos de zinc refinado del comercio (Schnabel, Nissenson, Hollard):

TABLA XXVIII.

Ejemplos de análisis de zinc

PROCEDENCIA	Zn (1)	Pb	Fe	Cd	Ag	Cu	Sb	As	S	Si	C
Silesia superior I. . .	98,782	1,118	0,024	0,012	—	—	0,022	—	—	—	—
Silesia superior II . .	98,930	1,000	0,030	0,018	—	—	—	—	—	—	—
Pulaski (E. Unid.) Bertha Spelter	99,981	—	0,019	—	—	—	—	—	—	—	—
Vielle Montagne Font d'art	98,904	1,070	0,016	0,010	—	—	—	—	—	—	—
Vielle Montagne V.B.M. extra	99,757	0,192	0,049	indicios	—	0,002	—	—	—	—	—
— — — I. . .	98,752	1,1524	0,0073	0,0705	0,0002	indicios	0,0020	0,0015	0,0035	0,0022	0,0075
— — — II . .	99,868	0,1094	0,0065	0,0075	indicios	0,0005	0,0018	0,0005	0,0005	0,0035	0,0006

(1) Por diferencia.

POLVO DE ZINC

El polvo de zinc del comercio está constituído por zinc en estado de extremada división, mezclado con óxido de zinc y cantidades variables de cadmio, hierro, plomo, arsénico, carbón, etc., y se usa como agente reductor. En el polvo de zinc se suele determinar el poder reductor con respecto a soluciones de bicromato potásico o de sales férricas; o bien el volumen de hidrógeno que se desprende tratándolo con ácido clorhídrico diluído, para deducir de tales datos la cantidad de zinc existente y por lo tanto su valor comercial.

1. Determinación del poder reductor. — *Reactivos*: Una solución seminormal de bicromato potásico (24,54 gr por litro). Una solución seminormal de hiposulfito (1).

Manera de proceder. En un frasco de tapón esmerilado de unos 200 cm^3 de capacidad, se introducen 1 gr de muestra, 100 cm^3 de solución de bicromato potásico y 10 cm^3 de ácido sulfúrico diluído (1:3). Se cierra, se agita por 5 minutos, se agregan otros 10 cm^3 de ácido sulfúrico diluído, y se agita por 10-15 minutos más, hasta haberse disuelto todo el zinc. Viértese el contenido del frasco en un matraz tarado de $^1/_2$ litro, lavando convenientemente, y se agrega agua hasta enrase. Tómanse 100 cm^3 de líquido, acidúlanse con 5 cm^3 de ácido clorhídrico de D = 1,10, se agregan 10 cm^3 de yoduro potásico purísimo al 10 por 100, y se valora el yodo separado, con la solución de hiposulfito sódico y engrudo de almidón. La diferencia entre los centímetros cúbicos de bicromato empleados y los centímetros cúbicos de hiposulfito, multiplicada por 0,01635, da el zinc contenido en 0,2 gr de muestra.

* * *

El polvo de zinc del comercio contiene 80-90 por 100 de zinc, 9-10 por 100 de óxido de zinc, 1,5-2 por 100 de plomo y pequeñas cantidades de cobre, cadmio, arsénico, antimonio, hierro, azufre, sílice, carbón, etc., y alguna vez de óxido de calcio y magnesio.

PLOMO Y SUS ALEACIONES

El plomo se emplea en grande escala como tal, y entra también en la composición de numerosísimas aleaciones.

Aquí se exponen las normas para el análisis del plomo del comercio y del plomo endurecido, remitiendo a Estaño y sus aleacio-

(1) Para la valoración de la solución de hiposulfito véase Aceros al cromo.

nes para el análisis de las aleaciones del plomo con el estaño y con el antimonio (soldaduras, metales blancos para antifricción, para guarniciones, etc.).

PLOMO

El análisis del plomo del comercio tiene por fin la determinación de las impurezas que contiene (plata, cobre, bismuto, cadmio, arsénico, antimonio, hierro, níquel, cobalto, zinc y manganeso). Estas impurezas existen, no obstante, sólo en pequeñísima proporción (el plomo refinado contiene, en efecto, 99,96-99,99 por 100 de plomo), por lo cual es necesario partir de grandes cantidades de metal y llevar a cabo todas las operaciones analíticas con la máxima precisión y exactitud.

Atácanse, en un vaso de 1,5 litros de capacidad, 200 gr de muestra, con una mezcla de 500 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,2 y 500 cm^3 de agua, calentando ligeramente. Déjase en reposo por unas 12 horas, y se filtra recogiendo el residuo insoluble (constituído por antimoniato de plomo) en un filtro pequeño, que se lava, se pone en un crisol de porcelana, y se guarda (residuo *a*).

El líquido filtrado se trata con 62-63 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado, y después de dejar enfriar y en reposo, se sifona la solución límpida en un vaso de 3 litros, se agregan al residuo 200 cm^3 de agua acidulada con ácido nítrico, se agita, se deja posar, y se decanta el líquido para mezclarlo con la primera solución. Para asegurar el completo lavado es necesario repetir la operación tres o cuatro veces.

El líquido purgado del sulfato de plomo se alcaliniza luego con amoníaco y se agregan 25-50 cm^3 de sulfuro amónico incoloro. Precipitan en estado de sulfuros, junto con pequeñas cantidades de plomo que han pasado en disolución, el cobre, la plata, el bismuto, el hierro, etc., manteniéndose en disolución sulfoalcalina el arsénico y el antimonio. Al cabo de 2-3 horas de reposo en baño maría se filtra, se lava con agua que contenga un poco de sulfuro amónico, se junta el precipitado con el residuo guardado en el crisol de porcelana (residuo *a*) y se calcina con precaución. Los óxidos así obtenidos se funden luego con carbonato sódico y azufre (véase el análisis por vía ponderal de los Bronces comunes), se trata con agua el producto de la fusión, se reduce con sulfito y se filtra. El filtrado se adiciona a la solución sulfoalcalina, y en la mezcla resultante se verifican las determinaciones del *antimonio* y del *arsénico* (V. n. 3); en el filtro quedan las demás impurezas en estado de sulfuros.

El precipitado así obtenido se disuelve en ácido nítrico (1 vol. de ácido nítrico de D = 1,2 y 2 vol. de agua), y se evapora la solución en presencia de ácido sulfúrico en cierto exceso, para eliminar las

pequeñas porciones de plomo que aun existen y para expulsar el ácido nítrico (el exceso de ácido sulfúrico es necesario para mantener en disolución el bismuto); trátase con un poco de agua, filtrase, y se somete el líquido al hidrógeno sulfurado. Precipitan los sulfuros de *bismuto*, *plata*, *cadmio* y *cobre* (V. n. 1); quedan en disolución el *níquel*, el *cobalto*, el *hierro*, el *zinc* y el *manganeso* (V. n. 2).

1. Determinación del bismuto, de la plata, del cadmio y del cobre. — Disuélvense en ácido nítrico los sulfuros precipitados con sulfhídrico, y se evapora la solución en presencia de ácido sulfúrico.

a) DETERMINACIÓN DEL BISMUTO. Trátase el residuo con un poco de agua, neutralízase con hidrato sódico purísimo casi todo el ácido libre, agrégase carbonato sódico en ligero exceso y un poco de cianuro potásico y se calienta ligeramente. Si existe bismuto, se obtiene un precipitado blanco, que se recoge en un filtro y se lava bien. Disuélvese luego el precipitado en un poco de ácido nítrico, precipítase de nuevo el bismuto con un ligero exceso de amoníaco, recógese el precipitado, lávase, disuélvese en ácido nítrico, evapórase la solución en un crisol de porcelana tarado, se calcina ligeramente y se pesa el residuo. ($Bi_2O_3 \times 0{,}8965 = Bi$).

b) DETERMINACIÓN DE LA PLATA (1). Al líquido filtrado, después de tratar con carbonato sódico y cianuro potásico, se adiciona otra pequeña cantidad de cianuro potásico y se trata con algunas gotas de sulfuro sódico. Precipitan la plata y el cadmio como sulfuros, mientras el cobre, si existe, queda en disolución. Recógese el precipitado, lávase, disuélvese en ácido nítrico, y se precipita la plata como cloruro agregando algunas gotas de ácido clorhídrico diluído. ($AgCl \times 0{,}7526 = Ag$).

c) DETERMINACIÓN DEL CADMIO. Evapórase hasta casi sequedad el líquido separado del cloruro argéntico, y se trata, a la temperatura de ebullición, con carbonato sódico. Recógese el precipitado, lávase con agua caliente, disuélvese en un poco de ácido nítrico, evapórase el líquido en un crisol de porcelana tarado, y se calcina ligeramente y se pesa. ($CdO \times 0{,}8754 = Cd$).

d) DETERMINACIÓN DEL COBRE. El líquido filtrado, después del tratamiento con sulfuro sódico para precipitar la plata y el cadmio (*b*), se trata con una pequeña cantidad de ácido sulfúrico y ácido nítrico, y algunas gotas de clorhídrico, y se evapora a sequedad. Trátase el residuo con agua y en la solución se determina el cobre por vía electrolítica o por vía gravimétrica.

2. Determinación del níquel, del cobalto, del hierro, del zinc y del manganeso. — El líquido filtrado, después del tratamiento con sulfhídrico para precipitar el bismuto, la plata, el cadmio y el cobre,

---

(1) La plata se determina más exactamente por copelación (V. Plata y sus aleaciones).

se recoge en un matraz, se vuelve ligerámente amoniacal y se trata con 3 cm^3 de sulfuro amónico. Llénase el matraz de agua y se abandona, cerrado, por 24 horas. Transcurrido este tiempo, se recoge el precipitado, se lava con agua caliente que contenga en disolución alguna gota de sulfuro amónico, y se trata sobre el mismo filtro con una mezcla de 5 partes de agua saturada de sulfhídrico y una parte de ácido clorhídrico de D = 1,2. Disuélvense los sulfuros de hierro, zinc y manganeso, que se determinan según *b* y *c*; quedan en el filtro los sulfuros de níquel y de cobalto que se analizan según *a*.

a) DETERMINACIÓN DEL NÍQUEL Y DEL COBALTO. Los sulfuros de níquel y cobalto, que han quedado sin disolver, se calcinan y pesan como óxidos. Disuélvense éstos en agua regia, alcalinízase con amoníaco y se precipita el níquel con dimetilglioxima (V. Cobre blanco). Restando de la suma de los óxidos de níquel y cobalto pesada, el óxido de níquel determinado mediante la dimetilglioxima, resulta el cobalto.

b) DETERMINACIÓN DEL HIERRO. Expúlsase, hirviendo, el sulfhídrico de la solución clorhídrica que contiene el hierro, el zinc y el manganeso, se oxida con algunas gotas de ácido nítrico y se alcaliniza con amoníaco. Recógese el hidrato de hierro separado, se lava, se disuelve en ácido clorhídrico, se precipita con amoníaco y se pesa el hierro como óxido. ($Fe_2O_3 \times 0{,}6994 = Fe$).

c) DETERMINACIÓN DEL ZINC. Los líquidos filtrados, después de la precipitación del hierro, reunidos, se alcalinizan con amoníaco y en un matracito se tratan con 2-3 cm^3 de sulfuro amónico. Llénase el matracito con agua, ciérrase y abandónase por 24 horas. Pasado este tiempo, se recogen los sulfuros de zinc y de manganeso, se lavan y se tratan sobre el mismo filtro con ácido acético diluído, que disuelve sólo el sulfuro de manganeso. El residuo, constituído por sulfuro de zinc, se disuelve en el filtro con ácido clorhídrico diluído, y la solución se evapora a sequedad en un crisol tarado. Agrégase al residuo una pequeña cantidad de óxido de mercurio purísimo, exento de álcalis, en suspensión en el agua, se mezcla, se evapora a sequedad, se calcina ligeramente a la llama directa para expulsar el mercurio, se calcina al soplete, se deja enfriar y se pesa. (Zn O $\times$ 0,8034 = Zn).

d) DETERMINACIÓN DEL MANGANESO. Concéntrase la solución acética que contiene el manganeso, y se trata con amoníaco y agua oxigenada para precipitar el manganeso. Recógese el precipitado, lávase, desécase, calcínase y pésase. ($Mn_3O_4 \times 0{,}7203 = Mn$).

3. Determinación del arsénico y del antimonio.—*a)* DETERMINACIÓN DEL ARSÉNICO. Acidifícase la solución sulfoalcalina obtenida como se ha dicho en la pág. 332, con ácido acético, se calienta por 3-4 horas al baño maría, y se recogen en un filtro los sulfuros de arsénico y de antimonio separados junto con azufre. Lávase con agua saturada de sulfhídrico, ligeramente acidulada con ácido acético,

desécase, extráese el azufre con sulfuro de carbono, filtrase, disuélvense los sulfuros de arsénico y antimonio en ácido clorhídrico y clorato potásico, filtrase a través de un filtro pequeño, agréganse 0,5 gr de ácido tartárico, neutralízase con amoníaco y se trata la solución, cuyo volumen debe ser de unos 20 cm^3, con 10 cm^3 de amoníaco concentrado y 1-2 cm^3 de mixtura magnesiana. Al cabo de 24 horas de reposo se recoge en un filtro el arseniato amónico magnésico, para transformarlo, por calcinación, en piroarseniato y pesarlo. ($Mg_2 As_2 O_7 \times 0,4827 = As$).

b) Determinación del antimonio. El líquido filtrado del arseniato amónico magnésico se trata con sulfuro amónico y se acidifica ligeramente con ácido sulfúrico. El antimonio precipita como sulfuro y se disuelve en sulfuro amónico. Evapórase la solución en un crisol de porcelana tarado, oxídase con ácido nítrico, calcínase ligeramente y se pesa. ($Sb_2 O_4 \times 0,7898 = Sb$).

***

El plomo refinado del comercio, y especialmente el destinado a la construcción de placas de acumuladores eléctricos, es un metal muy puro, cuyo contenido en plomo oscila entre 99,96 y 99,99 por 100.

En la siguiente tabla se halla expuesta, como ejemplo, la composición de algunas muestras de plomo de diversas procedencias (Schnabel, Hollard, Hampe):

Tabla XXIX.

Ejemplos de análisis de plomo

Procedencia	Pb	Sb	Ag	Cu	Zn	Fe	Bi	As	Cd	Ni	Mn
Pertusola I	99,9915	0,0050	0,001	0,0003	0,0006	0,0016	—	—	—	—	—
Pertusola II	99,9937	0,0013	0,0006	—	0,00085	0,0014	0,0021	—	—	—	—
Monteponi (Cerdeña)	99,99	0,0030	0,0010	0,0005	0,0021	0,0047	0,0007	—	—	—	—
Pensilvania. (Lead Co.)	99,9924	0,0012	0,0002	0,0002	0,0007	0,0017	0,0030	—	—	—	0,0002
Alemania. .	99,9852	0,0044	0,0006	0,0007	0,0005	0,0011	0,0073	—	indicios	indicios	—
España . . (Peñarroya)	99,989	0,003	—	indicios	Zn, Ni, Co 0,005	0,012	0,091	—	—	—	—
Suecia. . .	99,9575	0,0040	indicios	0,0018	0,0002	0,0015	0,0350	indicios	indicios	—	—

PLOMO ENDURECIDO

El plomo endurecido o plomo antimonial es una aleación de plomo y antimonio que contiene pequeñas cantidades de cobre y de estaño, y a veces hasta hierro, níquel, cadmio, arsénico, etc.

y sirve para la preparación de tipos de imprenta, placas de algunas clases de acumuladores eléctricos, metal antifricción, objetos de adorno fundidos, etc.

Las determinaciones esenciales a efectuar sobre estas aleaciones para un análisis completo (*B*) son la del plomo, del antimonio, del cobre y del estaño. Las determinaciones del hierro, del níquel, del arsénico, etc., no siempre son necesarias. Más a menudo sólo interesa la determinación de algunos elementos (Análisis parcial).

A. Análisis parcial

En algunos casos, para estas aleaciones, en vez del análisis completo, puede interesar la exclusiva determinación del cobre y del estaño.

1. **Determinación directa del cobre.**—V. Determinación directa del cobre en los Metales blancos.

2. **Determinación directa del estaño.**—Introdúcense 2-4 gr del metal, en forma de finas limaduras, en un matraz de cuello largo, se agregan 20 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado, y manteniendo el matraz inclinado y cerrado por un embudito, se calienta a la ebullición hasta que el sulfato de plomo que se separa aparece enteramente blanco. Déjase enfriar, agréganse 2-3 gr de ácido tartárico disueltos en un poco de agua, y se vierte todo en un matraz tarado de 100 cm^3, lavando convenientemente con agua. Añádese, agitando, agua hasta enrase, filtrase por filtro de pliegues, seco, y se toman 50 cm^3 del líquido filtrado. Alcalinízase ligeramente con amoníaco, agréganse 5 gr de ácido oxálico, caliéntase ligeramente, y a la solución límpida se agregan 5 gr de oxalato amónico. Dilúyese hasta unos 150 cm^3 y se somete el líquido *hirviente* a la acción del hidrógeno sulfurado, manteniendo siempre el líquido en suave ebullición, para precipitar el antimonio y el cobre. Al cabo de una hora se deja enfriar un poco y finalmente se filtra, lavando con solución de ácido oxálico al 1 por 100, saturada de hidrógeno sulfurado.

Agréganse al líquido filtrado 30 cm^3 de ácido clorhídrico, 20 gr de oxalato amónico y se hierve por algún tiempo para expulsar el hidrógeno sulfurado. Después de haber dejado enfriar un poco, se agregan algunas gotas de agua oxigenada, se calienta aún por algún tiempo, se diluye el líquido hasta unos 300 cm^3, se deja enfriar a 50-60°, y la solución, que a menudo aparece enturbiada por la presencia del azufre, se somete a la electrólisis para determinar el estaño. Cátodo: Eléctrodo de Winkler encobrado; Ánodo: Espiral de Winkler; $ND_{100} = 1$ Amp; Temperatura: unos 50°; Duración (0,1-0,3 gr de Sn) 4-5 horas.

Como los sulfuros de antimonio y de cobre precipitados pueden

retener pequeñas cantidades de estaño, es conveniente, para un análisis riguroso, proceder a la doble precipitación: Disuélvense en caliente los sulfuros de antimonio y de cobre en una mezcla de 10-15 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado, 10-15 cm^3 de cloruro amónico al 10 por 100 y algún cristalito de clorato potásico, se diluye con un poco de agua, se filtra, se alcaliniza con amoníaco el líquido filtrado, se agregan 5 gr de ácido oxálico y 5 gr de oxalato amónico, se diluye hasta 100 cm^3 y el líquido hirviente se somete a la acción del hidrógeno sulfurado. Al cabo de una hora se filtra, se lava con la solución oxálica saturada de sulfhídrico, júntanse los dos líquidos filtrados, y en la solución previamente concentrada, o sobre una parte alícuota de la misma, se procede a la determinación electrolítica del estaño.

JUNTA DE INTERCAMBIO DE LIBROS Y REVISTAS PARA BIBLIOTECAS PÚBLICAS - DIVISIÓN DE

B. Análisis completo

En un matraz tarado de 250 cm^3 se introducen 2,5 gr del metal en estado de finas limaduras, 10 gr de ácido tartárico en polvo, 15 cm^3 de agua y se calienta ligeramente para disolver el ácido tartárico; luego, poco a poco, y agitando, se agregan 4-5 cm^3 de ácido nítrico y se deja hasta que la disolución del metal sea completa. Entonces se agregan 4 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado, se enfría y agitando se diluye hasta enrase. Después de un corto tiempo de reposo, se filtra a través de un crisol de Gooch tarado, recogiendo el filtrado en un recipiente seco, y se toman dos porciones de la solución: una de 50 cm^3 (correspondiente a 0,5 gr de aleación) que servirá para la determinación del *antimonio* (n. 2), y otra de 100 cm^3 (correspondiente a 1 gr de aleación) que servirá para determinar el *estaño* y el *cobre* (n. 3).

1. **Determinación del plomo.**—Separadas las dos porciones de solución, se pasa al crisol de Gooch todo el sulfato de plomo contenido en el matraz de 250 cm^3, se lava primero con una mezcla de 250 cm^3 de agua, 10 gr de ácido tartárico, 4 cm^3 de ácido sulfúrico, después con alcohol de 95° hasta reacción neutra, se deseca, se calienta convenientemente en baño de aire, se deja enfriar en el desecador y se pesa ($PbSO_4 \times 0{,}6831 = Pb$).

2. **Determinación del antimonio.**—La porción tomada para esta determinación se concentra hasta reducir su volumen a 20-30 cm^3, se neutraliza con solución de hidrato sódico al 50 por 100, se agregan otros 3-4 cm^3 de la solución sódica, 30 cm^3 de solución de sulfuro sódico ($D = 1{,}225$) y se calienta. Al cabo de algún tiempo se filtra, para eliminar los sulfuros de cobre, etc., recogiendo directamente el filtrado en la cápsula de Classen tarada, y se lava con agua caliente que contenga en disolución un poco de sulfuro sódico. Al líquido

filtrado se agregan 50 cm^3 de sulfuro sódico, 5 6 gr de cianuro potásico purísimo, se agita y se somete a la electrólisis para determinar el antimonio. $ND_{100} = 0,15$-$0,18$ Amp; Tensión: 1-1,2 Volt; Duración: (0,1-0,15 gr de Sb) 15-18 horas. Terminada la deposición del antimonio, se vierte el contenido de la cápsula, se lava abundantemente primero con agua y después con alcohol y con éter, se deseca a 70° y se pesa.

3. Determinación del estaño y del cobre.—Alcalinízase ligeramente con amoníaco la porción de 100 cm^3 precedentemente tomada, se agregan 5 gr de ácido oxálico, se calienta hasta obtener una solución límpida, se agregan 7 gr de oxalato amónico, se calienta hasta la ebullición y se hace pasar durante una hora aproximadamente una corriente de hidrógeno sulfurado, manteniendo constantemente el líquido en ebullición, para precipitar el antimonio y el cobre. Después de haber dejado enfriar un poco, siempre en corriente de hidrógeno sulfurado, se filtra, se recoge el líquido filtrado en un vaso de medio litro y se lava con una solución caliente de ácido oxálico al 1 por 100, saturada de sulfhídrico.

a) Determinación del estaño. Agréganse al filtrado 30 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado, 20 gr de oxalato amónico, y se hierve por algún tiempo para expulsar el hidrógeno sulfurado. Habiendo dejado enfriar un poco, se agregan algunas gotas de agua oxigenada al 30 por 100, se calienta todavía por algún tiempo, se diluye el líquido hasta unos 300 cm^3, se deja enfriar a 40°-50° y se somete la solución, que a menudo aparece enturbiada por la presencia del azufre, a la electrólisis para determinar el estaño. Cátodo: Eléctrodo de Winkler encobrado; Ánodo: espiral; $ND_{100} = 1$ Amp; Tensión: 3-4 Volt; Temperatura 40°-50°; Duración (0,1-0,3 gr de Sn) 4-5 horas (V. Determinación electrolítica del estaño en los Bronces comunes).

b) Determinación del cobre. El precipitado de sulfuros de antimonio y de cobre, recogido en el filtro, se trata con hidrato sódico al 1 por 100, se calienta moderadamente, se filtra y se lava abundantemente con agua ligeramente alcalinizada con hidrato sódico. Queda por disolver el sulfuro de cobre. El filtro con todo el precipitado se pasa a una capsulita, se deseca, se incinera el filtro, se trata el residuo con ácido nítrico, y en la solución nítrica se determina el cobre con arreglo a las normas usuales (Determinación del cobre en los Latones comunes) (1).

4. Determinación del hierro, del níquel y del zinc.—Atácanse 5 gr de la muestra con ácido nítrico de D = 1,2; después de un breve reposo al baño maría se filtra; al líquido filtrado se agrega un exceso

(1) Hay que tener presente que alguna vez junto con el cobre puede hallarse cadmio.

de ácido sulfúrico, y se evapora hasta expulsión completa del ácido nítrico. Trátase con agua, filtrase, y se somete el líquido filtrado a la acción del hidrógeno sulfurado. Filtrase y en el líquido filtrado se procede a la determinación del hierro, del zinc y del níquel, con arreglo a las normas señaladas para el análisis del Cobre blanco.

5. **Determinación del arsénico.**—V. Cobre.

* * *

El plomo endurecido contiene cantidades variables de antimonio (en general de 10 a 25 por 100) y puede contener también pequeñas cantidades de cobre, de estaño, de hierro, de níquel, de arsénico, etc.

En la siguiente tabla figura, como ejemplo, la composición de algunos tipos de plomo endurecido, obtenidos directamente de minerales de plomo y de antimonio (Schnabel):

TABLA XXX.

Ejemplos de análisis de plomo endurecido

PROCEDENCIA		Pb	Sb	Cu	As	Sn
Oberharz	I	81,71	17,69	0,62	—	—
	II	82,44	16,90	0,68	—	—
	III	82,08	17,34	0,62	—	—
Freiberg. . . .		—	15	—	2,5	0,3

ANTIMONIO Y SUS ALEACIONES

El antimonio, por su fragilidad, rara vez se emplea solo, pero entra en la composición de muchas aleaciones industriales, como los metales blancos para cojinetes, los caracteres de imprenta, etc.

De aquí que resulte útil describir las normas para la determinación de las impurezas que comúnmente acompañan al antimonio del comercio, porque de su proporción mayor o menor depende el valor comercial del metal.

De las aleaciones del antimonio con el plomo se trata en Plomo y sus aleaciones; de las aleaciones del antimonio con el estaño o con el estaño y el plomo (metales blancos) se trata en Estaño y sus aleaciones.

ANTIMONIO

El análisis del antimonio del comercio se limita generalmente a la determinación de las impurezas más comunes que puede contener: plomo, bismuto, cobre, hierro, arsénico, azufre.

Atácanse 10 gr de metal, finamente pulverizado, con agua regia (140 cm^3 de ácido clorhídrico, 20 cm^3 de ácido nítrico) diluída con un volumen igual de agua. Verificado el ataque se agregan 60-70 cm^3 de solución de ácido tartárico al 50 por 100, se alcaliniza con solución concentrada de hidrato sódico, y se hace pasar por la solución durante algún tiempo una corriente de hidrógeno sulfurado. Caliéntase al baño maría para facilitar la separación de los sulfuros precipitados, y se filtra lavando una o dos veces con agua caliente adicionada de algunas gotas de sulfuro sódico. Disuélvese el precipitado en un poco de ácido clorhídrico bromado, se agregan 1-2 gotas de ácido tartárico, se alcaliniza con hidrato sódico y se repite la precipitación con hidrógeno sulfurado, para asegurar la completa eliminación del antimonio. Después de un breve reposo al baño maría, se filtra, se lava cuidadosamente con agua caliente que contenga un poco de sulfuro sódico, y los sulfuros separados se disuelven en ácido nítrico de D = 1,2.

1. **Determinación del plomo.**—Evapórase la solución nítrica en presencia de un exceso de ácido sulfúrico concentrado hasta desprendimiento de humos blancos, trátase con un poco de agua, agréganse algunos centímetros cúbicos de alcohol de 95° y al cabo de algún tiempo se recoge en un crisol de Gooch el sulfato de plomo separado, siguiendo las normas expuestas para la determinación del plomo en los Latones comunes (pág. 307).

2. **Determinación del bismuto.**—El líquido separado del sulfato de plomo, se calienta para eliminar el alcohol y se somete a la acción del hidrógeno sulfurado para precipitar el bismuto y el cobre. Recógese el precipitado en un filtro, lávase con agua sulfhídrica acidulada con algunas gotas de ácido sulfúrico, y disuélvese el precipitado en un poco de ácido nítrico de D = 1,2. Evapórase la solución en presencia de ácido sulfúrico, se trata con un poco de agua, se neutraliza con hidrato sódico casi todo el ácido libre, y luego se agrega un ligero exceso de carbonato sódico, un poco de cianuro potásico y se calienta ligeramente. El bismuto que precipita se recoge en un filtro, se lava, se disuelve en ácido nítrico, y se precipita de nuevo con amoníaco, siguiendo las normas señaladas para la determinación del bismuto en el Plomo.

3. **Determinación del cobre.**—Acidifícase con ácido nítrico, y algunas gotas de ácido sulfúrico, el líquido separado del bismuto, después de tratarlo con carbonato sódico y cianuro potásico (n. 2), evapórase a sequedad, trátase con agua caliente, y en la solución se determina el cobre según los métodos conocidos.

4. **Determinación del hierro.**—El líquido filtrado, después de precipitar con hidrógeno sulfurado el bismuto y el cobre (n. 2), contiene todo el hierro. Elimínase el exceso de sulfhídrico, oxídase con ácido nítrico y se precipita el hierro con cloruro amónico y amoníaco.

5. Determinación del arsénico.—V. Determinación del arsénico en el Cobre.

6. Determinación del azufre (según Hollard y Bertiaux).—Atácanse 5 gr del metal con ácido nítrico adicionado de la cantidad de ácido clorhídrico necesaria para obtener una solución límpida; evapórase a sequedad, trátase con ácido nítrico y se elimina completamente el ácido clorhídrico evaporando diversas veces en presencia de ácido nítrico. Por fin se trata el residuo con agua ligeramente acidulada con ácido nítrico, se filtra y se lava con agua. Alcalinízase con amoníaco hasta disolución del óxido de antimonio que al principio se separa, agrégase un exceso de ácido nítrico y se filtra. En la solución límpida se precipita, con nitrato bárico por el método normal, el ácido sulfúrico formado por la oxidación del azufre contenido en el metal.

* * *

El antimonio del comercio contiene generalmente pequeñas cantidades de plomo, cobre, hierro, azufre y arsénico, y a veces también bismuto, níquel y cobalto. El antimonio puro es de color blanco argentino, y en cambio el comercial presenta un matiz ligeramente azulado, debido a las impurezas. Tiene gran tendencia a cristalizar, y por esto los panes del comercio presentan generalmente estructura cristalina, que también se manifiesta al exterior en forma de grandes cristales que recuerdan la forma de hojas de helecho, y se consideran, no siempre con razón, como indicio de la pureza del metal.

Figura en la siguiente tabla la composición de algunas muestras de antimonio de diversas procedencias (Schnabel):

TABLA XXXI.

Ejemplos de análisis de antimonio

PROCEDENCIA		Sb	Cu	Fe	Pb	As	Bi	S	Ni+Co
Hungría (Liptau). .		98,27	0,54	0,63	—	—	0,36	—	—
California . . .	I	98,34	0,021	0,144	0,410	1,008	—	0,064	0,013
	II	99,081	0,052	0,039	0,538	0,036	—	0,254	indicios
De proced. diversa (análisis de Hilmy)	I	98,98	0,01	0,35	0,34	0,09	—	0,23	—
	II	98,87	0,02	0,16	0,73	0,09	—	0,11	—

ESTAÑO Y SUS ALEACIONES

El estaño es uno de los metales más importantes, por ser muy usado como tal, y por entrar en las composiciones de numerosísimas aleaciones industriales.

Se describirán ante todo los métodos de determinación de los elementos que acompañan, como impurezas, al estaño del comercio, para apreciar su valor intrínseco, luego se tratará de la Hojalata desde el punto de vista comercial y desde el punto de vista higiénico, y por fin, de las más importantes aleaciones de estaño (estaño fosforoso, soldaduras de estaño y de plomo, metales blancos para antifricción, para guarniciones y para tipos de imprenta).

De las aleaciones del estaño con el cobre (bronces) se ha hablado en Cobre y sus aleaciones.

ESTAÑO

El estaño del comercio está generalmente impurificado por pequeñas cantidades de plomo, de cobre, de hierro, de bismuto, de antimonio, de azufre, de arsénico, y alguna vez contiene también vestigios de molibdeno, tungsteno, zinc, manganeso, níquel, cromo, etc. Las determinaciones más importantes a efectuar son las del plomo, del bismuto, del cobre y del hierro, del antimonio, del arsénico y del azufre. De los demás elementos que el estaño puede contener, basta en la práctica reconocer la presencia mediante ensayos cualitativos.

1. **Determinación del plomo, del bismuto, del cobre y del hierro.** —Según que sea el estaño más o menos puro, se atacan, calentando ligeramente al baño maría, 10-20 gr de metal, laminado a martillazos o con pequeño laminador, y finamente recortado, con agua regia (1 volumen de ácido nítrico, 5 volúmenes de ácido clorhídrico; para 10 gr de metal se necesitan 140 cm^3; para 20 gr, 180 cm^3). Terminado el ataque, se deja enfriar, se agregan, según la cantidad de metal pesada, 25-35 gr de ácido tartárico, y después de haberlo disuelto calentando ligeramente, se alcaliniza con solución de hidrato sódico al 20 por 100. Luego, agitando continuamente, se agregan 25 cm^3 de solución de sulfuro sódico al 2 por 100, se calienta por algún tiempo al baño maría para favorecer la separación del precipitado, constituído por sulfuro de plomo, de bismuto, de cobre y de hierro, se recoge el precipitado en un filtro y se lava con solución diluída de sulfuro sódico.

a) Determinación del plomo. El precipitado obtenido con sulfuro sódico se disuelve en un poco de ácido nítrico de D = 1,2, se evapora la solución en presencia de ácido sulfúrico hasta desprendimiento de humos blancos, se trata el residuo con agua, se agrega alcohol y se recoge en un filtro muy compacto el sulfato de plomo separado. Pero como este precipitado puede retener pequeñas cantidades de estaño, conviene redisolverlo en solución de acetato amónico, reprecipitar el plomo con hidrógeno sulfurado y transformarlo de nuevo en sulfato. Recógese esta vez el precipitado en crisol de

Gooch y se procede con arreglo a las normas conocidas (V. determinación gravimétrica del plomo en los Latones comunes).

b) DETERMINACIÓN DEL BISMUTO Y DEL COBRE Elimínase por evaporación el alcohol del líquido separado del primer precipitado de sulfato de plomo, y se precipitan, con hidrógeno sulfurado, el bismuto y el cobre, que se determinan por los métodos indicados para el análisis del Antimonio.

c) DETERMINACIÓN DEL HIERRO. En el líquido separado de los sulfuros de bismuto y de cobre se determina el hierro como óxido. (V. determinación del hierro en el Antimonio).

2. Determinación del antimonio.—Atácanse 10 gr de muestra con 100 cm^3 de ácido clorhídrico de D = 1,124 y clorato potásico, se elimina el cloro por ebullición, se diluye el volumen del líquido hasta unos 250 cm^3 y poco a poco, calentando al baño maría, se agregan 6 gr de hierro reducido purísimo, para separar el cobre y el antimonio. Recógense en un filtro estos metales separados junto con la pequeña cantidad de hierro que ha quedado sin disolver, y se lava con ácido clorhídrico diluído hasta que el filtrado deja de dar la reacción del estaño con el cloruro mercúrico. Disuélvense en ácido clorhídrico y clorato potásico los metales separados, se elimina por ebullición el exceso de cloro, se precipita de la solución el cobre y el antimonio con hidrógeno sulfurado, y se trata el precipitado, bien lavado, con 30 cm^3 de solución de sulfuro sódico (D = 1,225) para disolver el sulfuro de antimonio. Fíltrase directamente en la cápsula de Classen tarada, se lava con 50 cm^3 de sulfuro sódico, se agregan 5-6 gr de cianuro potásico y se somete el líquido a electrólisis para determinar el antimonio (V. determinación del antimonio en el Plomo endurecido).

3. Determinación del arsénico. — *a)* Disuélvense 10 gr de muestra en una solución de 100 gr de percloruro de hierro en 100 cm^3 de agua; sobresatúrase con ácido clorhídrico concentrado y se destila el arsénico siguiendo las normas usuales (V. determinación del arsénico en el Hierro).

b) Se disuelven 10 gr del metal en ácido clorhídrico agregando clorato potásico, se elimina el cloro por ebullición, se deja enfriar, se agrega $^1/_3$ de volumen del líquido de ácido clorhídrico concentrado, y se somete la solución por algunas horas a la acción del hidrógeno sulfurado. Precipita el arsénico como sulfuro, que se recoge en filtro de amianto (crisol de Gooch), se lava primero con ácido clorhídrico concentrado y después con agua hervida; se disuelve en amoníaco, se evapora la solución en una cápsula, se diluye el residuo en ácido nítrico concentrado, se alcaliniza fuertemente con amoníaco y se precipita el arsénico con la mixtura magnesiana y alcohol. Recógese el precipitado, lávase, transfórmase en piroarseniato y pésase.

4. Determinación del azufre.—V. determinación del azufre en el Hierro.

***

El estaño de buena calidad ha de ser de color blanco brillante, de estructura cristalina, y si está en barras, doblándolo en diversos sentidos, debe dejar percibir el crujido especial característico. No ha de contener más de 0,1 por 100 de azufre y arsénico tomados conjuntamente, ni más de 0,01 por 100 de bismuto, ni más de 1 por 100 de impurezas en total.

Figura en la siguiente tabla, como ejemplo, la composición de algunas muestras de estaño de diversas procedencias (Hollard, Schnabel):

TABLA XXXII.

Ejemplos de análisis de estaño

PROCEDENCIA	Sn	Pb	Fe	Cu	Bi	Sb	As
Estrechos: Banca . .	99,961	0,014	0,019	0,006	—	—	—
Estrechos: Malaca . .	99,805	—	0,020	0,072	—	0,060	0,043
Estrechos: Pulo Brani	98,76	0,02	0,14	—	—	0,07	—
China (Hong-Kong) .	98,928	0,833	0,037	0,040	—	0,044	0,118
Inglaterra	99,76	—	indicios	0,24	—	—	—
Alemania I	99,336	—	—	0,480	0,060	0,545	0,079
Alemania II	99,594	—	indicios	0,406	—	—	indicios

HOJALATA

La determinación más importante que comprende el análisis de la hojalata del comercio es la del estaño, porque del grosor de la capa de este metal depende el valor del género; y como complemento la determinación del plomo, para darse cuenta de la calidad del estaño empleado en la fabricación. (Para estas dos determinaciones véase n. 1.)

Pero a veces, para determinados fines (para fines higiénicos, por ejemplo) puede interesar exclusivamente la determinación del plomo, para venir en conocimiento de si el estañado se ha hecho con estaño comercial o con aleación de estaño y plomo. (Para la determinación escueta del plomo, véase n. 2.)

1. Determinación del estaño y del plomo.—Mídense exactamente 1 ó 2 dm^2 de hojalata (1), cuidando de tomar la muestra en el centro de la hoja, porque en los bordes el estañado es casi siempre irregular; se desengrasan convenientemente con éter o benceno, y se pesan para poder referir si conviene los resultados no sólo a la

(1) Si la muestra es muy irregular pueden emplearse porciones mayores.

superficie sino también al peso de la muestra. La porción medida y pesada se recorta en cuadraditos de 1-2 cm de lado, que se ponen en un vaso cubierto con un vidrio de reloj. Trátanse con 50 cm^3 de ácido clorhídrico al 10 por 100 (25-30 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado diluídos con agua hasta 100 cm^3) y se calienta a la ebullición durante 5 minutos. Decántase la solución clorhídrica en un matraz tarado de 300 cm^3, trátanse los recortes con otros 50 cm^3 de la misma concentración, hiérvese durante otros 5 minutos, decántase la solución en el mismo matraz, y si es necesario, se repite por tercera vez el tratamiento con ácido clorhídrico, hasta que por el color gris de hierro uniforme adquirido por los retazos, se conoce que todo el estaño ha sido disuelto. Empleando el ácido clorhídrico de la concentración señalada, se disuelven fácilmente, en caliente, el estaño y el plomo, mientras el hierro es muy poco atacado (1). Lávase el residuo con un poco de agua, que se decanta en el mismo matraz de 300 cm^3, se alcaliniza ligeramente con amoníaco la solución clorhídrica, se agregan 45-50 cm^3 de sulfuro amónico (2) preparado con amoníaco de D = 0,910, se enfría, se diluye hasta enrase y se filtra a través de un filtro seco. La solución sulfoalcalina sirve para la determinación del estaño, y el precipitado, constituído por sulfuro de plomo y de hierro, para la determinación del plomo.

A. DETERMINACIÓN DEL ESTAÑO.—1. *Por vía electrolítica.* Puede efectuarse tanto con eléctrodos fijos como con eléctrodos rotativos.

a) Con eléctrodos rotativos. Tómanse 100 cm^3 del líquido filtrado, pásanse a un vaso de 300 cm^3, agréganse 20-30 cm^3 de solución de sulfito sódico al 40 por 100 para reducir los polisulfuros, y después de haber diluído el líquido hasta unos 200 cm^3, y de haberlo calentado a 60° se somete a la electrólisis. Condiciones: Cátodo de Winkler encobrado y después estañado (3); Ánodo: Espiral rotatoria; N.° de vueltas: 1000 por minuto; Temp.: 60°; ND_{100} = 3-3,5 Amp; Tensión: 5-6 Volt; Duración: 15-20 minutos.

Verificada la electrólisis, se suspende el giro del ánodo, y, sin interrumpir la corriente, se substituye el vaso de electrólisis por otro lleno de agua, y al cabo de algún tiempo se separa el cátodo, se lava con agua, luego con alcohol y éter, se deseca a 70° y se pesa

---

(1) Si la hojalata que se examina es muy rica en plomo, al ácido clorhídrico al 10 por 100 se agregan algunas gotas de ácido nítrico.

(2) En presencia de cobre es conveniente usar sulfuro sódico. Pero en tal caso no se puede practicar la determinación rápida del estaño con eléctrodos rotatorios.

(3) Para el encobrado del eléctrodo véase pág. 306. Para el subsiguiente estañado se emplea la siguiente solución: 3-4 gr de cloruro estánnico amónico disueltos en 150 cm^3 de agua fría, a la que se agregan 150 cm^3 de solución saturada de bioxalato de amonio. Sumérgese el eléctrodo en este líquido y se hace pasar la corriente por algunos minutos. ND_{100} = 0,2-0,5 Amp.

El peso hallado, multiplicado por 3, da el estaño contenido en la muestra tomada.

Usando eléctrodos rotativos la determinación del estaño en la hojalata no requiere más de una hora.

b) Con eléctrodos fijos. En un matraz cónico de ½ litro se toman 100 cm^3 de la solución sulfoalcalina filtrada, redúcense los polisulfuros agregando un poco de cianuro potásico, y con precaución, operando debajo de una vitrina, teniendo el matraz cubierto con un embudito y agitando, se agrega hasta reacción ácida ácido clorhídrico diluído en un volumen igual de agua. Terminado el desprendimiento gaseoso, se agregan otros 25 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado y se calienta por algún tiempo a la ebullición para disolver el sulfuro de estaño separado y para aglomerar el azufre. Agréganse 25 gr de oxalato amónico, se diluye el líquido hasta 250 cm^3 y se somete a electrólisis. Cátodo: Eléctrodo de Winkler encobrado; Ánodo: Espiral de Winkler; $ND_{100} = 1$ Amp; Tensión: 3-4 Volt; Temperatura: 60°; Duración (0,1-0,5 gr de Sn): 4-5 horas. (V. Determinación electrolítica del estaño en los Bronces comunes.) Multiplicando por 3 el estaño hallado se obtiene el estaño contenido en la muestra tomada.

2. *Por vía gravimétrica.* Tómanse 50-100 cm^3 de la solución sulfoalcalina filtrada (v. n. 1 en la pág. 344), introdúcense en un matraz cónico de ½ litro, dilúyese con agua, y poco a poco se agrega ácido acético hasta reacción ligeramente ácida. El estaño precipita como sulfuro. Déjase en reposo por una noche, recógese el precipitado en un filtro, lávase con solución de acetato amónico al 10 por 100 y se deseca a 110°-120°. Luego se pone el filtro con todo el precipitado en un crisol de porcelana, tarado, se incinera el filtro agregando algún cristalito de carbonato amónico, se calcina hasta que el sulfuro estánnico se haya transformado completamente en óxido y aparezca de color blanco, y se pesa. ($SnO_2 \times 0{,}7881 = Sn$).

B. Determinación del plomo.—1. *Por vía electrolítica.* El precipitado de sulfuro de plomo y de hierro (pág. 345) se lava con agua que lleve en disolución un poco de sulfuro amónico o de sulfuro sódico, se introduce el filtro con todo el precipitado en un vasito cubierto con vidrio de reloj, se agregan 15-20 cm^3 de ácido nítrico de $D = 1{,}2$ y se hierve. Fíltrase por decantación, y se trata el residuo con 20-30 cm^3 de la siguiente mezcla, que disuelve también las pequeñas cantidades de sulfato de plomo que pudieren haberse formado por oxidación del sulfuro: 40 cm^3 de amoníaco de $D = 0{,}923$; 67 cm^3 de ácido nítrico de $D = 1{,}332$; 5 gr de nitrato de cobre. Hiérvese, fíltrase y lávase con agua acidulada con ácido nítrico. Dilúyese hasta unos 200 cm^3, y se somete a electrólisis para determinar el plomo. Cátodo: Eléctrodo de Winkler; Ánodo: Cilindrito reticular despulido; $ND_{100} = 0{,}3$ Amp;

Tensión: 1,8-2 Volt (V. determinación electrolítica del plomo en los Latones comunes).

Terminada la deposición del plomo, se lava el ánodo con agua, se deseca a 200-220° y se pesa. Multiplicando por 0,866 el peróxido de plomo pesado, resulta el plomo contenido en la muestra tomada.

2. *Por vía gravimétrica.* Los sulfuros de hierro y de plomo (pág. 345) recogidos en el filtro y lavados con agua que lleve en disolución un poco de sulfuro amónico, se disuelven en ácido nítrico de D = 1,2 y se filtra por decantación. Repítese en el residuo por dos veces el tratamiento con ácido nítrico hirviente y por fin se lava con agua acidulada con ácido nítrico. Evapórase la solución nítrica en presencia de ácido sulfúrico hasta aparición de humos blancos, déjase enfriar, trátase con agua y se procede a la determinación del plomo como sulfato siguiendo las normas señaladas para la determinación del plomo en el Estaño.

2. Determinación del plomo solo.—Con la punta de un cortaplumas se rasca la superficie de la hojalata que se examina, cuidando de atacar lo menos posible al metal subyacente, y separando con un imán las partículas de hierro que pueden haberse rascado, hasta obtener unos 1-1,5 gr de raspaduras. Dispónense éstas en un vaso cubierto con vidrio de reloj, agréganse 6 cm^3 de ácido nítrico fumante (D = 1,5) y luego, con precaución, se dejan escurrir a lo largo de las paredes del recipiente 3 cm^3 de agua, de modo que los dos líquidos se mezclen lentamente y el ataque se verifique con regularidad. Terminado el ataque se hierve el líquido, se diluye con 50 cm^3 de agua hirviente, y cuando el líquido ha quedado límpido por la precipitación del ácido metaestánnico, se filtra por decantación a través de un filtro compacto y se lava por decantación con agua ligeramente acidulada con ácido nítrico.

En el líquido filtrado se determina el plomo por vía electrolítica o por vía gravimétrica, por los métodos expuestos para el análisis de las Aleaciones de plomo y estaño (pág. 349). Separado el plomo como peróxido o como sulfato, en el líquido restante se determina el hierro, que inevitablemente ha sido arrastrado con las raspaduras, precipitándolo con cloruro amónico y amoníaco y calculándolo como hierro metálico. Réstase luego del peso total de las raspaduras empleadas el hierro así determinado, y se obtiene la cantidad de aleación de estaño y plomo realmente empleada en el análisis. A este valor se refiere la cantidad de plomo hallada.

* * *

Una buena hojalata ha de presentar la superficie bien pulida, lisa, sin manchas o burbujitas, con la capa de estaño de espesor uniforme:

Debe tener al menos 0,25-0,30 gr de estaño por cada decímetro cuadrado (las mejores tienen hasta 0,6-0,7 gr por dm^2). El estaño empleado para el estañado no ha de contener más de 1 por 100 de plomo.

ESTAÑO FOSFOROSO
(Fosfuro de estaño)

El estaño fosforoso sirve especialmente para la preparación de los bronces fosforosos. Su análisis comprende esencialmente la determinación del fósforo y la del estaño.

1. Determinación del fósforo (1).—El método consiste en atacar la aleación con ácido clorhídrico, con lo que el fósforo se desprende en forma de hidrógeno fosforado, que se oxida con agua de bromo y se determina como ácido fosfórico.

Aparatos. Un matraz de unos 500 cm³ de capacidad, provisto de un tapón que lleva un embudo de llave para la introducción del ácido clorhídrico y dos tubos abductores acodados, de los cuales el uno llega hasta el fondo del recipiente y sirve para enviar al aparato una corriente de anhídrido carbónico, y el otro sirve para recoger los gases que se desprenden en la reacción. Este último tubo se pone en comunicación con tres frascos de absorción, dos de los cuales contienen agua de bromo y una pequeña cantidad de bromo (una capa de algunos milímetros de espesor) y el tercero sólo agua de bromo.

Modo de operar. Introdúcense en el matraz 2-5 gr del metal en pequeños fragmentos, se tapa, se pone en comunicación con los frascos de loción, y se hace pasar durante unos 5 minutos una corriente de anhídrido carbónico para expulsar el aire. Luego, poco a poco, se dejan caer 50 a 100 cm de ácido clorhídrico concentrado, y cuando el ataque está casi terminado, se hierve y se hace pasar de nuevo la corriente de anhídrido carbónico para expulsar los productos de la reacción. Viértese entonces, lavando convenientemente, el contenido de los tres frascos en un vaso, se elimina el exceso de bromo por ebullición, y se precipita el ácido fosfórico en forma de fosfato amónico magnésico, que después del reposo conveniente se recoge en un filtro, se deseca, se calcina fuertemente y se pesa. ($Mg_2P_2O_7 \times 0{,}2787 = P$) (2); o bien con molibdato amónico (V. Hierro, n. 4).

2. Determinación del estaño.—Recógese la solución clorhídrica en un matraz tarado de 500 cm³, se diluye hasta enrase y se toma una parte alícuota que corresponda a 0,5-0,75 gr de metal. Alcalinízase con amoníaco, disuélvese con un poco de ácido oxálico el precipitado, agréganse 25 cm³ de ácido clorhídrico, 25 gr de oxalato

---

(1) W. Gemmel y S. L. Archbutt: *Journ. Soc. Chem. Industry*, XXVII, 1908, página 427.

(2) Si el metal contiene arsénico, junto con el fosfato amónico magnésico se precipita arseniato amónico magnésico. En este caso hay que redisolver en ácido clorhídrico el precipitado pesado, reducir la solución con anhídrido sulfuroso y precipitar el arsénico con sulfhídrico.

amónico y algunas gotas de agua oxigenada. Caliéntase por algún tiempo a la ebullición, dilúyese hasta unos 250 cm³, y se somete a la electrólisis a la temperatura de 40°-50° para determinar el estaño (V. Determinación electrolítica del estaño en los Bronces comunes).

* * *

El estaño fosforoso o fosfuro de estaño del comercio contiene en general alrededor de 4 por 100 de fósforo. Por ejemplo el tipo de estaño fosforoso señalado con el N. 0, contiene aproximadamente el 5 por 100 de fósforo; otro tipo que lleva el N. 1 contiene2,5 por 100. También existen en el comercio otros productos que contienen solamente 1 por 100 y aun menos.

ALEACIONES DE PLOMO Y ESTAÑO

Las aleaciones de plomo y estaño sirven para las *soldaduras de estaño* y una infinidad de otros trabajos, como objetos de adorno, estatuillas, juguetes, tubos para colores y perfumería, cápsulas, etc.

El análisis de estas aleaciones debe referirse esencialmente a la determinación del plomo y del estaño (n. 1). Pero alguna vez, para ciertos productos especiales, puede también interesar la exclusiva determinación del plomo o la exclusiva determinación del estaño (n. 2); y a veces también la determinación de las impurezas (cobre, antimonio, arsénico, etc.) (V. Metales blancos).

1. Determinación del plomo y del estaño.—Pésase aproximadamente 1 gr del metal, en forma de limaduras, se pone en un vaso cubierto con un vidrio de reloj, se agregan 6 cm³ de ácido nítrico fumante (D = 1,50) y luego, con precaución, se dejan escurrir a lo largo de las paredes del recipiente 3 cm³ de agua, de modo que los dos líquidos se mezclen lentamente y el ataque avance de un modo lento y regular. Terminado el ataque del metal se hierve, se diluye con 50 cm³ de agua hirviente, y cuando el líquido ha quedado límpido, por haberse sedimentado completamente el residuo de ácido metaestánnico, se filtra por decantación a través de un filtro compacto, se lava por decantación con agua ligeramente acidulada con ácido nítrico, y por fin se recoge en el filtro el precipitado de ácido metaestánnico, se lava con agua caliente (1) y se trata según se indica en *B*. El filtrado se trata según se dice en *A*.

A. Determinación del plomo.

1. *Por vía electrolítica*. Dilúyese hasta enrase el líquido filtrado, tómase una parte alícuota que venga a contener 0,2-0,25 gr de

(1) Atacando con ácido nítrico fumante, el ácido metaestánnico que se separa está prácticamente exento de plomo (Bussr: *Zeitschr. analyt. Chem.*, 1878, XVII, pág. 53). Si, con todo, se quieren determinar también los vestigios de plomo retenidos por el ácido metaestánnico, pueden seguirse los métodos expuestos para la determinación del estaño en los Bronces comunes (pág. 316).

plomo, agréganse 1-2 gr de cobre purísimo disueltos en 10-15 cm^3 de ácido nítrico, dilúyese el líquido hasta 200-250 cm^3 y se somete a electrólisis a la temperatura ordinaria. Ánodo: Eléctrodo de Winkler; Cátodo: Cilindrito reticulado; $ND_{100} = 0,3$ Amp; Tensión 2-2,2 Volt; Duración: 10-15 horas.

Comprobada, elevando un poco el nivel del líquido, la completa deposición del plomo, aunque haya quedado todavía cobre en disolución, se substituye el vaso en que se ha verificado la electrólisis, sin interrumpir la corriente, por otro vaso lleno de agua destilada, y al cabo de algún tiempo se quita el ánodo, revestido de peróxido de plomo, se lava con agua *sola* y se deseca a 200°-220°. Para deducir del peso de peróxido el del plomo metálico, se multiplica, según la cantidad de peróxido pesada, por los siguientes factores: 0,866 para cantidades de peróxido inferiores a 0,1 gr; 0,865 para cantidades comprendidas entre 0,1 y 0,3 gr; 0,8635 para cantidades de peróxido superiores a 0,3 gr (Classen).

2. *Por vía gravimétrica.* El líquido filtrado se evapora adicionado de 3-4 cm^3 de ácido sulfúrico, hasta aparición de humos blancos. Déjase enfriar, agréganse 50 cm^3 de agua, caliéntase ligeramente, agitando, déjase enfriar y se agregan 15 cm^3 de alcohol de 95°. Al cabo de 1-2 horas de reposo, se recoge el sulfato de plomo en crisol de Gooch tarado y se procede con arreglo a las normas expuestas para la determinación gravimétrica del plomo en los Latones comunes (pág. 307).

B. Determinación del estaño.

1. *Por vía electrolítica.* Introdúcese en un vaso el precipitado de ácido metaestánnico con el filtro, agréganse 2-3 cm^3 de hidrato sódico al 10 por 100, 10-15 cm^3 de solución de sulfuro sódico ($D = 1,225$) y se prosigue según el método expuesto para la determinación electrolítica del estaño en los Bronces comunes (pág. 316).

2. *Por vía gravimétrica.* Desécase a 100° el precipitado de ácido metaestánnico recogido en el filtro y lavado, sepárase del filtro todo lo posible, y se pone en un crisol de porcelana tarado. Inciné-rase el filtro aparte en una capsulita, reúnense las cenizas con el precipitado, humedécese con alguna gota de ácido nítrico, evapórase el exceso de ácido, calcínase primero con una llama ordinaria, y por fin al soplete, déjase enfriar y pésase (1). ($Sn O_2 \times 0,7881 = Sn$).

2. Determinación exclusiva del plomo o del estaño.

1. *Determinación del plomo solo.* En algunas aleaciones de estaño y plomo, constituídas en su mayor parte por estaño, como por ejemplo, algunas soldaduras para objetos de cocina y otros seme-

---

(1) Operando de este modo se calcula también como estaño el antimonio que pudiere existir. Para la separación del estaño del antimonio véase Metales blancos.

jantes, interesa de un modo especial sólo la determinación del plomo.

En un vaso de electrólisis de 350 cm^3 se ponen 1-3 gr de aleación en estado de limaduras, se cubre con un vidrio de reloj y se agregan, según la cantidad de muestra tomada, 6-20 cm^3 de ácido nítrico fumante (D = 1,5) y poco a poco se dejan escurrir por las paredes del recipiente 3-9 cm^3 de agua destilada. Terminado el ataque de la aleación, se calienta a la ebullición por algún tiempo, se diluye con agua hasta unos 250 cm^3, se agregan 2-3 gr de nitrato de cobre, o bien 1-1,5 gr de cobre metálico purísimo disuelto en un poco de ácido nítrico, se agita cuidadosamente, se deja posar el precipitado de ácido metaestánnico, y *sin filtrar*, se somete el líquido a electrólisis para determinar el plomo. Cátodo: Eléctrodo de Winkler; Ánodo: Cilindrito reticular despulido; $ND_{100} = 0,3$ Amp; Tensión: 2-2,2 Volt.

Al disponer los eléctrodos hay que introducir el eléctrodo de Winkler que ha de funcionar como cátodo en el precipitado hasta tocar el fondo del recipiente, y mantener el cilindrito que ha de funcionar como ánodo, elevado próximamente 1 cm sobre la capa de precipitado. (Respecto al factor que se habrá de emplear para deducir del peso de peróxido el del plomo metálico, v. pág. 350.) Operando de este modo se consigue liberar mediante la corriente hasta las mínimas cantidades de plomo retenidas por el ácido metaestánnico.

2. *Determinación del estaño solo.* En otros tipos de aleación, constituídos esencialmente por plomo (a veces hasta por plomo endurecido) con pequeñas cantidades de estaño (0,5-0,15 por 100) como por ejemplo, las aplicaciones de la llamada *aleación,* los tubitos para perfumería y colores, etc., los alambres para cortacircuitos electricos, etc., puede interesar solamente la determinación del estaño.

Atácanse, a tal fin, 2-3 gr de metal, en estado de finas limaduras o de raspaduras o retazos, con 20-25 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado e hirviente. Verificado el ataque, dilúyese un poco, y una vez frío se agregan 5-6 gr de ácido tartárico, se agita hasta disolverlo, se pasa todo a un matraz graduado de 100 cm^3 y se diluye hasta enrase, agitando. Fíltrase por filtro seco, y sobre 50 cm^3 del líquido filtrado se procede a la determinación del estaño, operando como se ha indicado para la determinación directa del estaño en el Plomo endurecido (pág. 336).

* * *

La composición de las aleaciones para *soldaduras de estaño* varía mucho según los metales que se deben soldar, y la resistencia que la soldadura debe presentar a las acciones mecánicas, al calor, etc. Así por ejemplo las aleaciones que sirven para trabajos bastos contienen aproximadamente 30 por 100 de estaño y 70 por 100 de plomo; las que sirven para soldaduras no fuertes de pequeños objetos contienen aproximadamente 70 por 100 de estaño y 30 por 100 de plomo. Existen también aleaciones con 90 por 100 y más de estaño. La aleación de estaño y plomo más fácilmente fusible (183°) contiene 37 por 100 de plomo y 63 por 100 de estaño.

PAPEL DE ESTAÑO

El papel de estaño debería consistir en láminas delgadísimas de estaño puro; para su análisis véase Estaño. Pero a menudo está fabricado con aleaciones de estaño y plomo, o de plomo, antimonio y estaño, alguna vez estañadas para comunicarles el color blanco brillante del estaño. La determinación más importante que hay que llevar a cabo sobre estos últimos tipos de papel de estaño es la de este metal, que se verifica de la manera descrita para la determinación exclusiva del estaño en las Aleaciones de plomo y estaño (página 349). Pero si interesa el análisis completo, se seguirá el método expuesto para el análisis de las Aleaciones de plomo y estaño, en el caso de hallarse sólo constituído el producto por plomo y estaño; o los métodos descritos para el análisis de los Metales blancos, si estuviere formado por una aleación de plomo, antimonio y estaño.

En todo caso, si el papel de estaño está externamente estañado, habrá que eliminar ante todo el estaño superficial, para poder establecer la cantidad de estaño realmente contenido en la aleación. Si la lámina en examen presenta cierto espesor, se puede separar mecánicamente el estrato superficial que reviste las dos caras, y sobre la hoja así preparada, proceder a las determinaciones cuantitativas. Pero si el papel, por su tenue espesor y su escasa resistencia, no puede ser raspado, se elimina el estaño superficial mediante una lejía de hidrato sódico adicionada de agua oxigenada, reactivo que si posee la debida concentración, ataca y disuelve fácilmente al estaño superficial, atacando poco o nada al estaño contenido en la aleación (1). Síguense estas normas:

5-6 gr de papel de estaño se desengrasan con éter, se recortan en cuadradillos de 1 cm aproximadamente de lado, y se pasan a un matraz de 200 cm^3, en el que se vierten 20 cm^3 de solución de hidrato sódico al 10 por 100; caliéntase a 40° y agitando se agregan 6-8 gotas de agua oxigenada al 30 por 100 (a 100 volúmenes). El estaño superficial se disuelve rápidamente. En cuanto por el color gris plomizo de los cuadradillos de lámina se colige que todo el estaño superficial ha sido disuelto, se decanta la solución alcalina, y se lavan repetidamente los retazos, primero con agua, después con alcohol y éter, y se desecan en estufa a 60°-70°. Purgada así la lámina del estaño superficial, se procede a la determinación cuantitativa de los componentes de la aleación, según los métodos señalados.

---

(1) Belasio: Sulla determinazione dello stagno nelle stagnole di piombo, stagno e antimonio esternamente stagnate: *Ann. Labor. Chim. Gabelle*, vol. VI, página 231.

METALES BLANCOS

Compréndense con el nombre de metales blancos numerosos tipos de aleaciones a base de estaño y antimonio, o a base de plomo y antimonio, o de plomo, estaño y antimonio, con pequeñas cantidades de cobre, y a veces también de zinc y de hierro (rara vez mercurio y arsénico), empleadas como metales antifricción, para guarniciones, tipos de imprenta, etc. Según los usos a que van destinadas, tienen estas aleaciones distinta composición, y según su composición varía el procedimiento de análisis. En la práctica se pueden establecer tres grupos:

1.° *Aleaciones a base de estaño* (70-85 por 100) y *antimonio* (10-15 por 100) con un poco de cobre (5-10 por 100) y de plomo (0,5-2 por 100), y a veces con zinc y hierro.

2.° *Aleaciones a base de plomo* (60-80 por 100), *antimonio* (10-15 por 100) y *estaño* (10-25 por 100), con un poco de cobre (0,5-1 por 100) y a veces zinc, hierro, arsénico.

3.° *Aleaciones a base de plomo* (75-90 por 100) y *antimonio* (10-25 por 100) con pequeñas cantidades de estaño y de cobre (0,5-2 por 100).

Para cada uno de estos grupos se describirá el correspondiente método de análisis. Mas como para determinados fines específicos, lo que de tales productos interesa conocer es a veces el contenido en cobre y en estaño, consideramos oportuno exponer ante todo un método general que permite proceder directamente y con suficiente rapidez a la determinación de cada uno de estos dos elementos.

1. **Determinación directa del cobre** (1). —Atácanse 5 gr de aleación, en un matraz graduado de 200 cm^3, con 20-25 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,2, calentando ligeramente. Terminado el ataque, y eliminados por breve ebullición los vapores nitrosos, se enfría y se agregan 3 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado. Enfríase de nuevo, dilúyese un poco, alcalinízase con amoníaco, agréganse 15-20 cm^3 de solución de fosfato sódico al 10 por 100, y se diluye hasta enrase, agitando. Después de un reposo conveniente, se filtra por filtro seco, y sobre 100 cm^3 del filtrado se procede a la determinación del cobre. Neutralízase, a este fin, con ácido nítrico la porción tomada, agréganse 6 cm^3 de ácido nítrico concentrado, 20 cm^3 de ácido sulfúrico al 10 por 100, y se somete el líquido a la electrólisis. Cátodo: Electrodo de Winkler; Ánodo: Espiral de Winkler; $ND_{100} = 0,2$ Amp; Tensión: 1,8-2,2 Volt; Duración: 10-12 horas.

Terminada la deposición del cobre, se substituye el vaso en que

(1) Belasio: *Ann. Lab. Chim. Centrale Gabelle*, vol. VI, pág. 284.

se ha verificado la electrólisis por otro vaso lleno de agua destilada, ligeramente acidulada con ácido sulfúrico, y al cabo de algún tiempo se separa el cátodo para lavarlo con agua y luego con alcohol y éter, desecarlo a 70° y pesarlo. Multiplicando por 40 el peso de cobre hallado resulta el tanto por ciento de cobre contenido en la muestra.

Si la aleación contiene arsénico el cobre depositado puede presentar color moreno. En tal caso se disuelve el depósito en 5-6 cm^3 de ácido nítrico, se diluye convenientemente y se somete el líquido otra vez a la electrólisis.

2. **Determinación directa del estaño.**—Según sea la riqueza en estaño sospechada, se atacan 1-3 gr de aleación, en estado de finas limaduras, con 15-20 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado e hirviente y se procede en lo demás siguiendo el método indicado para la determinación directa del estaño en el Plomo endurecido (pág. 336).

1. Aleaciones a base de Sn y de Sb

Estas aleaciones contienen en general: estaño 70-85 por 100, antimonio 10-15 por 100, cobre 5-10 por 100, plomo 0,5-2 por 100 y pueden contener zinc y hierro. El análisis completo se realiza así:

A. **Por vía electrolítica** (1).—Atácanse 0,5-1 gr de metal, en estado de virutas o limaduras, en un matraz cónico cubierto con un embudito, con la menor cantidad posible de agua regia (10-15 cm^3). Verificado el ataque, se agregan 10-15 cm^3 de agua que lleve en disolución 2-3 gr de ácido tartárico, se alcaliniza ligeramente con solución concentrada de hidrato sódico, y se trata con 10-15 cm^3 de solución de sulfuro sódico (D = 1,225). Caliéntase al baño maría agitando con frecuencia, y al cabo de ¼ de hora aproximadamente, cuando los sulfuros insolubles en sulfuro sódico se han separado perfectamente en el fondo del recipiente, se filtra por decantación a través de un filtro mojado con sulfuro sódico, recogiendo directamente el filtrado en la cápsula de Classen tarada. Lávase el residuo, siempre por decantación, 5-6 veces con sulfuro sódico tibio, usando en conjunto 70-80 cm^3, y por fin se vuelve a lavar con una pequeñísima cantidad de agua caliente que lleve en disolución algunas gotas de sulfuro sódico. En el líquido filtrado se encuentra todo el antimonio y el estaño (V. n. 1 y 2), en el residuo insoluble en el sulfuro sódico el cobre y el plomo, y además el zinc y el hierro si existieren. (V. n. 3 y 4.)

1. Determinación del antimonio.—Agréganse al líquido filtrado 7-8 gr de cianuro potásico purísimo, precipitado al alcohol, y se somete a electrólisis a la temperatura ordinaria para determinar

(1) Belasio: *Ann. Lab. Chim. Gabelle*, vol VI, pág. 217.

el antimonio. Cátodo: Cápsula de Classen; Ánodo: Disco o espiral; $ND_{100} = 0{,}15\text{-}0{,}17$ Amp; Tensión 1-1,2 Volt; Duración: 15-17 horas.

Terminada la deposición del antimonio, se vierte el electrólito en un matraz de ½ litro y se lava la cápsula y el disco o la espiral con un poco de agua que se vierte también en el matraz. Complétase el lavado de la cápsula, primero con agua en abundancia, después con alcohol y éter, y se deseca a 70° y se pesa.

2. Determinación del estaño. — Acidifícase débilmente con ácido sulfúrico diluído (1 vol. de ácido sulfúrico, 2 volúmenes de agua) trabajando con cuidado debajo de una vitrina con fuerte tiro, agitando, y teniendo el matraz cubierto con un embudo, la solución alcalina de que se ha separado el antimonio; hiérvese por algún tiempo para eliminar gran parte del hidrógeno sulfurado y de los compuestos ciánicos, déjase en reposo por ¼ de hora aproximadamente en baño maría hirviente, y por fin se filtra, recogiendo el precipitado en un filtro mojado con solución de sulfato amónico y lavando con un poco de agua caliente saturada de hidrógeno sulfurado.

Introdúcese luego el precipitado, junto con el filtro, en un vasito cubierto con vidrio de reloj, agréganse 20 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado y 15-20 cm^3 de solución de cloruro amónico al 10 por 100, se calienta hasta hervir, y se dejan caer algunos cristales de clorato potásico para completar el ataque. Dilúyese con 15-20 cm^3 de agua hirviente, se agita y se filtra para recoger la solución en un matraz de ½ litro, lavando con agua caliente acidulada con ácido clorhídrico. Alcalinízase luego ligeramente con amoníaco, agréganse 5 gr de ácido oxálico, caliéntase un poco, y a la solución límpida se agregan otros 5 gr de oxalato amónico; dilúyese el líquido hasta 150-200 cm^3, caliéntase hasta hervir, y por el líquido, mantenido siempre en suave ebullición, se hace pasar una moderada corriente de sulfhídrico. En estas condiciones precipitan los vestigios de cobre disueltos en el sulfuro sódico, y el arsénico en el caso de existir. Al cabo de una hora aproximadamente se deja enfriar un poco en corriente de hidrógeno sulfurado, y se filtra, recibiendo el filtrado en un vaso de ½ litro y lavando con una solución caliente de ácido oxálico al 1 por 100 saturada de hidrógeno sulfurado. Al líquido filtrado se agregan 25 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado, 12-14 gr de oxalato amónico, se hierve por ¼ de hora aproximadamente para eliminar el hidrógeno sulfurado, se deja enfriar un poco, se agregan 3-4 gotas de agua oxigenada al 30 por 100, se hierve otra vez, y después de haber dejado enfriar hasta unos 50°, el líquido, que puede aparecer turbio por la presencia de azufre en suspensión, se somete a electrólisis para determinar el estaño (V. Determinación electrolítica del estaño en los Bronces comunes).

3. Determinación del cobre y del plomo.—Incinérase en una capsulita el filtro con el precipitado obtenido con hidrógeno sulfu-

rado (n. 2), se calcina, y después de haber dejado enfriar, se disuelve el residuo en 2-3 cm^3 de ácido nítrico.

Disuélvense luego los sulfuros que han quedado sin disolver en el sulfuro sódico (Véase *A*) en 10-15 cm^3 de ácido nítrico hirviente de D = 1,2, se filtra por decantación, se repite por dos veces sobre el residuo el tratamiento con ácido nítrico, y en las soluciones nítricas reunidas (es decir, comprendida la del precipitado obtenido con hidrógeno sulfurado) se procede a la determinación del plomo y del cobre, así como a la del zinc y del hierro si existieren.

Si el cobre se halla predominando sobre el plomo, como generalmente ocurre con las aleaciones de este grupo, que apenas contienen impurezas de plomo, se procede sin más preparación a la determinación simultánea del cobre y del plomo (V. Determinación electrolítica del cobre y del plomo en los Latones comunes). En cambio si el plomo se halla en preponderancia sobre el cobre, se separa y determina en estado de sulfato, y en el líquido filtrado se determina el cobre (V. Determinación del plomo y del cobre en los Latones complejos).

4. Determinación del hierro y del zinc.—En el líquido de que se han separado el plomo y el cobre, se procede a la determinación del hierro y del zinc, siguiendo el método expuesto para los Latones comunes.

5. Determinación del arsénico.—V. Determinación del arsénico en el Estaño.

B. **Por vía gravimétrica.**—Atácanse 2 gr de metal en la menor cantidad posible de agua regia, calentando ligeramente al baño maría. Terminado el ataque, se diluye con 10-15 cm^3 de agua que lleven en disolución 2-3 gr de ácido tartárico, se alcaliniza débilmente con solución de hidrato sódico y se trata con sulfuro sódico *incoloro* en ligerísimo exceso. Caliéntase al baño maría, agitando de vez en cuando, hasta que el precipitado se haya sedimentado perfectamente, y se filtra por decantación, lavando con agua caliente adicionada de un poco de sulfuro sódico. El filtrado, que contiene estaño y antimonio, se analiza según 1; el precipitado, que contiene plomo, cobre, etc., según 2.

1. Determinación del estaño y del antimonio.—Recógese el filtrado en un matraz graduado de 1 litro, se diluye hasta enrase con agua, y se toman 200 cm^3 del líquido (0,4 gr de metal) para proceder a la determinación del estaño y del antimonio.

Agréganse a la porción de líquido tomada, vertida en un matraz de $^1/_2$ litro, 6 gr de hidrato potásico, 3 gr de ácido tartárico, y se deja caer lentamente, enfriando si es necesario, tanta agua oxigenada al 30 por 100 como sea necesaria para decolorar el líquido, es decir, para transformar completamente el sulfuro sódico en sulfato. Caliéntase por algún tiempo a la ebullición, para eliminar el exceso

de agua oxigenada, déjase enfriar, neutralízase con solución saturada de ácido oxálico, agréganse 5 gr de ácido oxálico, dilúyese hasta unos 250 cm^3, caliéntase hasta hervir, y por el líquido, mantenido en ebullición suave, se hace pasar una moderada corriente de hidrógeno sulfurado para precipitar el antimonio. Al cabo de una hora aproximadamente se deja enfriar algo en corriente de hidrógeno sulfurado, y se pasa el precipitado de sulfuro de antimonio a un filtro, lavándolo con solución de ácido oxálico al 1 por 100, saturada de hidrógeno sulfurado.

Como el sulfuro de antimonio precipitado puede retener pequeñas cantidades de estaño, es conveniente llevar a cabo la doble precipitación: Disuélvese el precipitado en una mezcla de 10-15 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado y 10-15 cm^3 de solución de cloruro amónico al 10 por 100, agregando algún cristalito de clorato potásico cuando la mezcla comienza a hervir, dilúyese con agua, filtrase, alcalinízase ligeramente con amoníaco, agréganse 5 gr de ácido oxálico, dilúyese hasta 150 cm^3 y en el líquido hirviente se repite el tratamiento con hidrógeno sulfurado.

a) *Determinación del estaño.*—Reúnense los dos líquidos filtrados, alcalinízanse con amoníaco, acidifícanse con ácido acético, y en el líquido, netamente ácido, se hace pasar por unas 3 horas una corriente de hidrógeno sulfurado. Déjase en reposo al baño maría por media hora aproximadamente para favorecer la sedimentación del precipitado, y finalmente se filtra, lavando con agua sulfhídrica que tenga en disolución un poco de sulfato amónico. El sulfuro de estaño así obtenido se deseca a 120°, se transforma por calcinación en óxido y se pesa ($SnO_2 \times 0{,}7881 = Sn$).

b) *Determinación del antimonio.*—El sulfuro de antimonio recogido en el filtro (n. 1) se disuelve en un poco de sulfuro amónico amarillo, se evapora la solución en un crisol de porcelana tarado, se trata el residuo, cautelosamente para evitar proyecciones, con ácido nítrico, se evapora a sequedad, se repite dos veces el tratamiento con ácido nítrico para oxidar completamente el azufre, se evapora, se calcina, se deja enfriar y se pesa ($Sb_2O_4 \times 0{,}7898 = Sb$).

2. Determinación del plomo, del cobre, del hierro y del zinc.—Los sulfuros insolubles en sulfuro sódico se disuelven en ácido nítrico de $D = 1{,}2$, se agrega a la solución filtrada un poco de ácido sulfúrico, se evapora hasta desprendimiento de humos blancos y se prosigue como se expuso para la determinación gravimétrica del plomo, del cobre, del hierro y del zinc en los Latones comunes.

2. Aleaciones a base de Pb, Sb y Sn

Estas aleaciones contienen en general: plomo 60-80 por 100, antimonio 10-15 por 100, estaño 10-25 por 100, un poco de cobre (0,5-1 ·

por 100) y eventualmente zinc, hierro, arsénico. El análisis completo se practica del modo siguiente:

A. **Por vía electrolítica.**—Trátase 1 gr de metal, en forma de finas limaduras, con 20 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado, 2-3 cm^3 de ácido nítrico concentrado, y se abandona durante una noche, para que el ataque se verifique lentamente, pero por completo.

1. DETERMINACIÓN DEL PLOMO.—Agréganse a la solución ácida 10 volúmenes de alcohol absoluto (220-230 cm^3), se enfría, y después de conveniente reposo (3-4 horas), cuando la mayor parte del cloruro de plomo se ha separado (quedan sólo en disolución algunos miligramos que en seguida se determinarán), se filtra y recoge el precipitado en un crisol de Gooch tarado, se lava con alcohol hasta reacción neutra, se deseca a 100° y se pesa ($PbCl_2 \times 0{,}7447 = Pb$).

2. DETERMINACIÓN DEL ESTAÑO, DEL ANTIMONIO, DEL COBRE, DEL HIERRO Y DEL ZINC.—Agréganse a la solución alcohólica, purgada del cloruro de plomo, 2-3 gr de ácido tartárico, se evapora hasta eliminación completa del alcohol, se alcaliniza ligeramente con solución concentrada de hidrato sódico, se agregan 2 gr de hidrato sódico y se trata con 15-20 cm^3 de solución de sulfuro sódico (D = 1,225). Después de haber calentado por ¼ de hora al baño maría, se filtra, se recoge el filtrado en la cápsula de Classen, se lava 5-6 veces con sulfuro sódico, empleando en conjunto 60-70 cm^3, y por fin se lava con agua caliente adicionada de algunas gotas de sulfuro sódico. En el líquido filtrado se hallan el estaño y el antimonio; en el residuo insoluble el cobre, los vestigios de plomo disueltos como cloruro, y se hallarían también el hierro y el zinc si existiesen.

Para la determinación electrolítica de estos elementos se sigue el método descrito. (V. 1 *A*, pág. 354) (1).

B. **Por vía gravimétrica.**

1. DETERMINACIÓN DEL PLOMO.—Atácase 1 gr de metal con agua regia, y se separa el cobre como cloruro, según las normas antes expuestas (Véase *A*).

2. DETERMINACIÓN DEL ESTAÑO, DEL ANTIMONIO, DEL COBRE, DEL HIERRO Y DEL ZINC.—Agréganse a la solución alcohólica 2-3 gr de ácido tartárico, se evapora hasta eliminación completa del alcohol, se trata con agua, se alcaliniza ligeramente con solución concentrada de hidrato sódico y se trata con sulfuro sódico incoloro en ligerísimo exceso. Caliéntase al baño maría, fíltrase y prosíguese con arreglo a las normas señaladas para el análisis por vía gravimétrica de las aleaciones a base de estaño y antimonio con poco cobre (página 356).

---

(1) Si el cobre existe en pequeñísima cantidad es más conveniente determinarlo directamente (pág. 353), y en tal caso al determinar el plomo que ha pasado en disolución como cloruro es recomendable agregar al electrólito un poco de nitrato de cobre.

3. Aleaciones a base de Pb y Sb

Estas aleaciones contienen en general: plomo 75-90 por 100, antimonio 10-25 por 100, con pequeñas cantidades de estaño y de cobre (0,5-2 por 100). El análisis completo se lleva a cabo según los métodos descritos para el análisis del Plomo endurecido.

* * *

Los metales blancos, como ya se ha indicado, tienen composición variable según los usos a que se destinan.

En la siguiente tabla se expone la composición de los tipos más en uso:

TABLA XXXIII.

Ejemplos de análisis de metales blancos

TIPOS	Sn	Pb	Sb	Cu	Fe	Zn
	%	%	%	%	%	%
Metal para antifricciones:						
Tipo adoptado por los F. S. de Italia	83	—	11	6	—	—
» » » » ferrocarriles franceses	83,33	—	11,11	5,55	—	—
» » » » » rusos	90	—	8	2	—	—
	78,5	—	11,5	10	—	—
» » » » » alemanes	83	—	11	6	—	—
» » » » » austriacos	82	—	12	6	—	—
Metal blanco inglés para cojinetes	76,7	—	15,5	7,8	—	—
Metal Britannia	90-92	—	8-9	hasta 3	—	—
Metal para antifricciones y guarniciones:						
Tipo adoptado por los F. S. de Italia	14	76	10	—	—	—
» » » » ferr. franceses del Norte	12	73	15	—	—	—
» » » » » » » Este	12	80	8	—	—	—
» » en algunos ferrocarriles alemanes	42	42	16	—	—	—
Metal grafito	15	68	17	—	—	—
» inglés para cojinetes	53	33	10,6	2,4	—	1
Antifricción americano	—	78,4	19,6	—	0,7	1
Metal para tipos de imprenta	15-25	50-55	25-30	vestigios	—	—
» » » » »	5	80	15	vestigios	—	—
Metal Magnolia	—	83,5	16,4	—	—	—
» »	—	78	21	—	—	—

NÍQUEL Y SUS ALEACIONES

El níquel es muy usado en la niqueladura y en la acuñación de monedas, y entra en la composición de muchas aleaciones.

Describense a continuación los ensayos que hay que efectuar sobre el níquel del comercio, y el análisis de los cobres blancos y

aleaciones semejantes, las más importantes del níquel. Para el análisis de los bronces que contienen níquel véase Bronces al níquel.

NÍQUEL

Las determinaciones que más comúnmente se efectúan sobre el níquel del comercio son: la del cobre, del cobalto, del hierro y del manganeso; del carbono, del azufre, del arsénico y del silicio.

Disuélvense 10 gramos de metal en ácido nítrico y se evapora en presencia de un exceso de ácido sulfúrico hasta abundante desprendimiento de humos blancos. Déjase enfriar, trátase con agua acidulada con ácido sulfúrico, caliéntase a la ebullición, fíltrase y lávase con agua hirviente acidulada con ácido sulfúrico. El residuo recogido en el filtro se trata según el n. 1; el filtrado según el n. 2 y sucesivamente los 3 y 4.

1. Determinación del silicio.—Desécase el residuo insoluble recogido en el filtro, constituído por sílice a veces mezclada con ácido metaestánnico, carbono grafítico, etc., se calcina en crisol de platino, se pesa, se trata con ácido fluorhídrico y algunas gotas de ácido sulfúrico, se elimina el exceso de ácidos, se calcina de nuevo, se deja enfriar y se pesa. De la diferencia de pesos se deduce el de la sílice y de éste el del silicio contenido en la muestra (V. Determinación del silicio en el Hierro).

2. Determinación del cobre.—En el líquido filtrado se precipita el cobre mediante el hidrógeno sulfurado, y se determina como óxido, o bien por vía electrolítica, disolviendo el sulfuro en ácido nítrico y sometiendo la solución a la electrólisis.

3. Determinación del níquel y del cobalto.— a) *Determinación del níquel.* El líquido separado del sulfuro de cobre se diluye hasta enrase en un matraz de 500 cm^3, y se toman 100 cm^3 (correspondientes a 2 gr de metal) para evaporarlos a sequedad. El residuo se trata con amoníaco, y con amoníaco de D = 0,91 se diluye el líquido hasta 100 cm^3; agréganse 5 gr de sulfato amónico y se somete a la electrólisis para separar Ni y Co. Cátodo: Eléctrodo de Winkler; Ánodo: Espiral de Winkler; ND_{100} = 0,7-1 Amp; Temperatura: ordinaria; Duración: 15-17 horas.

Terminada la deposición del níquel y del cobalto, se quita el cátodo, se lava, se deseca y se pesa, y así se tiene la suma níquel + cobalto. Restando de ella la cantidad de cobalto hallada según *b*, quedará el níquel contenido en 2 gr de muestra.

b) *Determinación del cobalto* (1). El níquel y el cobalto depositados en el eléctrodo se disuelven en ácido nítrico, y evaporada la

(1) *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1901, 34, pág. 2050.

solución a sequedad, se trata el residuo con un poco de agua, se agregan 20 gr de sulfocianuro amónico purísimo, se evapora hasta que las sales comiencen a cristalizar, y lavando con un poco de agua, se vierte todo en un aparato de extracción de Rothe. Agréganse 50 cm^3 de una mezcla de 25 cm^3 de éter y 1 cm^3 de alcohol amílico, se agita y se separa el estrato etéreo, que en presencia de cobalto aparece teñido de azul, y se lava con algunas gotas de solución concentrada de sulfocianuro. Repítese la extracción con la mezcla de éter y alcohol amílico por 3-4 veces, hasta que este líquido aparezca después del sacudimiento, perfectamente incoloro. Las diversas soluciones que contienen el cobalto se reúnen de nuevo en el mismo aparato de Rothe, y se sacuden con ácido sulfúrico diluído. El cobalto pasa a la solución sulfúrica. Sepárase el estrato acuoso, lavando con un poco de ácido sulfúrico diluído, y se evapora a sequedad. Trátase luego con un poco de agua, vuélvese la solución ligeramente amoniacal, y mediante solución alcohólica de dimetilglioxima, se precipitan los vestigios de níquel que pueden acompañar al cobalto. Fíltrase, evapórase el filtrado en un matracito en presencia de ácido nítrico y ácido sulfúrico para destruir las substancias orgánicas, pásase el residuo a un crisol tarado, elimínase el exceso de ácido nítrico y sulfúrico y se pesa el sulfato de cobalto restante ($Co\,SO_4 \times 0{,}3804 = Co$).

4. **Determinación del hierro y del manganeso.**—Los restantes 400 cm^3 de solución (8 gr de muestra) completamente purgados del exceso de hidrógeno sulfurado, se diluyen hasta 1,5 litros aproximadamente, se tratan con agua oxigenada y amoníaco hasta reacción alcalina, se calienta, y después de haberlo dejado por algún tiempo en reposo al baño maría, se sifona el líquido y se recogen en un filtro los óxidos de hierro y de manganeso precipitados. Redisuélvense en un poco de ácido clorhídrico y se repite la precipitación con agua oxigenada y amoníaco. Después de un breve reposo al baño maría se filtra, se lava el precipitado con agua ligeramente amoniacal, se deseca, se calcina y se pesa.

Así se obtiene la suma de los óxidos de hierro y de manganeso. Valorando el hierro o separándolo en forma de acetato básico, y restando de la suma de los óxidos el hierro hallado y calculado como óxido, resulta el valor correspondiente al óxido de manganeso, y de éste se deduce el contenido en manganeso.

5. **Determinación del carbono.** — Disuélvense, calentando al baño maría, 3 gr de la muestra en una solución concentrada de cloruro de cobre y potasio. Recógese el residuo carbonoso en un filtro de amianto, y después de lavarlo y desecarlo, se quema en corriente de oxígeno (V. Determinación del carbono en el Hierro, pág. 227).

6. **Determinación del azufre.**—Disuélvense 10 gr de muestra en ácido nítrico, evapórase varias veces en presencia de ácido clorhídrico, trátase con agua y ácido clorhídrico, fíltrase, y en el líquido

BIBLIOTECA NACIONAL PÍTAGOS

filtrado se precipita mediante solución de cloruro bárico el ácido sulfúrico formado por oxidación del azufre.

7. Determinación del arsénico.—Disuélvense 10-20 gr de metal en ácido nítrico, evapórase la solución en presencia de ácido sulfúrico hasta completa eliminación del ácido nítrico, trátase con agua, agréganse 5-10 gr de sulfato ferroso y un exceso de ácido clorhídrico, y se determina el arsénico por destilación (V. Determinación del arsénico en el Hierro).

* * *

El níquel del comercio es más o menos puro según los procedimientos de obtención. Entre las impurezas que puede contener (cobre, cobalto, hierro, manganeso, estaño, plomo, antimonio, calcio, aluminio, carbono, azufre, silicio, sílice, fósforo, arsénico), las que se consideran como más perjudiciales, especialmente si el níquel se destina a la preparación de aleaciones, son el azufre, el arsénico, el hierro. El cobalto, que siempre existe en el níquel del comercio en la proporción de 1-2 por 100, el cobre en proporción no superior a 1 por 100 y los demás elementos citados, existiendo en pequeña cantidad, no ejercen influencia perjudicial sobre las propiedades técnicas del metal.

En la siguiente tabla figura, como ejemplo, la composición de algunas muestras de níquel de diversas procedencias (Lunge, Hollard):

TABLA XXXIV.

Ejemplos de análisis de níquel

PROCEDENCIA	Ni	Co	Cu	Mn	Fe	Sb	As	Pb	S	C	Si	SiO_2	Al_2O_3	CaO y Alcalis	P
Níquel en cubos de origen alemán I	97,08	0,89	0,15	—	1,22	—	—	—	ind.	0,02	—	0,35	0,12	ind.	—
Níquel en cubos de origen alemán II	98,21	1,19	0,07	—	0,25	—	—	—	ind.	ind.	—	0,24	ind.	ind.	—
Níquel en granalla de «Königswarter & Ebell»	98,58	0,75	0,10	—	0,24	—	—	—	ind.	ind.	0,26	—	ind.	ind.	—
Níquel en tubos de origen ingles . .	96,86	1,26	0,06	—	1,05	—	—	0,40	ind.	0,09	—	0,10	ind.	ind.	—
Níquel en cilindros de «Landore» . .	97,48	1,05	0,06	—	0,79	—	—	—	ind.	ind.	—	0,38	0,22	ind.	—
De origen desconocido. I	95,17	1,71	1,13	0,91	0,58	—	ind.	—	ind.	0,22	—	0,16	0,03	ind.	—
De origen desconocido. II	92,58	0,94	3,77	1,49	0,31	0,04	ind.	—	ind.	0,18	—	0,89	0,14	ind.	0,05
Monedas franc. (1) .	97,75	1,587	0,102	—	0,259	—	—	—	0,039	—	—	0,254	—	—	—
Níquel electrolítico.	92,22	0,71	0,01	0,046	—	—	0,006	—	—	—	—	—	—	—	—

(1) Los discos de níquel que se entregan a la *R. Zecca* italiana para la acuñación de monedas de 0,20 liras deben contener 97,50 por 100 de níquel y no más de 1,5 por 100 de cobalto, 0,8 por 100 de hierro y 0,5 por 100 de otras impurezas.

COBRE BLANCO

(Argentán, Packfong, Alpaca, Alfénida, Plata alemana, Maillechort)

Estas aleaciones, por su color y su inalterabilidad, son empleadas en la fabricación de utensilios de uso doméstico y de objetos de adorno en substitución de la plata, en la acuñación de monedas, etc. Todas estas aleaciones están esencialmente formadas por cobre, níquel y zinc, y contienen a veces pequeñas cantidades de plomo y de hierro, y alguna vez estaño y manganeso. Otras aleaciones de aspecto semejante, empleadas para revestimientos de proyectiles de fusil o como ligas monetarias, están constituídas por cobre (70-80 por 100) y níquel (20-30 por 100), con sólo pequeñas cantidades de plomo, hierro, zinc, etc,

El análisis de estas aleaciones de cobre y níquel se verifica del siguiente modo:

A. Por vía electrolítica (1)

Atácanse en un vasito cubierto con un vidrio de reloj 0,5 gr de aleación con 15 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,2, calentando ligeramente al baño maría. Verificado el ataque, se diluye con 20-30 cm^3 de agua; si la solución se presenta turbia, es debido a la presencia de estaño, que se determina como se dice en el n. 1; mas si se presenta perfectamente límpida, se pasa en seguida a la determinación del cobre y del plomo (V. n. 2).

1. **Determinación del estaño.**—Evapórase la solución a sequedad, trátase con algunas gotas de ácido nítrico y un poco de agua, se calienta por algún tiempo y se filtra, recogiendo el residuo insoluble en un pequeño filtro bien compacto, y el líquido filtrado en un vaso de 300 cm^3. Lávase primero con agua caliente, ligeramente acidulada con ácido nítrico, y después con agua sola, se deseca, se calcina en crisol de porcelana y se pesa ($Sn O_2 \times 0,7881 = Sn$).

2. **Determinación del cobre y del plomo.**—En ausencia de estaño, se diluye la solución nítrica hasta unos 150 cm^3, y se somete a electrólisis para determinar a la vez el cobre y el plomo (V. Determinación electrolítica del cobre y del plomo en los Latones comunes, pág. 305).

Pero si la liga contiene estaño, después de haber evaporado a sequedad para separar el ácido metaestánnico, se agregan al líquido filtrado 15 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,2, se diluye hasta 150 cm^3 y se somete a electrólisis.

---

(1) Belasio: *Ann. Soc. Chim. di Milano*, 1908, vol. XIV, pág. 244.

3. Determinación del hierro.—Evapórase el líquido de que se ha separado el cobre y el plomo, adicionado de las aguas de loción contenidas en el primer vasito, hasta desprendimiento de humos blancos de ácido sulfúrico, para transformar en sulfatos los nitratos de níquel y de zinc. El ácido sulfúrico al 10 por 100 (20 cm^3) agregado al electrólito basta para este fin. Una vez frío se trata con agua acidulada con ácido sulfúrico, se calienta al baño maría y se trata la solución límpida con algunas gotas de agua oxigenada y de amoníaco, hasta reacción alcalina. Después de un breve reposo al baño maría, se recoge el precipitado en un filtro, se deseca, se calcina y se pesa ($Fe_2 O_3 \times 0,6994 = Fe$).

4. Determinación del níquel.—Dilúyese el volumen del líquido, separado del óxido de hierro, hasta unos 150 cm^3, agréganse 30 cm^3 de amoníaco concentrado, 0,1 gr de sulfato de hidroxilamina, se agita y se disponen los eléctrodos sin dar paso a la corriente; introdúcese en el líquido un termómetro, cúbrese el vaso con un vidrio de reloj partido por mitad y provisto de orificios para el paso de los vástagos de los eléctrodos y del termómetro y se calienta a 90°. Agréganse entonces 1-2 gotas de solución reciente y concentrada de sulfito sódico, y se da principio a la electrólisis, manteniendo siempre la temperatura próxima a 90°, y agregando de vez en cuando, mediante un frasco lavador, un poco de amoníaco diluído en un volumen igual de agua, para subtituir el líquido que se pierde por evaporación. Cátodo: Eléctrodo de Winkler; Ánodo: Espiral de Winkler; $ND_{100} = 0,1$ Amp; Tensión: 2 Volt; Temperatura: 90°; Duración (0,1 gr de Ni): unas 2 horas.

Cuando el líquido, que primero está teñido de azul, se ha vuelto incoloro, se toma una gota y se ensaya con solución alcohólica de dimetilglioxima, para comprobar que la deposición del níquel ha sido completa. En caso afirmativo se apaga la llama, se separa el termómetro lavándolo, se apartan los vidrios y se substituye el vaso en que se ha verificado la electrólisis, por otro lleno de agua destilada; al cabo de algún tiempo, se toma el cátodo, se lava, primero con agua y luego con alcohol y con éter. se deseca a 70° y se pesa (1).

5. Determinación del zinc.—En el líquido de que se ha separado el níquel, adicionado con las aguas de loción contenidas en el vasito, y concentrado hasta reducir el volumen a unos 150 cm^3, se determina el zinc por uno de los métodos indicados para la determinación electrolítica del zinc en los Latones comunes (pág. 306).

---

(1) Operando en estas condiciones, se depositan simultáneamente el níquel y el cobalto que pudieren existir en la aleación. Para su separación véase el análisis del Níquel del comercio.

B. Por vía gravimétrica

1. Determinación del estaño, del plomo, del cobre y del hierro. —Véase Latones comunes: análisis por vía gravimétrica.

2. Determinación del níquel.—El líquido de que se ha separado el hierro como hidróxido, y por lo tanto ligeramente amoniacal, se trata con solución alcohólica al 1 por 100 de dimetilglioxima en ligero exceso (por 0,1 gr de níquel se necesitan 50 cm^3 de reactivo). Caliéntase durante media hora aproximadamente en baño maría, y después de haberse asegurado de que la precipitación es completa, dejando escurrir por las paredes del recipiente una nueva cantidad de reactivo, se filtra, recogiendo el precipitado en un crisol de Gooch tarado y lavando repetidamente recipiente y precipitado con agua caliente; desécase a 120° y después de dejar enfriar se pesa. Multiplicando por 0,2032 la cantidad de niqueloxima pesada, resulta el níquel contenido en la muestra.

3. Determinación del zinc.—Evapórase al baño maría el líquido de que se ha separado el níquel, en presencia de ácido nítrico y sulfúrico para eliminar el exceso de alcohol y para destruir el exceso de dimetilglioxima, trátase luego con agua, neutralízase exactamente con amoníaco, agréganse 8-10 gotas de ácido clorhídrico doble normal y se precipita el zinc según las normas indicadas para el análisis por vía gravimétrica de los Latones comunes.

4. Determinación del cobalto.—Evapórase la solución purgada del sulfuro de zinc hasta reducir el volumen a 50-60 cm^3, neutralízase con amoníaco y se hace pasar por el líquido, calentando a 40-50°, una corriente de hidrógeno sulfurado. El cobalto precipita como sulfuro, que se transforma en sulfato y se pesa en este estado.

Hay que advertir que algunos tipos de cobre blanco contienen también plata (3-10 por 100 y aun más). Para su análisis, antes de proceder a la determinación del cobre, hay que precipitar la plata como cloruro (véase determinación de la plata en el Cobre del comercio). El líquido filtrado del cloruro de plata se evapora luego a sequedad en presencia de ácido nítrico para expulsar el exceso de ácido clorhídrico, se trata con agua y se prosigue con arreglo a los métodos descritos.

También hay que advertir que estas aleaciones contienen a veces manganeso. En tal caso se determina el estaño, el plomo y el cobre por los métodos indicados para el análisis de los Latones complejos. Precipítase luego el hierro y el manganeso con agua oxigenada y amoníaco, y en el líquido filtrado se procede a la determinación del níquel y del zinc según las normas señaladas. El hierro y el manganeso precipitados con agua oxigenada y amoníaco se pueden separar y determinar por vía electrolítica o volumétricamente (V. Latones complejos); o bien se puede pesar la suma de los óxidos de hierro y manganeso, disolver los óxidos en ácido

clorhídrico y separar el hierro como acetato básico. Por diferencia se obtiene el manganeso.

***

La composición de las aleaciones de cobre, níquel y zinc, como puede verse en la siguiente tabla (Lunge), varía con su procedencia, con los usos a que están destinadas, etc.

TABLA XXXV.

Ejemplos de análisis de cobres blancos

CLASES COMERCIALES	Cu	Ni+Co	Zn	Mn	Fe	Pb
Argentán de la Casa Krupp: I	58,02	24,91	16,68	—	0,25	0,11
Argentán de la Casa Krupp: II	60,01	22,69	16,62	—	0,48	0,16
Argentán de I calidad	61,60	17,00	20,94	0,18	0,10	0,20
» » II »	65,78	11,43	22,19	—	0,26	0,24
» » III »	62,09	7,47	29,61	—	0,25	0,53
» » IV »	70,94	4,99	23,63	—	0,21	0,24

Las aleaciones II, III y IV, sirven generalmente para la fabricación de objetos de platería falsos.

PLATERÍA FALSA
(Alpaca plateada)

Los objetos de platería falsos para servicios de mesa, bandejas, etc., son de color blanco, de bajo contenido en níquel (7-10 por 100), fuertemente plateados por vía galvánica (contienen 2-3 por 100 de plata). Junto a la marca de fábrica, especialmente los tenedores, cucharas, etc., va marcado a veces un número que indica en gramos la cantidad de plata depositada por docena de piezas. El análisis se lleva a cabo como el del Cobre blanco. Pero generalmente interesa solamente determinar la plata de la capa que los reviste. A tal fin se pueden seguir los siguientes métodos:

Determinación de la plata. — 1. Sumérgese completamente el objeto en examen, bien limpio y desengrasado, teniéndolo suspendido mediante un hilo de platino, en una solución de cianuro potásico al 2-3 por 100, contenida en una probeta alta y estrecha, y se pone en comunicación con el polo positivo de un manantial de electricidad. En el mismo baño se hunde, sin que se ponga en contacto con el objeto, una delgadísima lámina de cobre, bien limpia y se pone en comunicación con el polo negativo del mismo manantial. Por el paso de la corriente (0,1-0,2 Amp) la plata se disuelve y se deposita en parte sobre la lámina de cobre. Cuando el desplateado es completo se

quitan del baño, lavándolos con agua, el objeto desplateado y la lámina de cobre plateada.

Disuélvese la lámina en ácido nítrico, dilúyese y mediante adición de ácido clorhídrico en ligero exceso se precipita la plata como cloruro, que se recoge en crisol de Gooch, se lava, se deseca y se pesa.

Acidúlase luego la solución cianhídrica (¡cuidado! trabajar bajo una chimenea de fuerte tiro) con ácido clorhídrico diluído, se evapora hasta completa eliminación de los productos ciánicos y se recoge y se pesa el cloruro de plata precipitado. De la suma del cloruro de plata hallado en las dos determinaciones, se deduce la plata metálica depositada sobre el objeto.

2. Pésase el objeto, o parte del objeto, perfectamente desengrasado, y se trata con una mezcla formada por 9 volúmenes de ácido sulfúrico concentrado y 1 volumen de ácido nítrico concentrado y se calienta ligeramente. Toda la plata superficial se disuelve rápidamente, mientras el metal subyacente queda sin atacar o poco atacado. Cuando el desplateado es completo, se separa el objeto lavándolo rápida y abundantemente con agua (1), se seca y se pesa. La diferencia de peso indica la cantidad de plata depositada sobre el objeto en examen.

Para un análisis más riguroso, se puede determinar la plata que ha quedado en disolución. Dilúyese con agua la solución nitrosulfúrica, adicionada de las aguas de loción, y en ella se determina la plata, ya volumétricamente, por el método de Volhard, ya por vía gravimétrica, pesándolo como cloruro.

ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

El aluminio, por su ligereza y por su inalterabilidad, sirve actualmente para la fabricación de numerosos y variados objetos de uso común y para construcciones mecánicas de las industrias naval y aeronáutica. Además, el aluminio entra en la composición de numerosísimas aleaciones, muchas de las cuales tienen propiedades mecánicas superiores a las del aluminio puro. Entre ellas figuran: el *Bronce ligero de aluminio* (A. con 3-8 por 100 de cobre); el *Magnalio* (A. con 3-15 por 100 de magnesio); la *Liga de Barbouze* (A. con 10 por 100 de estaño); el *Ziskon* (A. con cantidades variables de

(1) Un abundante lavado se consigue separando rápidamente el objeto de la mezcla nitrosulfúrica, e introduciéndolo en un recipiente bastante grande, lleno de agua.

zinc); el *Aluminio-níquel* (A. con 1-3 por 100 de níquel); el *Aluminio-manganeso* (A. con 2-3 por 100 de manganeso); el *Duraluminio* (A. con 3,5-5,5 de cobre, 0,5-0,8 de manganeso, 0,5 de magnesio); el *Zisium* (A. con cantidades variables de cobre, estaño y zinc); el *Alumán* (A. con 10-20 por 100 de estaño, 4-6 por 100 de cobre); y además aleaciones de aluminio, níquel y hierro; aluminio, cobre, plomo, níquel y hierro, etc.

Para el aluminio del comercio y para sus aleaciones ligeras más importantes se expondrá un método general de análisis; mas para el bronce ligero de aluminio y para el magnalio, aunque pueden ser también analizados por el método general, se señalan métodos especiales más rápidos.

Para las aleaciones del aluminio con el cobre en las que el cobre predomina (bronces pesados de aluminio, latones de aluminio, etc.), se remite a Cobre y sus aleaciones; y para las aleaciones del aluminio con el hierro (Ferroaluminio) a Aleaciones ferrometálicas.

ALUMINIO

Los elementos que ordinariamente acompañan como impurezas al aluminio del comercio son: cobre, plomo, hierro, zinc, carbono, silicio y sodio.

Por otro lado pueden hallarse asociados al aluminio para constituir las llamadas *aleaciones ligeras* los siguientes elementos: estaño, cobre, zinc, níquel, cobalto, manganeso, plomo, magnesio, etc.

El análisis del aluminio del comercio y de sus aleaciones ligeras comprende, pues, en general la determinación de algunos de los elementos mencionados (1).

1. Determinación del cobre, del plomo, del hierro, del zinc, del manganeso y del cobalto.—*A.* En ausencia del níquel. Según que los metales extraños que acompañan al aluminio existan en mayor o menor cantidad, se pesan de 2 a 4 gr de metal, reducido a pequeños fragmentos, se introducen en un matraz de capacidad aproximada de medio litro, se agrega una cantidad de ácido tartárico cristalizado correspondiente a 5 veces el peso del metal y algunos centímetros cúbicos de agua. Cúbrese el matraz con un embudito y gota a gota se deja caer una pequeña cantidad de ácido clorhídrico diluído en un volumen igual de agua. Calentando ligeramente, se inicia el ataque y la reacción va acelerándose con frecuencia hasta un punto tal que hay que enfriar para moderarla. Cuando el desprendimiento

(1) Brlasio: *Annali di Chim. Appl.*, 1914, I, pág. 101; *Ann. Labor. Chim. Gabelle*. vol. VII, pág. 171.

de hidrógeno comienza a amortiguarse, se añade una nueva cantidad de ácido clorhídrico de igual concentración y se calienta al baño maría hasta que el ataque se haya completado, cuidando de usar la menor cantidad posible de ácido. Verificado el ataque, se agregan 2-3 cm^3 de ácido nítrico concentrado y se calienta aún por algún tiempo al baño maría. La solución se presenta a menudo enturbiada por la presencia de carbón y de sílice.

Agrégase entonces, poco a poco, hidrato sódico al 50 por 100, hasta que el abundante precipitado de hidrato de aluminio que primero se forma se haya disuelto en el exceso de reactivo, y se somete la solución por algún tiempo a la acción del hidrógeno sulfurado, hasta que el líquido aparezca ligerísimamente amarillento. Hiérvese por algunos minutos para favorecer la separación de los sulfuros, y después de un conveniente reposo al baño maría, se filtra, recogiendo el filtrado en un matraz tarado de 300 ó 500 cm^3 y lavando con agua caliente adicionada de algunas gotas de sulfuro sódico. Quedan en el filtro el cobre, el plomo, el hierro, el zinc, el manganeso y el cobalto, y pasa disuelto en el líquido, junto con el aluminio, y en estado de sulfoestannato, el estaño que pudiere existir.

Disuélvense en ácido nítrico de D = 1,2 los sulfuros recogidos en el filtro, y se procede a la determinación de los metales que se hallan en disolución, con arreglo a las normas indicadas para el análisis de los Latones comunes en ausencia de manganeso, o por el método descrito para el análisis de los Latones complejos en presencia de manganeso (1).

B. En presencia del níquel. Cuando en el metal en examen existe níquel, hay que eliminarlo previamente, determinándolo en estado de niqueloxima. Para lograrlo, una vez atacado el metal del modo descrito, se filtra, para eliminar la sílice y el carbón en suspensión, se lava, y al líquido filtrado se agrega amoníaco hasta disolver el abundante precipitado que al principio se forma. Caliéntase al baño maría para disolver los últimos grumos de precipitado, y a la solución límpida se agrega una solución alcohólica al 1 por 100 de dimetilglioxima en ligero exceso. Después de un breve reposo al baño maría, se recoge el precipitado de niqueloxima en un crisol de Gooch, lavando con agua caliente que lleve en disolución un poco de amoníaco y de tartrato amónico; complétase el lavado con agua caliente hasta que el líquido que filtra tenga reacción neutra, se deseca a 120° y se pesa. Multiplicando por 0,2032 el peso de la niqueloxima, resulta la cantidad de níquel contenida en la muestra.

El líquido filtrado se calienta luego al baño maría para eliminar el alcohol, y se somete a la acción del hidrógeno sulfurado, procu-

(1) El cobalto, en el caso de existir, se determina por vía electrolítica según las mismas normas expuestas para la determinación del níquel.

rando hacer pasar sólo la cantidad estrictamente necesaria para precipitar los metales contenidos en la solución, y se prosigue de la manera antes descrita (Véase *A*).

2. Determinación del estaño.—Se diluye hasta enrase la solución de sulfuro sódico o amónico contenida en el matraz de 300 ó de 500 cm^3, tómase una parte alícuota (100-150 cm^3), introdúcese en un matraz de medio litro aproximadamente, y se trata, teniendo la vasija cubierta con un embudito, con ácido clorhídrico, poco a poco y agitando, hasta reacción ácida. Agréganse 25-30 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado y se hierve, agregando si conviene algún cristalito de clorato potásico, hasta que el sulfuro de estaño que primero se separa, se disuelva en el exceso de ácido clorhídrico.

A la solución se agregan 25-30 gr de oxalato amónico y se somete a la electrólisis, a la temperatura de 50-60°, para determinar el estaño (V. Determinación electrolítica del estaño en los Bronces comunes).

3. Determinación del carbono.—Se lleva a cabo directamente sobre una porción de la muestra por el método de Corleis, o bien por el del cloruro de cobre (V. Determinación del carbono total en el Hierro).

4. Determinación del silicio (1).—1 gr de aluminio, reducido a pequeños fragmentos, se disuelve en 300 cm^3 de una mezcla de 100 cm^3 de ácido nítrico (D = 1,42), 300 cm^3 de ácido clorhídrico (D = 1,2) y 600 cm^3 de ácido sulfúrico al 25 por 100. Terminado el ataque, se calienta con precaución en baño de arena hasta iniciarse un abundante desprendimiento de humos blancos de ácido sulfúrico. Déjase enfriar, se trata con agua acidulada con ácido sulfúrico, se calienta para disolver el sulfato de aluminio y se recoge en un filtro el residuo insoluble, lavando recipiente y filtro con agua caliente acidulada con ácido sulfúrico, y después con agua sola (2). Quedan en el filtro la sílice, el silicio grafítico y un poco de óxido de aluminio. Fúndese este residuo, desecado y calcinado, con carbonato sódico, disuélvese el producto de la fusión, una vez frío, en agua acidulada con ácido clorhídrico, evapórase a sequedad, tratando diversas veces con ácido clorhídrico, y se calienta por fin en la estufa a 135° para insolubilizar completamente la sílice (V. Hierro, n. 2).

Recogida la sílice en el filtro, a menudo impurificada por la presencia de óxido de aluminio, se deseca, se calcina en crisol de platino y se pesa. Después se vierten en el crisol algunas gotas de ácido sulfúrico, unos pocos centímetros cúbicos de ácido fluorhídrico, se evapora al baño maría, se calcina al rojo y se pesa el residuo. La

---

(1) Según I. O. Handy: *Journ. of Amer. chem. Society*, XVIII, pág. 736.

(2) En presencia de plomo se verifica el lavado con ácido clorhídrico de D = 1,2 primero y después con agua, como de costumbre.

diferencia entre las dos pesadas da la sílice y de ella se deduce el peso del silicio multiplicando por el factor 0,4693.

5. Determinación del azufre, del arsénico y del fósforo.—Introdúcense 10 gr del metal en un matraz provisto de un embudo de llave y de un tubo abductor puesto en comunicación con un aparato de absorción de bolas, que contenga agua de bromo, y poco a poco, se deja caer del embudo de llave ácido clorhídrico muy diluído hasta completar el ataque del metal. El azufre, el fósforo y el arsénico son oxidados y retenidos por el agua de bromo. Terminado el ataque, se divide la solución brómica en dos partes iguales. En una de ellas se determina el ácido sulfúrico precipitándolo con cloruro de bario. En la segunda mitad, después de eliminar el exceso de bromo, se precipita el arsénico con hidrógeno sulfurado y se determina con los métodos ordinarios. Eliminado el arsénico y el exceso de hidrógeno sulfurado, se precipita el ácido fosfórico con molibdato amónico (V. Determinación del fósforo en el Hierro).

6. Determinación del sodio (1).—Atácanse 5 gr de metal, calentando ligeramente, con ácido nítrico de D = 1,15, se evapora la solución en una cápsula de porcelana, se deseca el residuo, y se calienta largo tiempo en baño de arena, pero sin llegar a la temperatura de fusión del nitrato sódico formado. Déjase enfriar, se trata con agua hirviente y se filtra, lavando con agua caliente. El líquido filtrado se evapora reiteradamente a sequedad en presencia de ácido clorhídrico, para eliminar completamente el ácido nítrico, y se calienta a unos 300°. Déjase enfriar, trátase con agua, y en la solución se determina el cloro. De la cantidad de cloro hallada se deduce el contenido en sodio de la muestra en examen.

Lunge (2) hace observar que en tales condiciones se puede formar un poco de aluminato sódico, y recomienda que se trate la solución acuosa con carbonato amónico para precipitar el aluminio, y en el líquido filtrado determinar el sodio como sulfato.

7. Determinación del aluminio.—Pésanse 0,6 gr de metal, reducido a finísimos fragmentos, y se atacan en un matraz cubierto con embudito, con ácido clorhídrico diluído en un volumen igual de agua. Terminado el ataque, se vierte la solución en una cápsula de platino y se evapora al baño maría, tratando varias veces el residuo con ácido clorhídrico diluído, y calentando al fin en la estufa a 135° para insolubilizar completamente la sílice. Trátase con agua caliente acidulada con ácido clorhídrico y se filtra recogiendo el líquido en un matraz de 250 cm^3, donde se somete en caliente a la acción del hidrógeno sulfurado para eliminar los metales que con este reactivo

---

(1) Moissan: *Comptes Rendus*, 1895.

(2) Lunge-Berl: *Chem. Techn. Untersuchungsmethoden*, 1910, vol. II, página 792.

pueden precipitar. Filtrase, lavando recipiente y filtro con agua caliente que tenga en disolución hidrógeno sulfurado, y recogiendo el líquido en un matraz de 300 cm^3. Eliminado por ebullición el exceso de hidrógeno sulfurado, se agrega alguna gota de ácido nítrico concentrado, se calienta de nuevo, para oxidar el hierro, y finalmente, habiendo dejado enfriar a la temperatura del ambiente, se diluye hasta enrase. Tómanse 100 cm^3 del líquido, correspondientes a 0,2 gr del metal, y en una cápsula, a ser posible de platino, y sino de porcelana, se tratan con un exceso de cloruro amónico y con amoníaco hasta reacción ligeramente alcalina. Hiérvese por algún tiempo, fíltrase, recogiendo en el filtro el precipitado constituído por los hidratos de aluminio y de hierro, para lavarlos, calcinarlos, y pesarlos con arreglo a las normas habituales. Así se obtendrá la cantidad total de óxido de hierro y óxido de aluminio contenido en 0,2 gr de metal. Restando del peso de los dos óxidos el peso del óxido de hierro, deducido de la cantidad de hierro precedentemente hallada, resultará la cantidad de aluminio que existía en la muestra en examen.

En el caso de no haber sido determinado el hierro, se puede determinar en presencia del aluminio con el Cupferrón.

Tómanse a tal fin otros 100 cm^3 del líquido contenido en el matraz, introdúcense en otro matraz de 250 cm^3, y agitando continuamente se agrega una solución acuosa al 6 por 100 de Cupferrón (sal amónica de la nitrosofenilhidroxilamina), hasta completa precipitación del hierro (por 0,1 gr de hierro precisan 0,833 gr de reactivo).

Es bastante fácil darse cuenta de cuándo todo el hierro ha sido precipitado, porque en presencia del hierro, dejando escurrir el reactivo a lo largo de las paredes del recipiente, se observa la formación de un precipitado pardusco, y en cambio, cuando el hierro ha quedado enteramente separado, el precipitado que se forma es blanco cristalino, y es debido al mismo reactivo, poco soluble en un medio ácido.

Terminada la precipitación del hierro, se deja en reposo por 15-20 minutos y se recoge luego en un filtro el precipitado formado, lavándolo abundantemente, primero con ácido clorhídrico 2 N, después con agua, luego con agua ligeramente amoniacal para eliminar todo vestigio de reactivo, y por fin con agua destilada.

Pónese luego el filtro húmedo con todo el precipitado en un crisol de porcelana, y con las debidas precauciones se calcina. Así se tiene en forma de óxido la cantidad de hierro contenida en 0,2 gr de la muestra. Restando este valor de la suma $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ hallada anteriormente, resulta el óxido de aluminio, y de él se deduce el aluminio contenido en el metal ensayado (1).

---

(1) En el líquido de que se han separado el aluminio y el hierro se puede proceder a la determinación del magnesio con arreglo a las normas usuales.

8. Determinación del nitrógeno.—En un matraz provisto de embudo de llave y tubo abductor, se disuelven 3-4 gr de metal con una solución de hidrato sódico al 10 por 100, recogiendo los gases que se desprenden en una solución diluída de ácido clorhídrico. Terminado el ataque, se hierve por un cuarto de hora para expulsar todo el amoníaco formado, y en la solución clorhídrica se determina el nitrógeno colorimétricamente con el reactivo de Nessler, comparando la coloración obtenida con la que toman soluciones de cloruro amónico de concentración conocida.

* * *

El aluminio de buena calidad ha de ser de color blanco, ligeramente azulado, muy dúctil y maleable; ha de presentar una sección de rotura finamente cristalina, uniforme, sin poros o escorias. Su peso específico ha de estar comprendido entre 2,60 y 2,70 (las impurezas aumentan el peso específico del metal) y tener un contenido en aluminio por lo menos de 97-98 por 100, es decir, que la cantidad total de los elementos que comúnmente acompañan al aluminio (silicio, hierro, cobre) no ha de exceder de 1,5-2 por 100. Según Moissan, especial acción perjudicial sobre la resistencia y duración del aluminio, y en particular si se trata de objetos de este metal que han de estar en contacto con el agua, la ejerce el sodio, que según el mismo Moissan puede hallarse en el aluminio en la proporción de 0,1-0,4 por 100, y según otros en proporciones mayores (hasta 4 por 100). Según Foundry el aluminio contiene también de 0,04 a 0,12 por 100 de nitrógeno. En la siguiente tabla se expone la composición de diversas muestras de aluminio (Moissan, Campredon, Lunge):

TABLA XXXVI.

Ejemplos de análisis de aluminio

PROCEDENCIA	Al	Fe	Cu	Si	Na	C	Pb	P	S
Aluminio de las Oficinas de Bussi (1). . I	98,86	0,77	—	0,29	—	—	—	—	—
Aluminio de las Oficinas de Bussi (1). . II	98,90	0,58	—	0,50	—	—	—	—	—
Aluminio de las Oficinas de Bussi (1). . III	99,00	0,51	—	0,47	—	—	—	—	—
Aluminio de Neuhausen clase 0	99,90	0,04	—	0,06	—	—	—	—	—
Aluminio de Neuhausen clase I	99,33-99,61	0,11-0,34	—	0,18-0,58	—	—	—	—	—
Aluminio de Neuhausen clase II	92,84-97,65	1,37-3,34	—	0,94-3,82	—	—	—	—	—
Alum. de Pittsburgh	98,82	0,27	0,35	0,15	0,10	0,41	—	—	—
Aluminio de ignota procedencia (Campredon) I	98,4434	0,586	0,479	0,1463	0,14	0,10	0,073	0,029	0,0027
Aluminio de ignota procedencia (Campredon) II	96,5501	1,2320	0,939	0,1979	0,02	0,05	0,6270	0,005	0,0038

(1) Por atenta comunicación particular.

ALEACIONES DE ALUMINIO Y COBRE (1)
(Bronces ligeros de aluminio)

Los bronces ligeros de aluminio tienen un peso específico aproximadamente de 3 y presentan propiedades mecánicas superiores a las del aluminio puro, por lo que se usan en la construcción de piezas de maquinaria para automóviles, dirigibles, aeroplanos, etc. Los más usados contienen en general de 3 a 8 por 100 de cobre. En la práctica la determinación analítica más importante que hay que hacer sobre estos bronces, es la del cobre.

Determinación del cobre. — Atácase en una cápsula de platino 1 gr de aleación, en limaduras, con 5 gramos de hidrato sódico disueltos en 25 cm^3 de agua. Terminado el ataque, se recoge en un filtro el residuo insoluble, constituído por cobre, hierro, etc., se lava bien, se disuelve en 10-15 cm^3 de ácido nítrico de $D = 1,2$ y la solución, convenientemente diluída, se somete a electrólisis para determinar el cobre (V. Determinación electrolítica del cobre en los Latones comunes).

ALEACIONES DE ALUMINIO Y MAGNESIO
(Magnalio)

La determinación más importante en el análisis de estas aleaciones es la del magnesio. Atácase 1 gr de aleación con una mezcla de ácidos clorhídrico, nítrico y sulfúrico, se calienta hasta desprendimiento de humos blancos, y se elimina la sílice por filtración (véase Determinación del silicio en el Aluminio). En el líquido filtrado se precipita el cobre, el plomo, etc., con hidrógeno sulfurado; fíltrase, elimínase el exceso de hidrógeno sulfurado, oxídase el hierro, se neutraliza con amoníaco, se diluye mucho, y se agregan 30 cm^3 de solución concentrada de acetato amónico. Hiérvese para precipitar el aluminio, fíltrase, y en el filtrado, convenientemente concentrado, se determina el magnesio por los métodos usuales.

El magnalio contiene generalmente 2 por 100 de magnesio, pero puede contener más (hasta 15 por 100). Es más ligero, más duro, y más fácilmente laborable que el aluminio.

---

(1) Para las aleaciones de aluminio y cobre (bronces de aluminio) con preponderancia de cobre, véase Bronces especiales.

PLATA Y SUS ALEACIONES

Los productos más importantes son la plata en varillas, lingotes, barras, etc., y sus aleaciones con el cobre. Su análisis se realiza en todos los casos por los mismos procedimientos.

PLATA

Véase el artículo siguiente.

ALEACIONES DE PLATA

En la plata del comercio y en sus aleaciones con el cobre, la determinación más importante que se debe efectuar es la de la plata, ya que estos productos se evalúan por su *título* o *ley*, es decir, por el contenido real en plata, referido a 1000 partes. Alguna vez puede también interesar la determinación de las pequeñas cantidades de oro que pueden existir, y en ocasiones se busca también el bismuto. En cambio en las aleaciones de la plata con el oro, y de la plata con el oro y con el cobre, se suele practicar la determinación de ambos metales nobles (V. Oro y sus aleaciones). En todo caso, para obtener buenos resultados, tiene mucha importancia la toma de la muestra.

Toma de muestra. Las aleaciones de plata, y especialmente las aleaciones con el cobre, son de ordinario poco homogéneas, porque durante su solidificación ha ocurrido el fenómeno de la licuación. Para las aleaciones de plata y cobre en general se verifica que cuando el título es inferior a 718 milésimas, las porciones externas son más ricas que las centrales, y en cambio, cuando el título es superior a 718 millésimas, son más ricas las porciones centrales que las externas. Por esto no es siempre fácil tomar una muestra que represente la composición media de la masa. El procedimiento más exacto es el llamado de la *gota*, que consiste en tomar la muestra del metal fundido: Introdúcese en la masa líquida una cuchara de hierro grafitado, se agita, y cuando el utensilio se ha calentado bien, se extrae lleno de metal, y se dejan caer dos gotas de 3-4 gramos cada una, en un molde de fundición. Estas gotas se aplastan después en el yunque, y se laminan para obtener planchas que se puedan cortar fácilmente con las tijeras, y por fin se limpian superficialmente con tela de esmeril.

Cuando se ha de partir de lingotes en los cuales no es posible

aplicar el método de la gota, se toman, con un taladro, cuatro porciones (que luego se juntarán) en cuatro puntos diferentes, a saber: dos en los extremos de una diagonal del pan metálico, y las otras dos sobre la misma diagonal, a las distancias de $^1/_4$ y de $^3/_4$ de la longitud de la diagonal a partir de un extremo, practicando los orificios uno en la parte superior y otro en la inferior del metal y apartando las primeras porciones arrancadas por el taladro, para recoger las porciones que se hallan aproximadamente en la diagonal.

Cuando se deben ensayar objetos elaborados de joyería, orificia, etc., hay que limar la superficie del objeto, porque habiéndolos generalmente sometido al blanqueo, la parte exterior puede ser más rica en plata.

De cualquier modo que se haya tomado la muestra, conviene siempre practicar dos determinaciones paralelas.

1. Determinación de la plata.—Los métodos más comúnmente usados son el método por vía seca o de copelación, el método volumétrico de Volhard al sulfocianuro y el de Gay-Lussac al cloruro sódico.

a) MÉTODO DE COPELACIÓN.—El proceso de la copelación está basado en que los metales nobles, plata, oro y platino, son inoxidables a las más elevadas temperaturas, mientras el cobre y los demás metales que en general se alean con los metales preciosos se oxidan fácilmente, y si se hallan en presencia de cierta cantidad de plomo, que da un óxido fácilmente fusible, penetran por imbibición en la copela. Así quedan aislados los metales nobles, en forma de una gotícula que por enfriamiento da un *botón* o *pallón* que puede ser directamente pesado.

Aparatos y reactivos: 1. Un horno de mufla. Los hay de carbón y de gas. Estos últimos presentan la ventaja de ser de más fácil alimentación y cómoda regulación; no obstante, los de carbón son todavía los más usados. Para proteger al operador del fuerte calor que los hornos irradian, suelen instalarse en un recinto especial, contiguo al del operador, y adosados a la pared de separación, en la que se ha practicado una abertura que hace accesible la boca de la mufla.

2. Las copelas: capsulitas en forma de tronco de cono invertido, construídas con polvo de huesos cuidadosamente pulverizados, calcinado, lavado y comprimido en un molde a propósito. Una buena copela puede absorber un peso de plomo igual al suyo.

3. Una pinza termoeléctrica, con el correspondiente pirómetro-voltímetro, para medir la temperatura de la mufla. La pinza debe estar dispuesta dentro de la mufla, de manera que su extremo se halle muy próximo a las copelas.

4 Plomo exento de plata. Podría usarse el procedente de la reducción del litargirio, pero su precio es demasiado elevado. En el comercio se encuentra el llamado *plomo pobre,* el cual está casi com-

pletamente privado de plata, y sirve muy bien para este fin. Antes de usarlo hay que asegurarse de que realmente está exento de plata, copelando unos 20 gr.

Ensayo preliminar. La cantidad de plomo que debe usarse para la copelación varía con el título de la muestra que se analiza. Por esto es necesario proceder a un ensayo preliminar de orientación. Los caracteres externos del metal, el ensayo a la piedra de toque, son suficientes para orientar a un operador experto. Un principiante podrá servirse del llamado *ensayo al décimo,* que consiste en copelar 0,1 gr de muestra con 0,5 gr de plomo, si el metal es blando y blanco, con 1 gr si el metal es duro, y con 1,5 gr si es rojizo.

La cantidad de plomo que debe usarse para los distintos títulos está señalada en la siguiente tabla:

Título en plata de la aleación	Cantidad de Pb necesaria para copelar 1 gr de muestra
m/m	gr
1000	0,3
950	3,0
900	7,0
800	10,0
700	12,0
600	14,0
de 600 a 0	16-17

Ensayo definitivo. Si el título de la muestra es superior a 800 milésimas se pesan, con la mayor exactitud (1), *dos* ensayos de 1 gr cada uno; si el título es inferior a 800 milésimas se pesan *dos* ensayos de ½ gr cada uno. Envuélvense los ensayos en un cuadradillo de vitela o de delgada lámina de plomo, cuyo peso se tendrá en cuenta en el peso total del plomo que se debe usar, y se colocan en el portaensayos, placa de cobre con mango en la que se hallan estampadas celdillas dentro de las cuales se disponen los ensayos. Al lado de cada ensayo se pone la cantidad de plomo necesaria, en forma de cuadradillos o de discos.

Entretanto se ponen en la mufla las copelas, se instala junto a ellas la pinza termoeléctrica y se calienta al rojo claro, es decir, a

(1) En los ensayos de plata y oro, para conseguir la mayor exactitud en la pesada, y para poder proceder a la pesada directa, se recurre a balanzas especiales, muy sensibles, de brazos largos y perfectamente iguales, provistos de pequeñísimos platillos móviles, en forma de capsulita, en los cuales se ponen directamente las pesas y el metal que debe pesarse. La carga máxima de estas balanzas es de 2-3 gr.

unos 950° (1). Cuando han alcanzado la temperatura de la mufla (lo cual se advierte por dejar de presentarse zonas obscuras entre su fondo y la base de la mufla), mediante unas pinzas especiales se introduce el plomo en las copelas. Este metal funde, se cubre de una capa de óxido, y al cabo de un momento se descubre, es decir, toma un aspecto brillante de *baño* metálico.

Cuando el plomo queda descubierto, se introducen en las copelas, con mucha cautela para evitar proyecciones, las porciones de metal destinadas a ensayo, y se abre un poco la tapa de la mufla para poder observar la marcha de la operación y para dar acceso al aire. Las tomas de ensayo funden, y el *baño* se vuelve más brillante. En la superficie algo convexa del metal fundido se ven puntos luminosos que corren y son absorbidos por la copela. A medida que la copelación avanza, el baño va apareciendo más convexo y las gotículas de litargirio fundido, de apariencia aceitosa (*los ojos*), se vuelven más grandes y circulan más rápidamente: el botón está *en flor*. Al finalizar la operación, los ojos son reemplazados por un velo que desaparece luego del todo, dejando sobre el baño, en vivo movimiento, una suerte de iridiscencia cuyos cambiantes pronto desaparecen, quedando el botón opaco y tranquilo, hasta que súbitamente emite un vivo resplandor: es la *fulguración* o *relámpago* que señala el fin de la operación.

Cuando el botón está en flor hay que elevar algo la temperatura, cerrando un poco la puerta de la mufla, y activando el tiro del horno, para oxidar completamente las últimas partículas de plomo y mantener en fusión el botón de plata.

Producida la fulguración, se acercan, poco a poco, las copelas a la entrada de la mufla para enfriar lentamente el botón de plata y evitar que el rápido desprendimiento del oxígeno absorbido (la plata fundida puede absorber hasta 22 volúmenes de oxígeno) dé lugar a proyecciones del metal (se dice que el metal *gallea* o *vegeta*). Al cabo de algunos minutos se quitan del horno las copelas, se separan los palloncitos metálicos, se aplastan un poco con un martillo, sujetándolos con las pinzas se limpian con una brocha rígida (*grata*) del polvo de la copela que se adhiere a su parte plana, y se pesan juntos.

El peso total, en miligramos, dividido por 2 si las tomas de ensayo fuesen de 1 gr cada una, o el peso sin modificar si las tomas fuesen de 0,5 gr, da el título de la aleación.

---

(1) Si no se dispone de pinza termoeléctrica con el correspondiente voltímetro-pirómetro, se puede regular la temperatura del horno, durante la copelación, observando la manera de desprenderse los humos de litargirio. Cuando las condiciones de temperatura son convenientes, el humo que se eleva del ensayo no sube más que a la mitad de la altura de la mufla, y en el borde de la copela se ven laminillas cristalinas de litargirio. Si la temperatura es demasiado baja, el humo lame los bordes de la copela, y si es demasiado elevada, el humo sube rápidamente hacia la bóveda de la mufla.

Cuando la copelación ha marchado bien, los pallones de plata obtenidos en los dos ensayos deben tener semiesférica y brillante la superficie superior, y de color blanco opaco la inferior, y sólo deben diferir entre sí en algún miligramo.

El método de la copelación, empleadísimo para el análisis de los minerales argentíferos y para la verificación de los productos intermedios en la extracción de la plata, así como para los productos de su elaboración y para las aleaciones de título muy bajo, no es recomendable para el análisis de los objetos corrientes de orificia y joyería, de las monedas, etc., porque da resultados no siempre concordantes y algo inferiores al verdadero valor, ya que este método, aun procediendo con cuidado, nunca da resultados exactísimos. Las causas de error son debidas principalmente a la volatilización de la plata y a la absorción de parte de ella por la copela. Por esto existen tablas de compensación, que indican las correcciones que hay que aplicar a los resultados, y también se puede proceder simultáneamente y en iguales condiciones a un ensayo *testigo*, es decir, a un ensayo con plata pura y cobre puro en proporciones aproximadamente iguales a las de la muestra, y observar cuál es el error cometido, y por lo tanto cuál es la corrección que hay que aplicar al ensayo.

En cuanto a la influencia de los metales extraños en los resultados, téngase presente que *el oro y el platino quedan unidos a la plata y aumentan su peso*. Podrán descubrirse atacando el pallón con ácido nítrico y examinando el polvo que queda sin disolver.

El arsénico, el estaño, el antimonio, el bismuto, el hierro, el níquel y el cobalto en débil proporción no estorban sensiblemente la marcha de la operación.

b) Método de Volhard (1).—El método de Volhard consiste en precipitar la plata en disolución nítrica con una solución valorada de sulfocianuro amónico, en presencia de sulfato férrico como indicador. En cuanto la precipitación de la plata es completa, el sulfocianuro, reaccionando con la sal férrica, da una coloración rojiza persistente que indica el final de la reacción. Del número de centímetros cúbicos de solución valorada de sulfocianuro empleados se deduce el contenido en plata de la muestra pesada.

Reactivos: 1. Una solución de sulfocianuro amónico preparada disolviendo 3,1-3,2 gr de sulfocianuro amónico, exento de cloruros, en un litro de agua destilada.

2. Una solución de alumbre férrico como indicador. Se prepara una solución saturada en frío de alumbre férrico amónico exento de cloruros y se agrega un poco de ácido nítrico para hacer desaparecer el color pardo de la solución. Para todas las determinaciones se emplea en igual cantidad: 2-3 cm^3.

3. Plata purísima (*plata fina, plata virgen*). Puede hallarse en el comercio, en forma de lámina, de las más acreditadas casas. Pero donde se practican muchos ensayos, se prepara en el Laboratorio, par-

(1) Este método es también conocido con el nombre de Charpentier-Volhard.

tiendo en general de los residuos de cloruro de plata procedentes de los testigos de los ensayos de plata por el método de Gay Lussac, o del cloruro de plata precipitado de las soluciones de nitrato de plata que se obtienen en la *separación* de los ensayos del oro. A falta de tales residuos, se disuelve en ácido nítrico la plata del comercio de 999 m/m, se deja en reposo el líquido por algunos días en la obscuridad, se filtra, para eliminar los vestigios de oro que han quedado por disolver, y se precipita la plata en forma de cloruro, agregando un ligero exceso de ácido clorhídrico diluído.

Cualquiera que sea su procedencia, se lava el cloruro hasta desaparición de la acidez, se disuelve en amoníaco, y al cabo de algún día de reposo se filtra, y de la solución límpida se reprecipita el cloruro de plata, agregando, hasta reacción ácida, ácido clorhídrico diluído. Lávase hasta desaparición de la acidez, redisuélvese el cloruro de plata en amoníaco, y después de conveniente reposo, se filtra la solución, se agrega hidrato sódico en la proporción de 750 gr por 1000 gr de cloruro de plata, se hierve, se agregan por pequeñas porciones 150-200 gr de glucosa purísima en polvo, prolongando la ebullición durante media hora aproximadamente. El cloruro de plata se reduce así a plata metálica, esponjosa, que se filtra a la trompa, se lava cuidadosamente, se deseca, y se funde en un crisol de tierra refractaria, con un poco de nitro y bórax.

Déjase enfriar, rómpese el crisol, se extrae el *botón* para lavarlo con ácido sulfúrico diluído, se enjuga, se refunde, con adición de fundentes, en un crisol más pequeño, y se vierte en una lingotera ligeramente calentada y untada de sebo o de vaselina. El lingote obtenido se limpia cuidadosamente y se lava primero con ácido sulfúrico diluído y después con agua, y se seca. Córtase por fin en diversos fragmentos que se laminan para reducirlos a planchas que se puedan cortar fácilmente con las tijeras (1).

Valoración de la solución de sulfocianuro. Pésanse exactamente 0,2 gr de plata fina, introdúcense en un matraz cónico, se agregan 5-10 cm^3 de ácido nítrico de $D = 1,2$, cúbrese con un embudito y se calienta ligeramente hasta disolución completa del metal y desaparición de los humos rojos. Déjase enfriar, quítase el embudo, lavándolo con agua destilada, agréganse otros 50 cm^3 de agua fría, 2-3 cm^3 de alumbre férrico, y poco a poco y agitando se deja caer de una bureta la solución de sulfocianuro. Al principio el precipitado que se forma es lechoso, y la mancha rojiza que cada gota de sulfocianuro produce al caer el líquido, desaparece con rapidez; hacia el fin de la operación el precipitado se sedimenta fácilmente, la mancha rojiza desaparece con más dificultad, hasta que una última gota

(1) Este procedimiento de preparación de la plata fina es el empleado en el Laboratorio de ensayos de la *R. Zecca* de Roma.

determina la aparición de un matiz rojo persistente. En este punto, la precipitación de la plata es completa.

Suele corregirse el título de la solución de sulfocianuro de modo que para precipitar completamente 0,2 gr de plata se necesiten precisamente 50 cm^3 (1).

Práctica del ensayo. Siguiendo las normas precedentemente indicadas, se pesan 0,2 gr exactos del metal en examen, se disuelven en ácido nítrico (2), se diluye con agua, se agrega el indicador (2-3 cm^3) y se deja caer la solución de sulfocianuro hasta completa precipitación. Multiplicando por 2 el número de centímetros cúbicos de solución de sulfocianuro empleados, se obtiene el título (que suele expresarse en milésimas) del metal en examen.

EJEMPLO: Suponiendo que para precipitar completamente 0,2 gr de la muestra se hayan necesitado 41,75 cm^3 de la solución de sulfocianuro valorada del modo antedicho, el título de la aleación será de 835,0 $^m/_m$.

El método de Volhard es rapidísimo, y aplicable a aleaciones de cualquier título, pero no es tan exacto como el método de Gay-Lussac descrito en *c*. No puede usarse en presencia de mercurio y de paladio porque estos metales reaccionan con el sulfocianuro. Además, en presencia de grandes cantidades de cobre (más de 70 por 100), la coloración azul del líquido impide colegir claramente el punto final de la reacción: en este caso hay que añadir al ensayo cierta cantidad de plata pura, para rebajar la proporción de cobre: la plata añadida se tendrá en cuenta en el cálculo. También el níquel y el cobalto en fuerte proporción estorban como el cobre porque también dan soluciones coloradas.

c) MÉTODO DE GAY-LUSSAC. — Fué propuesto por su autor en 1832, en la época en que el Ministerio de Hacienda de Francia nombró una comisión, de la que Gay-Lussac formó parte, para estudiar las causas de error que se hallaban en la determinación de la plata por el método de la copelación (3).

Consiste en agregar, a la solución nítrica del metal, una cantidad de cloruro sódico suficiente para precipitar casi totalmente la plata en ella contenida, y en apreciar luego, agregando nueva porción de cloruro de sodio, la cantidad pequeñísima de plata que ha

---

(1) Si se quiere evitar la corrección de la solución de sulfocianuro, se puede obtener el título x de la muestra examinada, haciendo uso de la siguiente proporción:

$$a : 1\,000 = b : x$$

donde a = cm^3 de solución sulfocianuro empleados para precipitar 0,2 gr de Ag puro; b = cm^3 de solución empleados para precipitar la plata contenida en los 0,2 gr de muestra.

(2) Debe usarse ácido nítrico exento de vapores nitrosos, y eliminar completamente los que se forman durante el ataque del metal, porque los vapores nitrosos, y el mismo ácido nítrico en caliente, descomponen el sulfocianuro.

(3) GAY-LUSSAC: *Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide*, Paris, Imprimerie royale.

quedado en disolución, por el leve enturbiamiento que la nueva adición de reactivo produce. El método es exactísimo, y permite, con alguna práctica, apreciar con seguridad la décima de milésima. Pero como fácilmente se comprende, requiere el conocimiento aproximado de la composición de la muestra que se ensaya, y por esto es necesario, cuando ese título aproximado no se conoce, proceder a un ensayo preliminar de orientación por el método Volhard o por copelación.

Aparatos: 1. Las botellas para el ensayo. Son botellas comunes, de unos 200 cm^3, con tapón esmerilado perfectamente ajustado, y con un número distintivo, tanto sobre la botella como sobre el tapón.

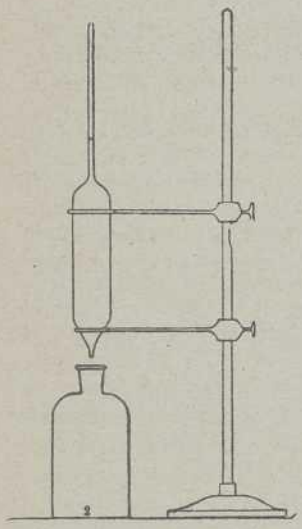


Fig. 24.

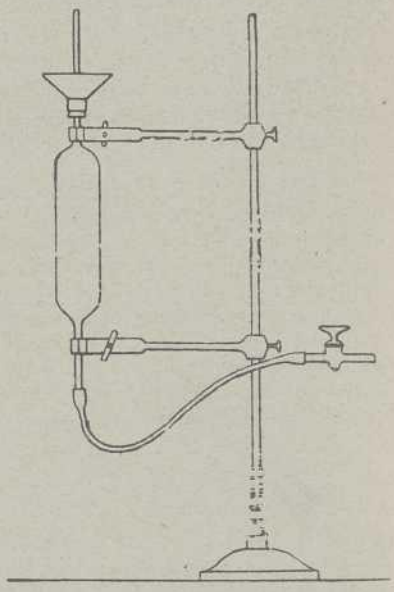


Fig. 25.

2. Una pipeta de 100 cm^3. Las pipetas usadas por los ensayadores son en general sin tubo inferior, y para facilitar la lectura, se suelen disponer en un soporte, como se puede ver en la figura 24.

Mas para lograr mayor exactitud en las medidas, en vez de las pipetas comunes se suele usar la pipeta de Stass (fig. 25), pipeta de 100 cm^3 terminada por uno y otro extremo en punta afilada. En el extremo superior, mediante un tapón de goma, se ha fijado un recipiente de vidrio, destinado a recibir el exceso de líquido que rebosa; el extremo inferior se ha unido a un tubo de goma que mediante una llave comunica con el recipiente que contiene la solución de cloruro sódico, situado a una altura conveniente. Para llenar la pipeta se abre la llave, y se deja fluir lentamente el líquido; cuando éste comienza a rebosar por el extremo superior, se obtura este extremo

con el índice de la mano izquierda, y con la derecha se cierra la llave y separa cuidadosamente el tubo de goma. Tócase entonces el extremo inferior con un recipiente seco, para separar la pequeña cantidad de líquido que había quedado adherida, y luego, colocada la botella de ensayo debajo de la pipeta, de manera que la punta de ésta corresponda al centro del cuello de aquélla, se levanta el dedo que cierra el extremo superior, y se deja caer toda la solución que pasa en chorro continuo, mas no las gotas que caerían después.

Las pipetas deben mantenerse perfectamente desengrasadas, y antes de usarlas, hay que lavarlas por lo menos dos veces en la solución de que han de llenarse.

3. Un agitador. Puede unir uno de los ordinarios agitadores para frascos usados en los laboratorios químicos. En los laboratorios de ensayos se usan aparatos especiales, perfectamente cerrados, para proteger los ensayos contra la acción de la luz, que permiten agitar con movimiento subsultorio 10 frascos a la vez. A menudo, como en la R. Zecca de Roma, estas máquinas agitadoras se mueven eléctricamente. La agitación ha de ser rápida y vigorosa.

4. Un portaensayos. Recipiente en que se pueden colocar en compartimientos especiales, al abrigo de la luz, 10 botellas, para transportarlas con facilidad de una parte a otra del laboratorio.

5. Un baño maría para calentar las botellas de ensayo durante el ataque del metal.

Además en los laboratorios de ensayo se dispone de un banco con arrimadero de ménsula elevado, instalado junto a una ventana, orientada a ser posible hacia el norte con objeto de proteger los ensayos contra la acción directa de la luz. Sobre el banco se realiza la medición de la solución de cloruro sódico, y sobre la ménsula del arrimadero se disponen los ensayos ya clasificados, para agregarles la solución décima de cloruro sódico. Elevando los ensayos por encima del arrimadero, de modo que la parte superior del líquido sea directamente iluminada, se observa con comodidad la nubecilla que la nueva adición de reactivo produce.

Reactivos: 1. Una solución de cloruro sódico tal que 100 cm^3 precipiten casi totalmente 1 gr de plata purísima. Esta solución se suele llamar *líquido normal* o *agua normal*. Prepárase disolviendo 5,4200 gr de cloruro sódico purísimo en un litro de agua destilada, o bien disolviendo 5,570 gr de sal marina, desecada entre papel secante, en 1 litro de agua común (1); en este caso se obtiene una solución turbia, y por lo tanto hay que filtrarla.

2. Una solución de cloruro sódico diez veces más diluída que la precedente (*Solución décima* o *agua décima*). Prepárase disolviendo

(1) En los laboratorios de ensayos se usa de ordinario la sal marina, y se preparan cada vez 10 litros de solución.

0,5420 gr de cloruro sódico purísimo en 1 litro de agua, o bien diluyendo hasta 1 litro 100 cm^3 de la solución normal valorada como sigue. 1 cm^3 de esta solución décima corresponde a 0,001 gr de plata. Consérvase en un frasco provisto de tapón de goma atravesado por una pipeta graduada de 1 a 5 cm^3.

3. Acido nítrico purísimo, exento de cloro, de D = 1,2.

Valoración de la solución normal. Pésase con la mayor exactitud 1 gr de plata (plata fina: V. método precedente) (1); se introduce en una botellita de ensayo, se agregan 8-10 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,2 y se calienta al baño maría hasta desaparición completa de los vapores rojos. Déjase enfriar, lávase con algunas gotas de agua el cuello de la botella, y con una de las pipetas descritas, se dejan caer 100 cm^3 de la solución normal, cuidando de dejar caer en la botella sólo el líquido que fluye en chorro continuo, y no las gotas que siguen. Tápase la botella y sacúdese por unos 10 minutos en el aparato agitador. El precipitado se reúne en grumos y el líquido se vuelve perfectamente límpido. Con una rápida sacudida se hacen caer los grumos que han sido proyectados contra las paredes superiores del recipiente, y colocada la botellita en el banco, se destapa y se agrega, dejándola escurrir lentamente a lo largo de las paredes del recipiente, 1 cm^3 de solución décima. Al cabo de 4-5 minutos, levantando la botellita de manera que la porción superior del líquido quede iluminada, se observa en general una nueva precipitación de la plata, que se manifiesta en forma de una nubecilla en la superficie del líquido.

La solución es exacta cuando esta nubecilla es apenas perceptible y desaparece al agitar ligeramente el líquido; si es demasiado perceptible, hay que corregir la solución normal agregando sal; si no se produce, hay que diluirla. Tomaremos en consideración sólo el primer caso, pues a él, con una dilución conveniente, se puede siempre reducir el segundo. Agregado el centímetro cúbico de solución décima, y habiendo aparecido una nubecilla demasiado intensa, se agita el ensayo en el aparato agitador, por otros 10 minutos, y una vez clarificado el líquido, se agrega otro centímetro cúbico de solución décima. Si el enturbiamiento es todavía demasiado intenso, se clarifica otra vez, y se agrega un tercer centímetro cúbico de solución décima, y así se prosigue hasta que el último centímetro cúbico agregado no provoca precipitación alguna, o determina la formación de una nubecilla apenas perceptible. En el primer caso, en el

(1) Para facilitar la pesada, se ponen en el platillo de la balanza tiras de metal laminado hasta tener un exceso de peso, exceso que se quita, primero con unas tijeras, y en seguida sujetando con unas pinzas una de las tiras (la más gruesa) y limándola con una lima finísima, hasta obtener el perfecto equilibrio de la balanza. El trozo limado debe limpiarse con un pincelito para eliminar las limaduras que pueden haberse mantenido adheridas.

cálculo para la corrección, no debe tenerse en cuenta el último centímetro cúbico agregado, o hay que calcularlo por $^1/_2$ cm³; en el segundo caso hay que tenerlo también en cuenta. Suponiendo p. ej. que para precipitar completamente 1 gr de plata fina, se hayan necesitado además de los 100 cm³ de solución normal, 3 cm³ de solución décima, a cada 100 cm³ de solución normal habrá que agregar una cantidad de cloruro sódico correspondiente a la contenida en 3 cm³ de solución décima, o sea 0,000542 × 3 gr si se ha usado cloruro sódico puro, y 0,000557 × 3 gr si se ha usado sal marina; y por cada litro, diez veces más. Agregada la nueva cantidad de sal, cuando ha quedado enteramente disuelta, hay que hacer un nuevo ensayo de verificación, y si es preciso otra pequeña corrección, hasta que la adición de 1 cm³ de solución décima produzca una *nubecilla apenas perceptible*, que desaparezca al hacer oscilar el líquido. Esta nubecilla se llama *confirmación* y el ensayo *ensayo testigo*.

Corregida así la solución normal, se anota su temperatura. Todas las veces que se usa es conveniente agitarla para homogeneizarla completamente.

Práctica del ensayo. Supóngase que se procede al ensayo de una aleación de cobre y plata, para la cual el ensayo preliminar verificado por el método de Volhard haya señalado un título aproximado de 834 $^m/_m$. Hay que pesar una cantidad de muestra que contenga 1 gr de plata o algunas milésimas de más, cantidad que se calcula con la siguiente proporción:

$$0{,}834 : 1000 = 1 : x \qquad x = 1{,}1990$$

es decir, que 1 gr de plata está contenido en 1,1990 gr de aleación. Se usarán 1,201 gr. Pésanse exactamente dos ensayos de 1,201 gr cada uno, introdúcense en dos botellitas de ensayo, y con las precauciones señaladas para la disolución de la plata fina, se atacan con 8-10 cm³ de ácido nítrico de D = 1,2. Después de enfriar, se dejan caer en cada botellita 100 cm³ de solución normal y se sacude en el aparato agitador.

Cuando el líquido ha quedado enteramente límpido, se colocan las botellitas en el banco, con una brusca sacudida se hacen desprender las partículas adheridas a las paredes del recipiente, y quitado el tapón, se deja lentamente caer en una y otra 1 cm³ de solución décima. Al cabo de algún minuto, observando las botellitas, se percibe una nubecilla (confirmación) más aparente que la dada por la solución normal, en el ensayo practicado sobre 1 gr de plata fina (*ensayo testigo*). Agítase de nuevo y después de clarificar se agrega un segundo centímetro cúbico de solución décima, que provoca la formación de una nubecilla aproximadamente igual a la del testigo, y efectivamente, haciendo oscilar el líquido, la nubecilla desaparece. Por lo tanto, para precipitar la plata contenida en la aleación pesada

(1,201 gr) y obtener una confirmación comparable con la del testigo, se han necesitado 100 cm^3 de solución normal, más 1 cm^3 de solución décima, o sea, en la muestra pesada estaban contenidos 1,001 gr de plata. Ahora, con una sencilla proporción, se calcula la cantidad de plata, expresada en miligramos, contenida en 1 gr de aleación:

$$1201 : 1001 = 1000 : x \qquad x = 833{,}4$$

El título de la aleación ensayada es de 833,4 $^m/_m$.

Para mayor seguridad, se puede agregar la solución décima por porciones de dos décimas de centímetro cúbico cada vez. Sin embargo, un observador práctico, comparando la intensidad de la confirmación del testigo con la dada por la muestra, logra apreciar la décima de milésima hasta a simple vista, y con seguridad. En los manuales especiales (1) se hallan también tablas, preparadas por el mismo Gay-Lussac, que ahorran los cálculos correspondientes a las dos proporciones (2). Si ocurriese que por la adición del centímetro cúbico de solución décima no apareciese la confirmación, convendría repetir el ensayo usando mayor cantidad de muestra.

El método de Gay-Lussac, aun siendo muy expedito, es sin duda el más riguroso de todos. Por estas cualidades está casi universalmente adoptado por los establecimientos monetarios para la comprobación de las ligas usadas en la acuñación de las monedas de plata. Claro está que la exactitud de los resultados depende de la exactitud de las pesadas, y especialmente de la exactitud de la medición de las aguas normales (una gota de solución normal equivale a 0,5 mg de plata). Además hay que atender a las variaciones de temperatura, porque a temperaturas diferentes, la cantidad de cloruro sódico contenida en los 100 cm^3 de agua normal es sensiblemente diferente (1 grado en más o en menos puede ocasionar diferencias de unas 0,2 $^m/_m$ en los resultados). Para eliminar esta causa de error propuso Gay-Lussac pesar la solución normal, mejor que medirla, haciendo el ensayo *al peso* mejor que hacerlo *al volumen*. Pero el procedimiento es entonces mucho menos expedito, de suerte que el mismo autor daba la preferencia a la medida del volumen, y tomando por base datos experimentales, dispuso una tabla que indica la corrección que se debe aplicar en el caso de realizar el ensayo a temperatura distinta de aquélla a que fué valorada la solución normal. En la práctica el medio más sencillo de evitar toda causa de error, consiste en proceder simultáneamente al ensayo sobre la aleación y al ensayo testigo sobre plata fina, y comparar la intensidad de las confirmaciones que aparecen a aquella temperatura.

A propósito de este método debe aún tenerse presente que el cloruro de plata, como reconoce Mulder (3), no es absolutamente insoluble, sino que queda en disolución una porción mínima, que sólo precipita por adición de un exceso de reactivo. De suerte que si se supone haber añadido a una solución de plata en ácido nítrico, la cantidad de cloruro sódico exactamente suficiente para precipitar toda la plata, se podrá observar, en

---

(1) A. Richr: *L'art de l'essayeur*, 1888, París; F. Buttari: ***Manuale del saggiatore***, 1896, Milán.

(2) Gay-Lussac: Obra citada.

(3) ***Die Silberprobiermethode.*** Traducción del holandés del Dr. Chr. Grimm.

dicha solución, la formación de nubecillas, así agregando cloruro sódico, como agregando nitrato de plata. Y esto puede constituir una causa de error, si como propuso originariamente Gay-Lussac, además de la solución décima de cloruro sódico, se usa una solución décima de nitrato de plata, para obtener la confirmación en aquellos casos en que la cantidad de cloruro sódico agregado estaba en exceso con respecto a la plata disuelta. Por esto Stas (1) propuso una modificación del método de Gay-Lussac consistente en substituir las soluciones de cloruro sódico por soluciones correspondientes de ácido bromhídrico, para precipitar la plata en forma de bromuro, perfectamente insoluble. Este método, usado en la casa de la moneda de Bruselas, es no obstante algo más delicado que el de Gay-Lussac, requiere la eliminación perfecta de los vapores nitrosos, exige especiales precauciones para evitar que los ensayos reciban luz, etc.

Por lo demás, siguiendo en la práctica del método de Gay-Lussac las normas expuestas, es decir, suprimiendo el uso de la solución décima de nitrato de plata y operando en las mismas idénticas condiciones, sobre el testigo y sobre la muestra, se evitan todas las causas de error.

En cuanto a la influencia de los metales extraños, hay que tener presente que el mercurio resta exactitud a los resultados, porque también precipita en forma de cloruro mercurioso. En el caso de existir este metal, se calienta la aleación en crisol de grafito hasta fusión, con lo que el mercurio queda eliminado. Si existen estaño, antimonio y bismuto, se obtiene un líquido opalescente en el que es difícil apreciar la formación de la nubecilla. En presencia de antimonio y bismuto se agrega una pequeña cantidad (1-2 gr) de ácido tartárico. En presencia de estaño, así como también de considerables cantidades de plomo, se recomienda que se disuelva el metal en ácido sulfúrico. También el oro, si existe en proporción superior a 60-80 $^{m}/_{m}$, influye en los resultados, porque retiene un poco de plata. El cobre en proporción superior al 50 por 100 da soluciones coloradas, en las cuales es difícil observar la formación de la nubecilla.

2. Determinación del oro.—Atácanse, en un matracito de cuello largo y estrecho, 10 gr de muestra con 80-100 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,2, se decanta la solución, se hierve de nuevo el residuo con ácido nítrico, se decanta, se lava por decantación repetidamente con agua caliente, se recoge el oro que ha quedado por disolver en estado de polvo negro, en un crisol de tierra refractaria no barnizado (V. Oro y sus aleaciones, Separación), se seca, se calcina y se pesa.

3. Reconocimiento del estaño, del antimonio, del cobre, del bismuto y del plomo.—Atácanse 5 gr de la muestra con ácido nítrico de D = 1,2. En presencia de estaño y de antimonio se obtendrá un líquido opalescente, o bien se observará la formación de un ligero precipitado blanco. Sobresaturando la solución, filtrada si fuere preciso, con amoníaco, si hay cobre, aparecerá una coloración azul más o menos intensa, y en presencia de bismuto y de plomo, un precipitado coposo, en el cual se identificarán los dos metales por los métodos usuales.

---

(1) De Koninck: *Traité de chimie analytique*, II, pág. 561.

* * *

La plata nativa y la plata bruta contienen a menudo pequeñas cantidades de oro, plomo, mercurio, cobre, antimonio, arsénico, y a veces también selenio y bismuto. La presencia del bismuto es dañosísima, pues las aleaciones preparadas con plata que contenga aunque sólo sea indicios de bismuto resultan agrias y frágiles. La plata refinada es en general muy pura y las mejores clases contienen 99,9 por 100 de plata.

La plata se usa especialmente aleada con el cobre para objetos de orfebrería y joyería, y como liga monetaria. El título legal para las monedas italianas de 5 liras es de 900 m/m, con una tolerancia en más o en menos de 2 m/m, y para las demás monedas es de 835 m/m con una tolerancia en más o en menos de 3 m/m (1). La aleación usada para vajilla es de ordinario de 900 m/m, la de objetos de orfebrería es de 800 m/m, y a veces aun inferior, hasta 500 m/m.

ORO Y SUS ALEACIONES

Los productos comerciales más importantes son: el oro en barras, en planchas, en granos, en polvo, etc., y sus aleaciones con el cobre y con la plata y el cobre.

ORO

La determinación esencial que debe practicarse sobre el metal es la del oro, por estar su valor determinado por el contenido en oro puro (*título* o ley), que se expresa en milésimas (m/m) sobre 1000 partes de metal. Para tal determinación se siguen los mismos procedimientos que se describen para las aleaciones de oro y cobre.

ALEACIONES DE ORO Y COBRE

Para las aleaciones de oro y cobre la determinación principal es la del oro.

1. **Determinación del oro.**—Mediante la copelación, en presencia del plomo, se logra separar el oro del cobre y de los demás meta-

(1) [La misma *ley* tienen las monedas españolas (900 m/m las de 5 ptas; 835 las de 2, 1 y 0,50 ptas), siendo el *permiso* (tolerancia) *en feble o fuerte*, de 2 m/m en las de 5 ptas y de 3 m/m en las restantes.]

les comunes con que puede hallarse aleado, pero no de la plata que como el oro es inoxidable a las más elevadas temperaturas. Para eliminar la plata, que en mayor o menor cantidad acompaña siempre al oro, es necesario recurrir a un tratamiento con ácidos. Pero la experiencia ha demostrado que para conseguir la completa eliminación de la plata es necesario que se encuentre en fuerte exceso con respecto al oro, y precisamente en la proporción aproximada de tres partes por cada parte de oro. Por lo tanto es necesario, *antes de la copelación*, agregar plata de manera que se verifique la señalada proporción. El ensayo del oro comprende, en suma, dos operaciones bien distintas:

1.ª La copelación en presencia de plomo y plata, para eliminar los metales comunes y para formar la aleación de oro y plata en la proporción señalada, operación llamada *incuartación* porque en la aleación resultante el oro entra aproximadamente por la cuarta parte.

2.ª Tratamiento con ácidos de la aleación de oro y plata obtenida, para eliminar la plata, operación llamada *partición* o separación.

Para calcular la cantidad de plata y de plomo que debe usarse para la copelación, es necesario conocer aproximadamente el contenido en oro de la muestra en examen; por lo tanto es necesario efectuar un ensayo preliminar, que en general se hace al toque.

Ensayo preliminar al toque. El ensayo al toque consiste en trazar con la muestra sobre la piedra de toque una raya al lado de otras rayas trazadas con aleaciones de oro y cobre de título conocido, llamadas toques, y en comparar su color antes y después de tratarlas con ácidos.

Para el ensayo al toque se necesitan:

1.° *La piedra de toque*. Una buena piedra ha de ser inatacable por los ácidos, de un hermoso color negro uniforme, dura, de grano muy fino y superficie opaca.

2.° *Los toques*. Están constituídos por pequeños discos o por laminillas de gran espesor de aleación de oro y plata de títulos diversos y conocidos, fijados a un soporte metálico sobre el cual está grabado el correspondiente título.

3.° *Los ácidos para el ataque*. Tienen composición diferente según el título de la aleación que se ensaya. En general se usa el ácido llamado de 500 para títulos entre 350 y 500 $^{m}/_{m}$, el ácido de 750 para los títulos entre 500 y 750, y el ácido de 900 para los títulos superiores a 750 $^{m}/_{m}$; y estos ácidos tienen la siguiente composición:

Ácido de 500		Ácido de 750		Ácido de 900	
Ác. nítrico D = 1,384	40 cm³	Ác. nítrico. D = 1,346	98 p.	Ác. nítrico D = 1,384	40 cm³
Ác. clorhídr. D = 1,19	0,5 »	Ác. clorhídr. D = 1,171	2 »	Ác. clorhídr. D = 1,19	5 »
Agua destilada. . .	20 »	Agua destilada . . .	25 »	Agua destilada . .	15 »

Para *practicar el ensayo* se traza en la piedra, con la muestra en examen, una raya bien marcada de 3-4 mm de anchura por 15-20 mm de longitud, y a su lado y bien próximas se trazan del mismo modo dos rayas con dos toques uno de título inferior y otro de título superior al que los caracteres externos hacen presumir para la aleación que se ensaya. Las rayas así obtenidas se observan y comparan con buena luz. Luego, con una varilla de vidrio, se pasa por encima de ellas un poco del ácido correspondiente al título de los toques. Al cabo de algunos segundos se comparan los colores tomados por las rayas; después se seca el ácido con papel secante, se repite el tratamiento con ácido, vuelve a secarse, y se comparan los residuos de oro que han quedado sobre la piedra. Por la comparación de los colores de las rayas antes del tratamiento con ácidos, y por la intensidad de la raya que ha quedado después del ataque, se aprecia el título aproximado de la aleación. Si la raya correspondiente a la muestra en examen no es comparable a la de los toques, hay que repetir el ensayo con toques de más elevado o más bajo título.

Ensayo definitivo.—*Aparatos y reactivos*: 1.° Un horno de mufla, las copelas y una pinza termoeléctrica, como se han descrito para la copelación de la plata (V. Plata).

2.° Plata de 999 $^{m}/_{m}$ absolutamente exenta de oro, y plomo que no es necesario que esté privado de plata.

3.° Matracitos de vidrio muy resistente, en forma de pera, y con cuello robusto y muy largo (matracitos de ensayador), y un crisol de tierra refractaria muy fina, o de porcelana no barnizada, o de grafito.

Cálculo de la plata y del plomo que deben usarse para la copelación. El ensayo del oro se verifica por partida doble sobre dos medios gramos del metal, y la cantidad de plata que hay que agregar para la incuartación es aproximadamente de tres veces el peso del oro (precisamente, dos veces y media). Partiendo del título aproximado hallado en el ensayo al toque, es por lo tanto fácil calcular la cantidad de plata que hay que usar.

Ejemplo: Suponiendo que del ensayo al toque haya resultado un título aproximado de 900 $^{m}/_{m}$, la cantidad de plata que habrá que tomar para cada ensayo será $\frac{0{,}900 \times 2{,}5}{2} = 1{,}125$ gr. Se pesarán pues, en una balanza al centigramo, dos porciones de plata de 1,125 gr cada una. La plata que se va a usar estará reducida a plancha no demasiado delgada, de modo que cada porción esté constituída por dos cuadritos de 0,5 cm de lado.

También la cantidad de plomo que hay que usar está en relación con el título de la aleación, y viene dada por la siguiente tabla:

Título de la muestra	Plomo necesario para 0,5 gr de muestra
m/m	gr
1000	0,5
900	5,0
800	8,0
700	11,0
600	12,0
500	13,0
de 400 a 100	17,0

Práctica del ensayo. Tomada la muestra de oro con arreglo a las normas señaladas para la plata (V. Plata), se reduce a plancha no demasiado delgada, y se pesan con la mayor exactitud dos ensayos de $^1/_2$ gr cada uno. Cada ensayo debe estar constituído a ser posible por un solo cuadrito de 0,5 cm de lado. Dispónese la laminilla de oro entre las dos laminillas de plata, envuélvense en un cuadradito de vitela o bien de delgada lámina de plomo, cuyo peso se tendrá en cuenta en el cálculo de la cantidad total de plomo que debe usarse, y se ponen los paquetes en el portaensayos, al lado de las correspondientes cantidades de plomo.

Entretanto se enciende el horno, y se introducen en él las copelas que se habrán desempolvado soplándolas. En el ensayo del oro no hay que temer sensibles pérdidas por volatilización, y en consecuencia se puede operar a temperatura algo más elevada que para el ensayo con la plata. Según T. K. Rose (1) la temperatura media más favorable está alrededor de 1070°; cada 5° en más ocasionaría una pérdida de oro de 0,01 $^m/_m$. Alcanzada dicha temperatura, se introduce en cada copela el plomo pesado; este metal funde rápidamente y se cubre de una capa de óxido, mas al cabo de un instante se descubre, quedando resplandeciente. Entonces con mucha cautela, para evitar proyecciones, se introduce el paquetito que contiene el oro y la plata. La copelación se verifica con los mismos fenómenos que ocurren en la copelación de la plata. Al cabo de algún tiempo, sobre la masa fundida aparecen los ojos, después los cambiantes y por fin la fulguración. Acércanse entonces las copelas hacia la boca de la mufla, déjanse enfriar un poco, y luego se retiran y con un instrumento adecuado, se desprenden los botones. Si la copelación ha marchado bien, los botones o pallones deben ser hemiesféricos, de color blanco brillante en la parte superior, blanco opaco en la inferior. Sujetándolos con una fuerte pinza, aplástanse con un martillazo en los bordes, y con una grata se les quita el polvo de la copela

(1) *Journ. Chem. Soc.*, LXIII, 1893, pág. 707.

adherido a la cara plana. Golpéanse luego, sobre un yunque bien limpio, con un martillo liso, alternativamente por los lados y por la cara plana, para darles la forma algo alargada, y se recuecen al calor rojo, dejándolos por algún tiempo sobre una copela en la parte anterior de la mufla. Déjanse enfriar, y se laminan para obtener una plancha de unos $^{5}/_{10}$ mm de espesor y de la forma representada en la figura 26. Estas planchas suavemente dobladas, se recuecen de nuevo, dejándolas por 4 5 minutos sobre una copela, al calor rojo. Déjanse enfriar, y se arrollan en espiral alrededor de una varilla de vidrio, con objeto de obtener casi un tubo de 0,5 cm de diámetro (*suplicación*), procurando que los bordes de la lámina no se toquen (fig. 27), y se procede a la separación.

Separación. Tómanse en dos matracitos de ensayador 25-30 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,2, absolutamente exento de cloro, vapores nitrosos y ácido selénico, se calienta hasta casi ebullición, y se intro-

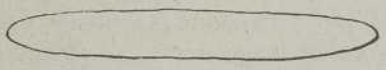


Fig. 26.

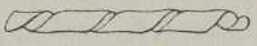


Fig. 27.

ducen las suplicaciones, prosiguiendo el caldeo para mantener el ácido en suave ebullición por diez minutos aun después de cesado el desprendimiento de vapores nitrosos (1). Después de un breve reposo se decanta el líquido, con mucho cuidado para no arrastrar la suplicación, haciendo escurrir en lo posible todo el ácido, se agregan 20 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,3 (I repetición), se calienta a la ebullición y se mantiene hirviendo por diez minutos. Con el ácido más concentrado la ebullición sería menos regular, y podrían ocurrir sacudidas peligrosas; para evitar este inconveniente algunos autores aconsejan que se agregue un trocito de carbón de madera o bien un grano de pimienta completamente carbonizado. Transcurridos los 10 minutos, se decanta de nuevo este segundo ácido, se introducen en los matraces otros 20 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,3 (II repetición) y se hierve por otros 10 minutos para expulsar los últimos vestigios de plata. Decantado este último ácido, haciendo que arras-

(1) En los laboratorios de ensayos, para verificar la separación, se usa generalmente una instalación especial para eliminar los vapores nitrosos y los vapores ácidos que se desprenden durante el tratamiento de la suplicación con ácido nítrico. Está formada por una o dos series de 8-10 mecheritos Bunsen, en los cuales se disponen otros tantos matracitos, cuyos cuellos inclinados penetran en una abertura rectangular de una pared, en comunicación con una chimenea de fuerte tiro. Entre una y otra serie se encuentran los frascos con el ácido nítrico y el agua destilada, e inferiormente otros tres frascos destinados a recibir separadamente: el primero los ácidos usados para el ataque y para la primera repetición, ricos en nitrato de plata; el segundo los ácidos de la segunda repetición, y el tercero las aguas de loción.

tre también el trocito de carbón, se lavan las suplicaciones por dos veces con agua destilada hirviente, empleando cada vez 30-40 cm^3, y por fin se llenan los matracitos completamente con agua destilada fría. Cúbrese la boca de cada uno de ellos con un crisolito de tierra refractaria o de porcelana sin barnizar, boca abajo, y teniéndolo bien fijo, se invierte el matraz. Una pequeña cantidad de agua pasa al crisol, formando cierre hidráulico, y entonces la suplicación, delgadísima, desciende lentamente hasta quedar en el fondo del crisol. Al cabo de algún tiempo, cuando han bajado hasta los más pequeños fragmentos que pueden haberse separado de la suplicación, se levanta poco a poco el matraz hasta los bordes del crisol, se corre un poco lateralmente, y con un movimiento rápido se pone boca arriba. Decántase en seguida el agua del crisolito, se deseca en la plataforma del horno, y cuando toda el agua está evaporada, se calienta en la mufla al calor rojo por 2-3 minutos. Bajo la influencia del calor, la suplicación se contrae, se reduce aproximadamente a un tercio de su volumen primitivo, y adquiere aspecto metálico, con un hermoso color amarillo dorado. Déjase enfriar y las dos suplicaciones se pesan a la vez. Su peso total da directamente el título de la muestra. Si la operación ha marchado bien, las dos suplicaciones, pesadas separadamente, deben diferir cuando más en $^1/_2$ mg.

En el ensayo del oro por copelación ocurren pequeñísimas pérdidas (según Rose 0,5-1 $^m/_m$) debidas, en parte a la volatilización del oro, y en parte a imbibición de la copela. Pero la leve pérdida está compensada por las pequeñísimas cantidades de plata (0,75-1 $^m/_m$) que a pesar de los tratamientos con ácido nítrico, quedan siempre unidas al oro. De suerte que, según Rose, si la operación se lleva a cabo bien, los errores no pasan de $\pm$ 0,2 $^m/_m$. Las pérdidas por volatilización aumentan con la cantidad de plomo usada, y por consiguiente, crecen al disminuir el título en oro de la aleación. Por esto Riche aconseja para las aleaciones de oro y cobre de título inferior a 800 m/m, que se omita el tercer tratamiento con ácido nítrico (la II repetición). En algunos laboratorios, para evaluar los pequeños errores que se pueden cometer, se suele hacer, como se ha visto para la plata, un ensayo testigo con oro puro (1) y cobre puro, en proporciones aproximadamente iguales a las de la muestra, sometiéndolo a la copelación con las mismas cantidades de plata y oro, a la misma temperatura, y verificando la separación en las mismas condiciones precisas. Para el ensayo del oro fino del comercio recomienda Riche que se agreguen 20 $^m/_m$ de cobre, para evitar que el pallón resulte frágil.

En cuanto a la presencia de los metales extraños, se observa que pequeñas cantidades de platino vuelven al pallón rugoso y cristalino; pero si la cantidad de platino existente es inferior a 2 por 100, los resultados no son alterados, porque el platino, en presencia de plata y oro, se disuelve en el ácido nítrico. Si el platino se halla en cantidad superior, y hasta 10-15 por 100, se copela a temperatura más elevada, en presencia de una

(1) Para la preparación del oro puro se pueden seguir las prescripciones de Roberts-Austen: *Cuarta relación de la Casa de la Moneda de Londres*, 1873-46; o de Riche: *Obra citada*.

cantidad de plomo dos veces superior a la indicada por la tabla. Verificada la separación, se pesan las suplicaciones, se incuartan de nuevo con plata y 20 m/m de cobre; se someten de nuevo a separación con ácido de D = 1,3 y se repite la operación hasta lograr en las suplicaciones constancia de peso.

El paladio no perjudica, porque se disuelve completamente en el ácido nítrico.

El iridio provoca la formación de manchas negras sobre el botón, manchas que persisten sobre la suplicación, aun después de la separación. Disolviendo el oro en agua regia queda sin disolver el iridio que puede ser recogido y pesado.

ALEACIONES DE ORO, PLATA Y COBRE

En el ensayo de estas aleaciones hay que distinguir tres casos:

1.° Aleaciones ricas, en las cuales el oro se halla con respecto a la plata en proporción superior a 1 : 3.

2.° Aleaciones medias, en las cuales el oro se halla respecto a la plata aproximadamente como 1 : 3.

3.° Aleaciones pobres, en las cuales el oro se halla respecto a la plata en proporciones inferiores a 1 : 3.

El ensayo de estas aleaciones comprende dos operaciones:

1.ª La copelación, que da el peso total del oro y la plata.

2.ª La separación, que da el contenido en oro, y por diferencia la plata.

ENSAYO PRELIMINAR.—En presencia de plata, el ensayo al toque no da siempre resultados atendibles (la presencia de la plata se revela fácilmente por la formación de un débil precipitado blanco sobre la huella marcada en la piedra, cuando se pasa el ácido); por lo tanto es recomendable en este caso proceder a un ensayo preliminar por copelación.

Copélanse 0,250 gr de muestra en presencia de 4-8 gr de plomo, según la riqueza en cobre presumida, y se pesa el pallón obtenido, constituído por oro y plata. La diferencia entre el peso de la muestra y el del botón obtenido indica aproximadamente el contenido en cobre. Lamínase el pallón, sométese la plancha al tratamiento con ácido nítrico y se pesa el oro que queda sin atacar. La diferencia entre el peso del pallón y el del oro da el contenido en plata.

I. ALEACIONES RICAS.—a) *Determinación del oro.* Determínase sobre dos medios gramos de muestra, siguiendo en un todo las normas señaladas para la determinación del oro en las aleaciones de oro y cobre. En el cálculo de la plata que debe usarse para la incuartación, hay que restar, de la cantidad calculada a base del título aproximado del oro (pág. 390), la cantidad de plata que ya existe en la muestra, y se ha evaluado en el ensayo preliminar. El plomo se

calcula a base del título de conjunto, y de la razón existente entre oro y plata (V. más adelante, en *Aleaciones medias*).

b) *Determinación de la plata.* Copélase $^1/_2$ gr de aleación con la cantidad de plomo usada para la determinación del oro. El peso del pallón obtenido corresponde a la cantidad total del oro y de la plata contenidos en la muestra. Restando de él el peso del oro hallado precedentemente, resulta el contenido en plata.

Si la aleación está formada sólo de oro y plata, hay que agregar al ensayo 20 $^m/_m$ de cobre. Si el título del oro es inferior a 800 $^m/_m$ se omitirá la segunda repetición con ácido nítrico.

II. ALEACIONES MEDIAS. — *Determinación del oro y de la plata.* Sométense a copelación, según las normas indicadas para las aleaciones de oro y cobre, y a temperatura algo elevada, dos medios gramos de muestra. Suprímese la adición de plata.

La cantidad de plomo que hay que usar se calcula a base del título de conjunto del oro y de la plata, pero tomando sólo $^1/_4$ de la cantidad indicada en la tabla para la copelación del oro, y $^3/_4$ de la indicada en la tabla para la copelación de la plata.

Ejemplo: Supóngase que por el ensayo preliminar se haya hallado: Au 220 $^m/_m$, Ag 680 $^m/_m$. El título de conjunto es 900 $^m/_m$. A base de este título, la tabla para la copelación del oro daría 5 gr de plomo: se tomará la cuarta parte, o sea 1,25 gr; la tabla para la copelación de la plata señalaría 3,5 gr de plomo: se tomarán sólo $^3/_4$, o sea 2,60 gr, ya que el oro y la plata existen aproximadamente en la proporción de 1 : 3. La cantidad total de plomo que hay que usar es, por lo tanto, de 1,25 gr + 2,60 gr = 3,85 gr.

Los pallones obtenidos se pesan juntos y se someten a la partición. El título del oro viene dado por el peso total de las suplicaciones obtenidas, y el de la plata por la diferencia entre este peso y el de los pallones.

III. ALEACIONES POBRES. —Sométense a copelación dos medios gramos de muestra, con las normas indicadas para la copelación de la plata, y con las cantidades de plomo allí señaladas. La temperatura se mantiene algo más elevada, especialmente si el título del oro excede de 50 $^m/_m$. Para separar la plata, se someten los pallones a la partición, teniendo presente: que si el título del oro no excede de 5 $^m/_m$, se deben someter ambos pallones a la separación en el mismo matracito; que si pasa de 20 $^m/_m$ los pallones han de ser laminados y recocidos al rojo obscuro; que antes de decantar el ácido de los matraces, conviene imprimir un movimiento de rotación al líquido, para que el polvo de oro se reúna en el fondo; que se debe omitir la segunda repetición; y por fin que hay que poner mucho cuidado en dejar caer el polvo de oro en el crisol, para evitar pérdidas. Restando del peso total de los botones el del oro hallado, resulta el contenido en plata.

Si el título del oro no pasa de 60-80 $^{m}/_{m}$ la determinación de la plata se puede llevar a cabo también, y con mayor exactitud, por el método de Gay-Lussac (V. Plata y sus aleaciones).

* * *

El *oro bruto* contiene considerables cantidades de impurezas, y especialmente plata, cobre, plomo, bismuto, estaño, antimonio, arsénico, etc. El oro obtenido por amalgamación, p. ej., tiene un título que oscila entre 965 y 970 $^{m}/_{m}$, el obtenido por el procedimiento Siemens, un título de 890-900 $^{m}/_{m}$, y no contiene, fuera de la plata, más que vestigios de cobre y de plomo; el oro precipitado con el zinc es de 600-700 $^{m}/_{m}$ y contiene considerables cantidades de zinc, plomo, hierro y cobre.

El *oro refinado* alcanza el título de 993-999 $^{m}/_{m}$, pero contiene siempre pequeñas cantidades de plata.

El oro se usa especialmente en aleación con el cobre para fabricar objetos de orfebrería y joyería, para monedas, medallas, etc. El *título legal* de las *monedas de oro italianas* es de 900 $^{m}/_{m}$, con una tolerancia en más o en menos de 1 $^{m}/_{m}$ (1); el de la esterlina es de 916,66 $^{m}/_{m}$. Para los objetos de orfebrería y joyería, el título puede variar entre 920 y 500 $^{m}/_{m}$.

Úsanse también mucho las aleaciones de oro y plata, y de oro, plata y cobre, especialmente para obtener matices especiales en los objetos de joyería (oro verde: Au 750, Ag 250; oro rosa: Au 750, Ag 200, Cu 50; oro inglés blanco: Au 750, Ag 170, Cu 80, etc.).

REVESTIMIENTOS METALICOS

Muchos objetos metálicos se revisten, a fin de protegerlos, para volverlos más resistentes a la acción de los agentes exteriores, o para embellecerlos, de capas más o menos delgadas de otros metales o de óxidos. Estos revestimientos, que toman nombre del metal u óxido de que están compuestos, son fáciles de caracterizar por los ensayos que se exponen a continuación.

DORADO

1. Ensayo técnico.—Frótase repetidamente la superficie del objeto en examen con papel de vidrio finísimo (n. 000) con objeto de concentrar el presumido dorado sobre un punto del papel frotante. En correspondencia con este punto se deja caer una gota de ácido nítrico y una o dos gotas de ácido clorhídrico concentrados, y se calienta suavemente el papel sobre una pequeñísima llama, hasta que la parte metálica se haya disuelto. Hácese luego caer la solución,

(1) [Los mismos son *la ley* y *el permiso* de las monedas de oro españolas.]

mediante un fino chorro de agua, en un tubo de ensayo, lavando con 1 ó 2 cm^3 de agua. Fíltrase, si la solución está turbia, y al líquido filtrado se agrega un volumen igual de solución reciente de anhídrido sulfuroso, o bien algunas gotas de solución reciente de cloruro estannoso, y se calienta. En presencia de oro, se observa una coloración purpúrea debida a la formación de púrpura de Cassius.

2. Ensayo para pequeños objetos.—Atácase la muestra, o parte de ella, o numerosas piezas, según las circunstancias, con ácido nítrico diluído en un volumen igual de agua, calentando al baño maría. Terminado el ataque del metal común, se filtra a través de un pequeño filtro y se lava cuidadosamente con agua caliente. Incinérase luego el filtro en una capsulita o en un crisol de porcelana, se agregan a las cenizas dos gotas de ácido clorhídrico y una gota de ácido nítrico concentrados, y se evapora al baño maría hasta completa eliminación del exceso de ácidos. Déjase enfriar, trátase el residuo con unos 2 cm^3 de agua destilada, fíltrase, y en el filtrado se descubre el oro agregando un volumen igual de anhídrido sulfuroso, o de una solución saturada de ácido oxálico, o algunas gotas de cloruro estannoso, y calentando a la ebullición. En presencia de oro se observará la característica coloración rojo-violácea de la púrpura de Cassius.

3. Ensayo para objetos de grandes dimensiones.—Ráscase la superficie del objeto, previa eliminación de la substancia orgánica que a veces lo reviste, con un cortaplumas o con un rascador, y sobre la rascadura se procede como se ha indicado para el ensayo precedente.

PLATEADO

1. Ensayo técnico.—Tócase el objeto en examen, convenientemente desengrasado (1), con una gota de ácido nítrico concentrado, y se absorbe el ácido con una tirilla de papel secante. Sobre el punto mojado del papel secante se vierte una gota de solución de formaldehido (formalina del comercio), y una gota de solución de hidrato sódico al 20 por 100. En presencia de plata, en seguida, o al cabo de algún tiempo, y especialmente si se expone el papel a la luz, se formará una mancha negruzca debida a la plata reducida.

2. Ensayo para pequeños objetos.—Trátase, en un recipiente seco, el objeto, o parte del mismo, o numerosas piezas, convenientemente desengrasadas, con 8-10 gotas de una mezcla de 9 volúmenes de ácido sulfúrico y 1 volumen de ácido nítrico concentrados, mezcla que disuelve fácilmente la plata superficial, atacando poco o nada los metales subyacentes. Verificado el ataque, se decanta el

(1) A veces los objetos están revestidos de un barniz a base de nitro o acetilcelulosa, que sólo se puede eliminar mecánicamente.

ácido en un tubo de ensayo, se agregan 2-3 cm^3 de agua, se filtra si conviene, se divide el líquido en dos porciones iguales, y a una de ellas se agregan una o dos gotas de ácido clorhídrico diluído, dejándolo escurrir por las paredes del tubo de ensayo, de manera que se estratifique sobre la solución sulfúrica. En esta porción, en presencia de plata, se observará un emblanquecimiento más o menos aparente en la superficie del líquido, que se descubrirá mejor por confrontación con la porción a que no se había agregado ácido clorhídrico.

3. Ensayo para objetos de grandes dimensiones.—En general en este caso se puede aplicar el ensayo técnico. Pero si la superficie o la forma del objeto lo hacen de difícil aplicación, se puede atacar la parte superficial, o bien algunas raspaduras, con ácido nítrico diluído en un volumen igual de agua, cuidando de interrumpir el ataque en cuanto el color argentino superficial haya desaparecido. Decántase la solución nítrica en una capsulita, agrégase una gota de ácido clorhídrico diluído, y se evapora al baño maría hasta sequedad. Trátase luego con agua caliente acidulada con ácido nítrico, y se filtra por un pequeño filtro bien compacto, lavando varias veces con agua caliente. Hácese luego pasar repetidamente por el filtro una pequeña cantidad de amoníaco diluído y caliente, se divide la solución amoniacal en dos porciones iguales, y se acidifica ligeramente una de ellas con ácido nítrico. En presencia de plata, se observará un ligero precipitado o una opalescencia más o menos perceptible, que se apreciará mejor por confrontación con la porción que se ha mantenido amoniacal.

NIQUELADO

1. Ensayo técnico.—Trátase la superficie del objeto en examen con una gota de ácido clorhídrico concentrado, pónese luego en la proximidad de la gota de ácido clorhídrico un cristalito de clorhidrato de metilamina, y se calienta. En presencia de níquel, en el punto atacado por el ácido aparecerá una mancha azul, que desaparecerá por enfriamiento.

2. Ensayo con la dimetilglioxima (sensibilísimo). — Tócase el objeto en examen, previamente desengrasado, con una o dos gotas de ácido nítrico diluído en un volumen igual de agua y mediante un frasco lavador se hacen caer las gotas de ácido que llevan disuelto el níquel cuya presencia se sospecha, en un tubo de ensayo. Alcalinízase ligeramente con amoníaco, caliéntase a la ebullición, fíltrase, si es necesario, y al filtrado se agregan dos o tres gotas de solución alcohólica de dimetilglioxima al 1 por 100. En presencia de níquel se forma un precipitado rojo, o una coloración rosada si el níquel existe sólo en mínimos vestigios.

Cuando se pretende reconocer el niquelado sobre objetos de cobre o de latón, si el ácido nítrico ha atacado un poco del cobre subyacente, al agregar amoníaco y dimetilglioxima aparecerá una coloración parda, que impedirá percibir la reacción del níquel, especialmente si éste se halla en pequeña cantidad.

En tal caso, después de haber agregado la glioxima y de haber calentado un poco, se filtra, y sobre el filtro, en presencia del níquel, quedará un ligero precipitado rojo. O mejor aún, se acidifica ligeramente con ácido clorhídrico la solución amoniacal, antes de agregar la dimetilglioxima, se somete a la acción del hidrógeno sulfurado para precipitar el cobre, se filtra, se elimina el exceso de hidrógeno sulfurado, se alcaliniza ligeramente con amoníaco, se filtra si es necesario y se agrega el reactivo.

ESTAÑADO

Atácase la superficie del objeto en examen, o bien las raspaduras, con ácido clorhídrico diluído en un volumen igual de agua, calentando ligeramente. Fíltrase, y al líquido filtrado se agrega una gota de cloruro mercúrico. En presencia de estaño se observará un precipitado blanco o gris de calomelanos o de mercurio metálico.

ZINCADO

Atácase la superficie del objeto en examen con ácido sulfúrico diluído, calentando ligeramente. Pásase la solución a un matracito y se somete a la acción del hidrógeno sulfurado. Fíltrase, elimínase el exceso de hidrógeno sulfurado, agrégase un poco de cloruro amónico, alcalinízase ligeramente con amoníaco, hiérvese, y fíltrase de nuevo. Al líquido filtrado, acidificado con ácido acético, se agrega ferrocianuro potásico. En presencia del zinc se observa en seguida o al cabo de algún tiempo la producción de un precipitado gelatinoso, de color blanco sucio.

PLUMBADO

Ráspase la superficie del objeto, pónense las raspaduras en una cápsula, trátanse con ácido nítrico, evapórase a sequedad y se trata con algunas gotas de agua. En presencia de plomo, tratando la solución acuosa con cromato potásico o con yoduro potásico, se obtendrán las reacciones características del plomo.

ALUMINADO

Atácase la parte superficial del objeto, o bien las raspaduras de la parte superficial, con solución de hidrato sódico al 10 por 100, calentando. Dilúyese un poco, fíltrase, acidifícase con ácido clorhídrico, y se agrega amoníaco hasta reacción alcalina. En presencia de aluminio aparece un precipitado blanco, gelatinoso.

ENCOBRADO
(en los objetos de hierro)

Trátase el objeto, o una porción de él, en frío, con ácido nítrico concentrado. El ácido concentrado disuelve sólo el cobre superficial, quedando sin atacar o casi sin atacar el hierro subyacente. Decantase, dilúyese, y se reconoce el cobre con amoníaco.

ENLATONADO

Atácase la porción superficial del objeto con ácido nítrico diluído en un volumen igual de agua. Fíltrase, y se alcaliniza la solución con amoníaco. Se observará la coloración azul característica del cobre en solución amoniacal. Acidifícase con clorhídrico y se somete a la acción del hidrógeno sulfurado. Terminada la precipitación del cobre se filtra, se elimina por ebullición el exceso de sulfhídrico, se alcaliniza ligeramente con amoníaco, se calienta y se filtra. En el líquido filtrado, acidificado con ácido acético, se reconoce el zinc con ferrocianuro potásico.

OXIDADO

Ya se sabe que muchos objetos, para protegerlos mejor contra los agentes atmosféricos o para embellecerlos, se cubren por vía química o por vía mecánica, de una ligera capa de óxido, que les comunica su color pardo o pardo azulado.

También se pueden obtener coloraciones semejantes espontáneamente durante los procesos de elaboración de los mismos objetos, debidas a colores de recocido, y por esto no es fácil establecer si se trata de una oxidación provocada adrede, o de una oxidación producida espontáneamente. Un buen carácter distintivo entre las dos formas de oxidado puede ser la regularidad y uniformidad de la capa de

óxido que reviste los objetos oxidados artificialmente, contrastando con la irregularidad de la capa de óxido formada espontáneamente y fundándose en este criterio se pueden realizar los siguientes ensayos:

1. Para objetos de cobre o de latón.—La superficie del objeto, bien desengrasada con benzol, se trata con una gota de cloruro mercúrico al 5 por 100. Si el estrato de óxido es muy regular y compacto, el reactivo no llegará a ponerse en contacto con el metal, y no se observará reacción alguna. En cambio, si el oxidado es irregular, la solución de cloruro mercúrico, llegando a ponerse en contacto con el metal subyacente al óxido, experimentará la reducción metálica y se observará en la proximidad del punto tocado una mancha negra.

2. Para objetos de hierro.—Desengrásase convenientemente con benzol el objeto en examen, y se toca la superficie oxidada con una gota de solución de sulfato de cobre al 5-6 por 100. Si el oxidado es irregular, y por lo tanto no obtenido artificialmente, en seguida o al cabo de cierto tiempo se observa en el punto mojado por la gota una mancha de cobre metálico. Si el objeto, en cambio, está regular y uniformemente oxidado, no se observará reducción metálica, o bien se observará sólo al cabo de mucho tiempo.

Sin embargo, debe advertirse a propósito de este ensayo, que hoy se encuentran en el comercio planchas (planchas azul-lisas) cubiertas de un regular estrato de óxido ferroso-férrico de color azulado, el cual, aunque obtenido durante el proceso de la laminación, es muy regular y uniforme, hasta el punto de que ensayadas estas planchas con la gota de solución de sulfato de cobre, no dan origen a la reducción de cobre metálico.

Pero estas láminas se distinguen muy bien de las realmente oxidadas por medio de reactivos u otros procedimientos análogos, con un ensayo técnico y con el examen microscópico.

1. *Ensayo técnico.* Doblando en ángulo recto una punta de la lámina, se observa que en las láminas azul-lisas el estrato de óxido en correspondencia con la doblez salta en forma de escamitas, dejando al descubierto el metal, y en cambio, en las láminas oxidadas con reactivos, en correspondencia con la doblez el estrato de óxido se mantiene poco alterado.

2. *Observación microscópica* (1). Observando al microscopio las planchas azul-lisas, convenientemente desengrasadas con benzol, por medio del aparato de reflexión, y con un aumento de 100-120 diámetros, se observan numerosas hendeduras, más o menos aparentes, todas orientadas en el mismo sentido. Son minúsculas grietas producidas en el óxido mismo durante el laminado, y están precisamente orientadas paralelamente al eje del cilindro laminador.

En las figuras 28, 29 y 30 (Lámina adjunta), están reproducidas

(1) Estudio realizado en el *Laboratorio Centrale delle Gabelle.*

las microfotografías de tres tipos de esas láminas azul-lisas (Bélgica, Alemania, Inglaterra); en la figura 31 está reproducida la microfotografía de una lámina (Bélgica) en la proximidad de una doblez.

Observando en cambio las planchas realmente oxidadas con reactivos, no se ven las hendeduras referidas, sino numerosas minúsculas fosas redondeadas, producidas por la acción corrosiva de los reactivos empleados para obtener el oxidado. La figura 32 reproduce la microfotografía de la superficie de una lámina oxidada con reactivos, y la figura 33 muestra la superficie de la misma lámina, en la proximidad de la doblez. Del examen de esta figura resalta la diferencia de comportamiento entre esta lámina y la azul-lisa en el ensayo de flexión.

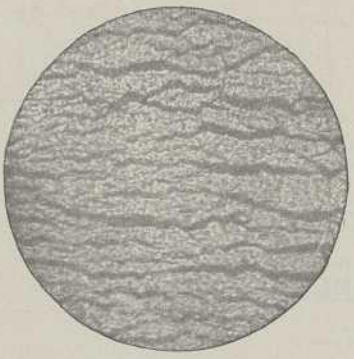


Fig. 28.—Plancha alemana.

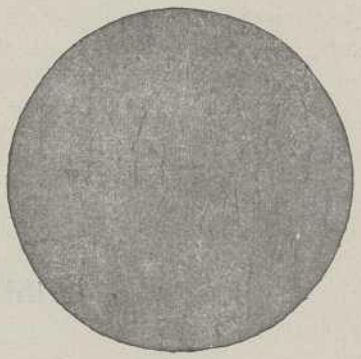


Fig. 29.—Plancha inglesa.

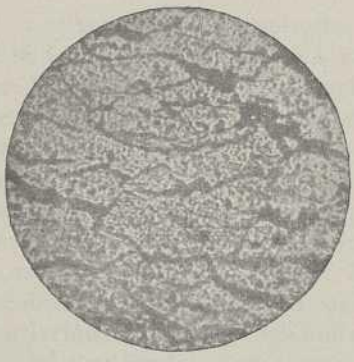


Fig. 30.—Plancha belga.

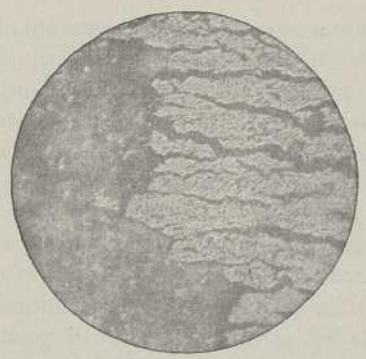


Fig. 31.—Plancha belga (en el pliegue).

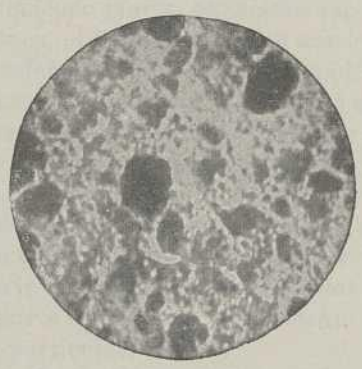


Fig. 32.—Plancha oxidada con reactivos.

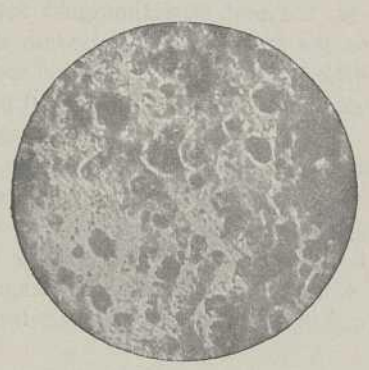


Fig. 33.—Plancha oxidada con reactivos (en el pliegue).

CAPÍTULO VI

COMBUSTIBLES

Los combustibles empleados en la industria, haciendo caso omiso de la *Leña*, sobre la cual rara vez se practican ensayos analíticos por lo que se refiere a su empleo como combustible, son principalmente los *Carbones* y los *Aceites minerales*. Para estos últimos, se remite al lector al correspondiente capítulo. Entre los carbones, el *Carbón de madera* se obtiene, como es sabido, artificialmente, mientras los *Carbones de piedra* son productos naturales. Entre los carbones de piedra, minerales o fósiles, se distinguen, según el grado de carbonización, la *Turba*, el *Lignito*, la *Hulla* y la *Antracita*. También se emplea mucho como combustible el *Cok*, residuo de la destilación seca de algunas hullas, cuyos productos volátiles son el gas del alumbrado, el amoníaco, el alquitrán. Úsanse en fin muchísimo hoy los *Combustibles conglomerados*, que se obtienen comprimiendo juntos, en moldes especiales, fragmentos de diversos carbones, ordinariamente con adición de materias aglutinantes; así se pueden utilizar los detritus de diversos carbones, y volver más útilmente aprovechables carbones que difícilmente se prestarían a ser usados en el estado físico en que se hallan.

Para determinar la calidad y el valor técnico de los carbones se procede al *Análisis químico* y a la *Determinación del poder calorífico*. Los métodos seguidos en estas determinaciones son análogos para todos los carbones, y por esto se describirán en la primera parte de este capítulo (Métodos generales). En la segunda parte, o parte especial, se darán luego las noticias relativas a cada carbón en particular.

Mas cualquiera que sea el carbón que ha de someterse a ensayos, tiene gran importancia la elección de la muestra sobre la cual se hayan de efectuar las diversas determinaciones.

Toma de la muestra.—Siendo en general los carbones poco homo-

géneos, interesa que la muestra escogida para el análisis represente en cuanto sea posible la composición media de toda la partida que se haya de examinar. Cuando se trata de tomar la muestra en la mina o en una gran carga, se toman en diversos puntos de la masa, regularmente distribuídos, porciones con una pala, hasta tener una gran cantidad de combustible; ésta, una vez desmenuzados los terrones mayores, y haberla revuelto bien, se esparce en una capa de espesor uniforme, en un suelo plano, dándole forma de cuadrado, y trazando las diagonales; apártase el material de dos triángulos opuestos, y se esparce el de los otros dos, debidamente desmenuzado y revuelto, formando de nuevo un cuadrado; repítese la misma operación varias veces, hasta quedar una muestra de unos 2 Kg, que se reduce a pequeños fragmentos y se guarda en recipientes secos y bien cerrados. En cambio, cuando se tiene en el laboratorio una muestra limitada, se reduce toda a menudos fragmentos, y se conserva de igual modo.

En uno y otro caso, se toma una porción de la muestra preparada en la forma indicada, que sea suficiente para las determinaciones y ensayos que se hayan de realizar (unos 200 gr), se reduce a polvo basto, y se conserva en otra vasija, seca y bien cerrada. Para las diversas determinaciones se reduce una parte de esta muestra a polvo de la finura requerida en cada caso, pero teniendo siempre cuidado de no tirar ninguna porción; por esto, después de haberla pulverizado y pasado por un tamiz de mallas de conveniente anchura, se vuelve a pulverizar el residuo, y se repite el cernido hasta que todo haya pasado por el tamiz.

MÉTODOS GENERALES

1. Análisis químico

El análisis químico de los carbones comprende generalmente las determinaciones de la humedad, de las cenizas, del cok y de las substancias volátiles, del azufre (V. n. 1, 2, 3, 4). Pueden además interesar otras determinaciones, como las del fósforo, del carbono e hidrógeno, del nitrógeno, del oxígeno (V. n. 5, 6, 7, 8).

1. **Determinación de la humedad.**—Unos 5 gr de substancia, reducida a polvo no muy fino (por ejemplo, que pase completamente por el tamiz n. 5, de 250 mallas por cm^2), se desecan en estufa a 105-110° hasta peso constante, en una cápsula o mejor en un crisol de platino cerrado, o también entre dos vidrios de reloj; en general la desecación no requiere más de dos horas. Como los carbones en

polvo, especialmente los muy bituminosos y los lignitos, desecados, tienden a oxidarse al aire, si después de algunas pesadas se halla un aumento de peso, se debe tener en cuenta el peso de la pesada precedente. En tales casos, para determinaciones muy exactas, es recomendable la desecación en una navecilla de porcelana en corriente de anhídrido carbónico.

En los carbones lavados, en las turbas, y en ciertos lignitos terrosos, antes de determinar la verdadera agua higroscópica, es conveniente determinar el *agua de imbibición*: a tal fin una gran cantidad de substancia (1 Kg por lo menos) bastamente triturada y pesada, se deja secar al aire, y la diminución de peso da el agua de imbibición. En la substancia así desecada y reducida a polvo se determina luego el agua higroscópica y se verifican las demás determinaciones.

2. Determinación de las cenizas.—Incinéranse 2-5 gr de substancia (puede servir la misma en que se determinó la humedad) en una cápsula de platino, dentro de una mufla, o bien en un crisol de platino abierto e inclinado, que se coloca sobre un cartón de amianto agujereado, sobre la llama de un Bunsen, procurando calentar primero suavemente para expulsar las substancias volátiles, y aumentando después poco a poco la temperatura hasta el rojo.

En algunos casos interesa verificar el análisis químico de las cenizas, determinando sus componentes principales y la alcalinidad, a veces también interesa examinarlas desde el punto de vista de su fusibilidad.

3. Determinación del cok y de las materias volátiles.—Pésase 1 gr de substancia (en el caso de carbones ricos en materias volátiles conviene que la substancia se halle en polvo basto, p. ej., pasado por el tamiz n. 4, de 100 mallas por centímetro cuadrado), en un crisol de platino de 30-35 mm de altura, que se pone, bien cerrado con su tapa, sobre un triángulo de alambre de platino, de modo que el fondo del crisol se halle a tres centímetros por encima del extremo de un mechero Bunsen, que pueda dar una llama de 18-20 cm de altura. Encendido el gas, se pone inmediatamente el mechero debajo del crisol, y allí se tiene hasta que por los bordes del crisol dejan de salir llamas luminosas, lo que ordinariamente no requiere más de dos minutos. Entonces se apaga la llama, se pasa el crisol, sin abrirlo, a un desecador, y una vez frío se pesa. Lo que ha quedado en el crisol se considera como cok (carbono fijo más cenizas); restando el tanto por ciento de cenizas, resulta el carbono fijo. La pérdida de peso se considera como materias volátiles (agua más hidrocarburos y otras substancias orgánicas); restando el tanto por ciento de humedad, quedan las demás materias volátiles (orgánicas). También se debe observar el aspecto del cok que queda en el crisol; es decir, si es pulverulento, o está formado por fragmentos más o menos unidos entre

sí, o fundido; y en este caso si es compacto o poroso, o si está más o menos hinchado.

4. Determinación el azufre.—El azufre contenido en los combustibles hállase en parte en estado de sulfuros (piritas) y sulfatos, en parte en forma orgánica. En la combustión una porción del azufre (el de los sulfatos y parte del de los sulfuros) queda en las cenizas, y otra porción (el orgánico y parte del de los sulfuros) pasa entre los productos de la combustión (azufre combustible, azufre nocivo o azufre volátil) en forma de anhídrido sulfuroso y en pequeña cantidad de anhídrido sulfúrico.

Para determinar el azufre total se emplea el método de Eschka, ligeramente modificado: pésase 1 gr aproximadamente de carbón finamente pulverizado (que pase completamente por el tamiz n. 6 de 650 mallas por centímetro cuadrado), en un espacioso crisol de platino, se agregan aproximadamente 1,5 gr. de una mezcla de dos partes de óxido de magnesio y una parte de carbonato sodopotásico seco, se revuelve cuidadosamente con un hilo de platino, y se cubre con 0,5 gr aproximadamente de la misma mezcla; colocado el crisol abierto e inclinado en el orificio practicado en un cartón de amianto, que se pone sobre una llama, se calienta de modo que sólo la parte inferior quede al rojo. Así se calienta durante una hora revolviendo a menudo con el hilo de platino, hasta que el color gris de la mezcla se ha vuelto uniformemente amarillento, rojizo o pardo; entonces se deja enfriar, se pasa el contenido del crisol con agua caliente a un vaso, se agrega un poco de agua de bromo hasta color débilmente amarillo y se hierve; fíltrase lavando el residuo con agua hirviente, acidifícase el filtrado con ácido clorhídrico, se hierve para expulsar el bromo que ha quedado en libertad, y cuando el líquido queda incoloro, se precipita con cloruro de bario, y se recoge y pesa del modo habitual el sulfato de bario, de cuyo peso se deduce el azufre.

Si se desea determinar separadamente el azufre que queda en las cenizas y el azufre volátil, se lleva a cabo una determinación directa del primero. A tal fin se incinera una cantidad pesada de carbón, suficiente para obtener 1 ó 2 gr de cenizas, las cuales se tratan en caliente en una cápsula de porcelana con ácido clorhídrico y con un poco de clorato potásico o de bromo, para oxidar los sulfitos que pueden haberse formado y los sulfuros; expúlsase por ebullición el exceso de cloro o de bromo, precipítase con amoníaco y el filtrado, nuevamente acidificado, se precipita con cloruro de bario de la manera habitual. Del sulfato de bario pesado se deduce el azufre que queda en las cenizas sabiendo que $BaSO_4 \times 0{,}1374 = S$. La diferencia entre el tanto por ciento de azufre total y el del contenido en las cenizas representa el azufre volátil.

5. Determinación del fósforo.—Practícase en las cenizas, em-

pleando 1-2 gr de las mismas. Digiérense con ácido clorhídrico concentrado, al baño maría, en una cápsula de porcelana, se evapora a sequedad, se humedece el residuo con ácido clorhídrico y se diluye con agua; fíltrase en una segunda cápsula de porcelana, se evapora hasta casi sequedad, agregando varias veces ácido nítrico, se trata con agua acidulada con ácido nítrico y se precipita, en un vaso, con molibdato amónico, procediendo luego del modo conocido para la determinación del ácido fosfórico (V. art. Hierro, pág. 237).

6. **Determinación del carbono y del hidrógeno.**—Determínanse por el método ordinariamente seguido en el análisis elemental de las substancias orgánicas, quemando la substancia en corriente de oxígeno y en presencia de óxido de cobre y de cromato de plomo, haciendo también uso de la espiral de cobre. Empléanse unos 0,4 gr de substancia reducida a polvo no muy fino. En cuanto a la marcha de la combustión, conviene al principio calentar moderadamente y en corriente de aire en vez de oxígeno; cuando los productos volátiles se han quemado, lo que puede verse por el aspecto del cok que queda en la navecilla, se calienta vivamente en corriente de oxígeno a fin de que la combustión del carbono fijo sea completa. Si se operó sobre la substancia no desecada, se debe naturalmente restar del hidrógeno hallado el correspondiente a la humedad.

7. **Determinación del nitrógeno.**—Se lleva a cabo sobre 0,75-1 gr de muestra, finamente pulverizada, por el método de Kjeldahl (V. Abonos, pág. 167).

8. **Determinación del oxígeno.**—El oxígeno contenido en los combustibles se determina por diferencia. Conociendo los tantos por ciento de los demás componentes contenidos en la muestra (carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre volátil, cenizas, humedad), se suman, y se restan de 100: la diferencia puede ser considerada como oxígeno.

2. Determinación del poder calorífico

El *poder calorífico* de un combustible es la cantidad de calor desarrollada por la combustión completa de un gramo de combustible considerado, expresada en pequeñas calorías.

La *pequeña caloría* es la cantidad de calor necesaria para elevar en 1° C (exactamente de 0° a 1°) la temperatura de 1 gr de agua. Algunos refieren el poder calorífico a 1 Kg de combustible, adoptando como unidad la *gran caloría*, o sea la cantidad de calor necesaria para elevar en 1° C la temperatura de 1 Kg de agua: lo que conduce prácticamente a los mismos números.

A veces se calcula también el *poder evaporante* de un combustible, que expresa el número de kilogramos de agua a 0° que podrían ser transformados en vapor acuoso a 100° por el calor desprendido en la combus

tión de 1 Kg del mismo combustible. Requiriendo a tal fin cada kilogramo de agua 637 grandes calorías (de las cuales 100 son para elevarlo de 0° a 100° y 537 para transformarlo en vapor, también a 100°), el poder evaporante se obtendrá dividiendo el poder calorífico por 637.

El poder calorífico de un combustible se puede deducir aproximadamente de la composición química del mismo combustible, pero es mejor determinarlo directamente por los métodos calorimétricos. El poder calorífico hallado se refiere, según los casos, ora al combustible sin preparación o simplemente desecado, ora al combustible puro (restadas la humedad y las cenizas).

1. Poder calorífico calculado.—Dedúcese de la composición química elemental, aplicando a los datos obtenidos algunas fórmulas derivadas de la de Dulong, pero que dan resultados sólo mediocremente atendibles. Según Mahler (1) la preferible es la siguiente, que da, para la mayor parte de carbones, errores no superiores al 3 por 100:

$$p = 8140\ C + 34500\ H - 3000\ (O + N)$$

donde C, H, O y N son las cantidades de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno contenidas en un gramo de combustible puro (restadas la humedad y las cenizas), y p es el poder calorífico buscado, también referido al combustible puro.

Esta fórmula puede ser simplificada atendiendo a que

$$O + N = 1 - C - H$$

con lo que se convierte en la siguiente:

$$p = 11140\ C + 37500\ H - 3000.$$

Fórmula enteramente distinta, que permite calcular con mucha aproximación el poder calorífico de los carbones minerales, basándose en los resultados de los ensayos a que ordinariamente se someten, es la propuesta por Goutal (2):

$$p = 82\ C + a\ V$$

en la cual p es el poder calorífico del combustible sin preparar, C y V los tantos por ciento del combustible en carbono fijo (cok menos cenizas) y en materias volátiles (restada la humedad), y a un coeficiente que expresa el poder calorífico (dividido por 100) de las materias volátiles, y varía con la cantidad de las mismas. Para conocer los valores de a que hay que adoptar, conviene ante todo calcular el

---

(1) *Études sur les combustibles solides, liquides et gazeux*, París, 1903, páginas 4 y 56.

(2) *Comptes Rendus de l'Acad. des Sciences*, 1902, vol. 135, págs. 477-479.

tanto por ciento V' de materias volátiles en el combustible, supuesto privado de humedad y de cenizas, por medio de la fórmula $V' = \frac{100\ V}{C+V}$; luego se busca en la siguiente tabla el valor de a correspondiente al de V' así calculado.

V'	a	V'	a	V'	a	V'	a
menor de 5	150	14	120	23	105	32	97
5	145	15	117	24	104	33	96
6	142	16	115	25	103	34	95
7	139	17	113	26	102	35	94
8	136	18	112	27	101	36	91
9	133	19	110	28	100	37	88
10	130	20	109	29	99	38	85
11	127	21	108	30	98	39	82
12	124	22	107	31	97	40	80
13	122						

2. Determinación calorimétrica del poder calorífico.—Los métodos calorimétricos o directos, deben indudablemente preferirse a los anteriormente indicados, porque dan resultados mucho más seguros.

Los aparatos destinados a semejante determinación son muy numerosos, pero pueden agruparse en tres categorías: 1.°, calorímetros en que la combustión se verifica en corriente de aire o de oxígeno a la presión ordinaria, como los de Favre y Silbermann, de Alexejew, de Schwackhöfer, de F. Fischer; 2.°, calorímetros en que la combustión se verifica por medio de una substancia oxidante mezclada con el combustible, como los de L. Thompson, de Stohmann, de Parr; 3.°, calorímetros en que la combustión se verifica mediante oxígeno a volumen constante y bajo fuerte presión, llamados también *Bombas calorimétricas*; la primera de ellas se debe a Berthelot y Vieille, y en ella se fundan las más prácticas y menos costosas de Mahler, de Hempel, de Kroeker, que son especialmente los aparatos que hay que preferir para la exacta determinación del poder calorífico de los combustibles.

Descríbense a continuación los más usados de estos aparatos.

a) Calorímetro de Lewis Thompson.—Este calorímetro es un aparato muy sencillo, cuyos resultados sólo son aproximados y comparables entre sí; sigue siendo generalmente usado en Inglaterra, donde los contratos comerciales se hacen a base de sus indicaciones. En la forma más empleada, consta (fig. 34) de una gran probeta de vidrio, de 2 litros de capacidad hasta la señal que lleva marcada, y de un pie de latón sobre el cual se adapta una cápsula u hornillo cilíndrico de cobre (como el representado en el dibujo, al lado de la

figura principal), dentro del cual se verifica la combustión. Cúbrese la cápsula con una suerte de campana formada por un cilindro de cobre, abierto por su parte inferior, y provisto de una corona de orificios en la proximidad del borde inferior, mientras el extremo superior, cerrado, comunica con un tubo con llave. Este cilindro es adaptable al mismo pie que lleva la cápsula, mediante cuatro laminillas de resorte fijadas verticalmente en el pie, y entre las que el cilindro penetra a frotamiento. El aparato va acompañado de un termómetro con la escala dividida en décimas de grado, protegido por un estuche metálico especial.

Para el experimento, 2 gramos de combustible, pulverizado finamente en un mortero de hierro, hasta pasar completamente por el tamiz n. 6 (650 mallas por centímetro cuadrado), se mezclan perfectamente sobre una hoja de papel satinado, mediante una espátula flexible de acero, con la mezcla oxidante (3 partes de clorato de potasio y 1 parte de nitrato potásico finamente pulverizados y bien secos, mezclados con precaución, sin hacer uso del mortero de hierro, y pasados también por el tamiz n. 6), de la cual se emplea una cantidad tal que se obtenga un conjunto que presente un matiz homogéneo gris de plomo, y el cual ha de arder completamente y con rapidez moderada y regular. La cantidad de mezcla oxidante a tal fin necesaria es ordinariamente de 20-30 gr por 2 gr de substancia, pero varía con la calidad del combustible y se determina con algún ensayo preliminar.

Introdúcese la mezcla en la cápsula de cobre, por medio de la misma espátula, comprimiéndola uniformemente y lo menos posible, por lo que, si la cantidad de material fuese demasiado grande para estar contenida sin compresión en la cápsula, sería preferible usar solamente 1 gr de combustible con la correspondiente cantidad de mezcla oxidante. Colócase luego en la mezcla un trocito de mecha (1) que debe sobresalir aproximadamente 1 cm, se fija la campana en el pie, se cierra la llave y se sumerge el conjunto en el agua contenida en el vaso, cuya temperatura debe regularse según la del ambiente, a la cual debe ser inferior en 2 a 7°, según los casos (2). Agítase el agua con el mismo aparato y se observa la temperatura marcada por el termómetro hundido en ella; extráese de nuevo el aparato, enciéndese la mecha, repónese rápidamente la campana y se sumerge en seguida en el agua, antes de que la mezcla se haya encendido. Al

(1) La mecha está formada por un hilo de algodón (o mejor de yute precedentemente desengrasado) embebido de una solución concentrada de nitrato potásico y secado luego en la estufa.

(2) Por ejemplo, para las temperaturas ordinarias del ambiente, el agua del calorímetro debería tener aproximadamente las temperaturas indicadas a continuación:

Temperatura ambiente	10°	15°	20°	25°	30°
» del agua	7°,9	11°,9	15°,9	19°,7	23°,2

cabo de algunos segundos, verificado el encendimiento, los gases producidos salen tumultuosamente por los orificios de la parte inferior de la campana y atraviesan el agua.

Terminada la combustión, que si es regular requiere uno o dos minutos, se abre la llave, se desobstruye el tubo mediante una varilla de hierro y se agita con el mismo aparato el agua; luego se observa el termómetro y se lee el grado máximo indicado por él. El aumento de temperatura, elevado en $^1/_{10}$ para corregir aproximadamente las pérdidas y por el calor absorbido por el aparato, se multiplica por el peso del agua contenida en la probeta, y el producto da el calor desarrollado por la combustión de la substancia empleada, y dividido por el peso de la misma, da el poder calorífico buscado. Por esto, si se han empleado 2 gr de substancia y 2000 gr de agua, para tener el poder calorífico basta multiplicar por 1000 la elevación de temperatura, aumentada en $^1/_{10}$.

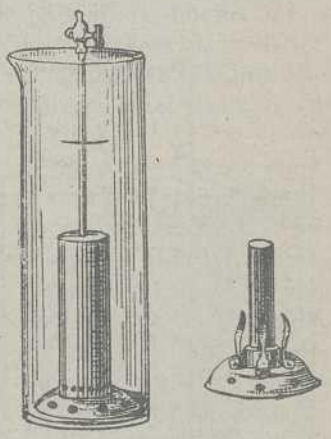


Fig. 34.

Para que el resultado de la determinación descrita sea atendible, hay que asegurarse de que en la cápsula no queda más que una cantidad despreciable de carbón sin quemar; es también recomendable verificar diversos ensayos sobre la misma muestra, y tomar no el promedio de los resultados, sino el mayor número obtenido. Hay que advertir que en las condiciones descritas arden difícilmente el cok y la antracita, y arden también incompletamente algunas turbas y lignitos muy bituminosos.

En algunos calorímetros Thompson de construcción inglesa, el agua contenida en la probeta hasta la señal, es de 29010 granos (equivalentes a 1879,85 gramos). Quemando en ellos 30 granos de combustible (equivalentes a 1,944 gramos), como $\frac{29010}{30} = 967 = 537 \times \frac{9}{5}$, la elevación de temperatura expresada en grados Fahrenheit (y aumentada en $^1/_{10}$) indicará directamente los granos de agúa a 100° que pueden ser transformados en vapor a 100° por el calor desarrollado por 1 grano de combustible, o sea el poder evaporante, pero partiendo del agua a 100° y no a 0° como de ordinario se calcula.

Es oportuno advertir aquí que en Inglaterra se expresan a veces los poderes caloríficos en *British Thermal Units* (B. Th. U.) en vez de calorías. La B. Th. U. es la cantidad de calor necesaria para elevar en 1° Fahrenheit la temperatura de una libra de agua (0,4536 Kg); de donde que la gran caloría equivale a 3,9683 B. Th. U., y la B. Th. U. equivale a 0,252 grandes calorías. Asimismo un poder calorífico de x calorías por Kg corresponde a $1{,}8x$ B. Th. U. por libra, y uno de x B. Th. U. por libra vale $0{,}5555x$ calorías por Kg.

En otros calorímetros Thompson está señalado en la probeta, además del volumen 2000, el de 2148 (= 4 × 537). Llenándolos con esta cantidad de agua y empleando 2 gr de substancia, la elevación de temperatura (aumentada en $^1/_{10}$), multiplicada por 2 dará directamente el poder evaporante (pero referido también en este caso al agua previamente calentada a 100° y por lo tanto calculado de manera distinta de la ordinaria, indicada antes).

b) Bomba calorimétrica de Mahler.—Este aparato (fig. 35) que es de los mejores y el más empleado, está constituído por un recipiente o bomba *a* de acero dulce forjado muy puro, de forma ojival y de unos 650 cm³ de capacidad, con pared de 8 mm de espesor, y con un peso de unos 4 Kg, niquelado exteriormente y esmaltado interiormente. La bomba está cerrada por una tapa de hierro atornillada *b* con guarniciones de plomo, centralmente provista de una válvula *r* con rosca cónica de ferroníquel. La tapa lleva en su cara inferior los eléctrodos, formados por dos espigas de platino, *e*, aislada la una y atravesando un orificio de la misma tapa, y fijada la otra directamente a esta tapa, y sosteniendo una capsulita de platino *c* en la que se pone el combustible. Los dos eléctrodos están enlazados entre sí mediante una pequeña espiral de alambre delgadísimo de hierro, destinada a arder al paso de la corriente y producir así la inflamación del combustible con que se halla en contacto. Úsase una corriente de 8-10 Volt y unos 2 amperios.

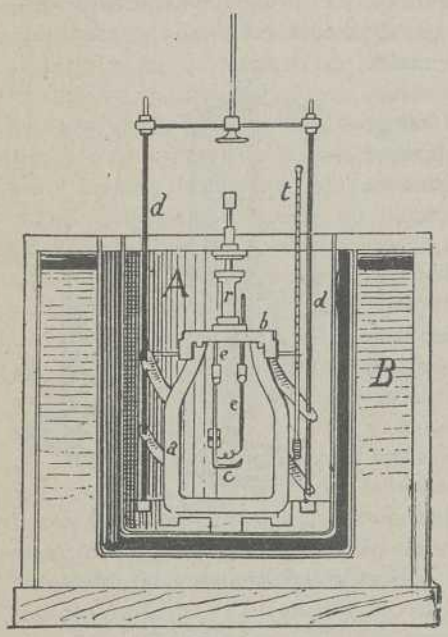


Fig. 35.

La bomba se apoya mediante un soporte especial en el fondo del vaso calorimétrico *A*; éste es de latón, contiene 2200 gr de agua, un termómetro *t* dividido en $^1/_{50}$ de grado, y que permite apreciar al menos $^1/_{100}$ de grado, y un agitador helicoidal *d*. Para protegerlo contra las influencias externas, el calorímetro está colocado en otro recipiente metálico *B*, de dobles paredes, lleno de agua y revestido de fieltro.

Para llevar a cabo una determinación, se pesa exactamente 1 gr de combustible, en polvo no muy fino, en la cápsula *c*, y se coloca ésta en la bomba *a*, después de haber adaptado a los eléctrodos una

de las pequeñas espirales de alambre, la cual debe estar en contacto con el combustible. Luego se atornilla fuertemente la tapa *b*, se enlaza la válvula a un cilindro de oxígeno comprimido, mediante un tubo de cobre provisto de un manómetro y se llena lentamente la bomba con oxígeno (1) hasta tener en el interior una presión de 20-25 atmósferas (o menos si se trata de carbones muy fáciles de quemar). Colócase luego la bomba en el calorímetro *A*, en el cual se vierte el agua necesaria; instálase en su sitio el termómetro *t*, se pone en movimiento el agitador *d* y se comienza a anotar la temperatura a cada minuto; al cabo de cinco minutos se provoca la inflamación mediante el paso momentáneo de la corriente eléctrica; se observa la temperatura medio minuto después de la inflamación, y luego al final del mismo minuto, y se prosiguen las observaciones termométricas de minuto en minuto, hasta la temperatura máxima (que se observa a los 3 ó 4 minutos) y aun por otros cinco minutos, durante el descenso del termómetro.

Terminado el experimento, se abre primero la llave *r* de la bomba, para dar salida a los gases; luego se abre la bomba, y se lava interiormente con agua destilada (2). En las aguas de loción se valora el ácido nítrico formado a causa del nitrógeno contenido en la bomba, mediante una solución de potasa cáustica, de la cual 1 cm^3 corresponde a 0,01 gr de HNO_3, usando como indicador el anaranjado de metilo. Procediendo de tal modo, el ácido sulfúrico formado por combustión del azufre del combustible se calcula como ácido nítrico, lo que no ocasiona diferencias sensibles en los casos prácticos, cuando se trata de combustibles pobres en azufre. Pero cuando se desea tener en cuenta el ácido sulfúrico, se procede así: las aguas de loción de la bomba, después de calentarlas brevemente para expulsar el anhídrido carbónico, se valoran con barita decinormal en presencia de fenolftaleína; agrégase luego un exceso de solución valorada de carbonato sódico, cuyo exceso se valora con ácido clorhídrico decinormal, en presencia de anaranjado de metilo. Los cm^3 de barita empleados corresponden al total de los ácidos sulfúrico y nítrico; los de sosa solamente al ácido nítrico; por diferencia se obtiene el ácido sulfúrico.

---

(1) El oxígeno comprimido, si ha sido obtenido por vía electrolítica, contiene a menudo hidrógeno, que altera notablemente los resultados de los experimentos calorimétricos. En tal caso es necesario purificarlo, antes de admitirlo en la bomba, haciéndolo pasar lentamente por un tubo de cobre encandecido, y luego por un serpentín refrigerado con agua. En cambio el oxígeno obtenido del aire líquido, como contiene notables cantidades de nitrógeno, presenta el inconveniente de dar lugar a la formación de ácido nítrico, y hay que tenerlo en cuenta en el cálculo de los resultados.

(2) En el caso de combustibles pobres en hidrógeno, y que por lo tanto producen poca agua al arder, es conveniente poner algún cm^3 de agua en el fondo de la bomba antes de cerrarla, para disolver los productos de oxidación del nitrógeno y del azufre.

Para calcular los resultados del experimento, debe atenderse ante todo a la corrección necesaria por el cambio de calor con el ambiente en el intervalo de tiempo comprendido entre la inflamación y el máximo de temperatura. Esta corrección se hace fácilmente teniendo en cuenta las observaciones termométricas anotadas antes de la inflamación y después del máximo, de las cuales se deduce la variación termométrica media por cada minuto en el período preliminar y en el que sigue al máximo. Admítese entonces que durante cada minuto del período comprendido entre la inflamación y el máximo, la temperatura varía uniformemente, con objeto de poder referir la corrección a la temperatura media del minuto considerado. Si la temperatura media de un determinado minuto difiere en menos de 1° del máximo, se admite que la diminución de temperatura debida a la pérdida de calor durante aquel minuto ha sido igual a la media verificada en cada minuto después del máximo; en cambio si la temperatura media de un minuto difiere del máximo más de 1° pero menos de 2°, la corrección para ese minuto se tomará igual a la media después del máximo rebajada en 0°,005. En fin, para el primer medio minuto después de la inflamación se admite que la variación es igual a la media observada antes de la inflamación.

Además de esta corrección hay que tener en cuenta el calor de combustión de la espiral de hierro, a razón de 1,6 calorías por mg de Fe; y el calor de formación del ácido nítrico, a razón de 0,23 calorías por 1 mg de HNO_3 (y si conviene también el calor de formación del ácido sulfúrico, considerando que en la combustión al aire libre se forma en cambio anhídrido sulfuroso, a razón de 2,25 calorías por 1 mg de S o bien de 0,73 calorías por 1 mg de H_2SO_4).

Por todo ello, el poder calorífico p (en el caso de haber determinado el ácido sulfúrico como ácido nítrico) está expresado por la fórmula siguiente:

$$1) \qquad p = (T' - T + t)(A + a) - 0{,}23\,n - 1{,}6\,f$$

en la cual:

T = temperatura observada antes de la inflamación;
T' = temperatura máxima;
t = corrección debida a la cesión de calor al ambiente;
A = peso del agua contenida en el calorímetro;
a = *equivalente en agua* del aparato, que se determina una vez para siempre con un experimento preliminar (1);
n = peso en mg del ácido nítrico formado;
f = peso en mg de la espiral de hierro.

---

(1) El *equivalente en agua* de un calorímetro es el peso de agua que requeriría, para calentarse 1°, la misma cantidad de calor que es necesaria para calentar 1° las diversas partes del aparato (recipiente, agitador, termómetro, etc.). Para determinarlo se procede a un experimento sobre una substancia cuyo calor

A propósito de este cálculo hay que observar que las diversas correcciones arriba indicadas se compensan al menos en parte; de aquí que en los casos prácticos ordinarios, se tengan resultados suficientemente aproximados omitiendo tales correcciones. Entonces son inútiles las observaciones del termómetro durante el período preliminar y el subsiguiente al máximo, y la valoración final; basta conocer la temperatura T antes de la inflamación, la máxima T', el peso A del agua contenida en el calorímetro y el equivalente en agua a del aparato; el poder calorífico p vendrá dado por la fórmula:

$$2) \qquad p = (T' - T)(A + a).$$

Respecto al cálculo del poder calorífico se debe aún observar que mientras en la bomba el agua (agua higroscópica más el agua formada por el hidrógeno contenido en el combustible) queda en estado líquido, en el uso práctico esta substancia queda en estado de vapor entre los productos de la combustión; de aquí que el poder calorífico calculado del modo antes descrito comprende también el calor de condensación del agua, calor que en la práctica no es utilizable. Y mientras en Francia se suele expresar el poder calorífico tal como resulta del cálculo expuesto, es decir, presuponiendo la formación de agua líquida (llamado también *poder calorífico superior*); en Alemania, en Austria y otros puntos se resta del poder calorífico así calculado el calor de condensación del agua, admitiendo que ésta queda en estado de vapor (*poder calorífico inferior*). Suponiendo igual a 600 calorías el calor de condensación de 1 g de vapor acuoso, si H es el tanto por ciento de hidrógeno y U el tanto por ciento de humedad en el combustible, la cantidad que habrá que restar del poder calorífico superior para obtener el inferior es $6\,(U + 9\,H)$. Si no se ha procedido al análisis elemental, se puede hacer una determinación aparte del agua total desprendida en la combustión (quemando un peso dado de combustible en un tubo y recogiendo el agua en un aparato de absorción), o bien se puede, según Mahler, en los casos prácticos, tomar para H valores medios, según la clase del combustible ensayado.

EJEMPLO: Los datos del experimento sean los siguientes:

$$A = 2200 \text{ gr}$$
$$a = 474 \text{ gr}$$
$$n = 125 \text{ mg}$$
$$f = 32 \text{ mg}$$

---

de combustión sea conocido (p. ej. la naftalina, cuyo calor de combustión es 9692 calorías; la sacarosa, 3957 calorías; el ácido benzoico, 6330 calorías). La diferencia entre el verdadero poder calorífico de la substancia y el deducido del experimento sin tener en cuenta el calor absorbido por el aparato, dividida por la elevación de temperatura, da el equivalente buscado, si no se quiere tener en cuenta las correcciones para el cálculo rigurosamente exacto; si se quiere tenerlas en cuenta, se despeja a en la fórmula 1.

El equivalente en agua del calorímetro se puede también calcular teóricamente (lo cual da resultados menos seguros), multiplicando los pesos de las diversas partes del aparato por los calores específicos de las substancias de que están formadas, y sumando los productos obtenidos.

Temperaturas observadas:

minutos 0 . .	15° 180	minutos 7 . .	18° 250
» 1 . .	15° 185	» 8 . .	18° 305 (máximo)
» 2 . .	15° 190	» 9 . .	18° 290
» 3 . .	15° 195	» 10 . .	18° 275
» 4 . .	15° 200	» 11 . .	18° 260
» 5 . .	15° 205 (encendimiento)	» 12 . .	18° 245
» 5 ½ .	15° 795	» 13 . .	18° 230
» 6 . .	17° 850		

De estos datos se deduce $T' - T = 18{,}305 - 15{,}205 = 3°{,}100$. La ley de variación antes de la inflamación está expresa la por el número:

$$\frac{15{,}205 - 15{,}180}{5} = 0°{,}005$$

y la de después del máximo por:

$$\frac{18{,}305 - 18{,}230}{5} = 0°{,}015.$$

La corrección que debe aplicarse para el primer medio minuto después de la inflamación es por lo tanto $-\frac{0{,}005}{2} = -0°{,}0025$; para el medio minuto sucesivo es $\frac{0{,}015 - 0{,}005}{2} = 0°{,}005$; para cada uno de los minutos 6-7 y 7-8 es de 0,015. Por esto tendremos:

$$t = 2 \times 0{,}015 + 0{,}005 - 0{,}0025 = 0{,}0325$$

y aplicando la fórmula 1:

$$p = (3°{,}100 + 0°{,}0325)\,(2200 + 474) - 0{,}23 \times 125 - 1{,}6 \times 32$$

o sea:

$$p = 8296{,}4 \text{ cal.}$$

En cambio calculando sin correcciones según la fórmula 2, se tendría:

$$p = 3{,}1 \times (2200 + 474) = 8289{,}4 \text{ cal.}$$

Así se obtiene el poder calorífico superior. Si se desea obtener el inferior, conteniendo por ejemplo el combustible en examen 3 por 100 de humedad y 4,5 por 100 de hidrógeno, habrá que restar de los resultados $6\,(3 + 9 \times 4{,}5) = 261$ calorías; y se tendrá así, por el cálculo exacto, 8035,4 calorías, y por el cálculo sin correcciones 8028,4 calorías.

c) Bomba calorimétrica de Hempel.—Este aparato, más sencillo y menos costoso que el de Mahler, está constituído (fig. 36) por un autoclave cilíndrico *A* de hierro colado de paredes robustas, con una capacidad de unos 250 cm³ y revestido interiormente de una delgada capa de esmalte; está provisto de una tapa roscada *B* que cierra herméticamente mediante una guarnición anular de plomo, y en la cual está practicado un orificio obturable por una válvula de tornillo cónica *a*. La tapa lleva inferiormente dos espigas, una *b* directamente unida a ella, y la otra *c* aislada mediante un revestimiento

de goma elástica de la tapa atravesada. Ambas espigas terminan inferiormente con un hilo de platino encorvado en gancho, para sostener una capsulita *d* de tierra refractaria, en la que se pone el combustible, moldeado en forma de cilindro por presión en un molde especial; entre los dos alambres se coloca luego otro hilo de platino delgadísimo, que penetra en el cilindrito de combustible, y que poniéndose candente por el paso de una corriente eléctrica, produce la inflamación.

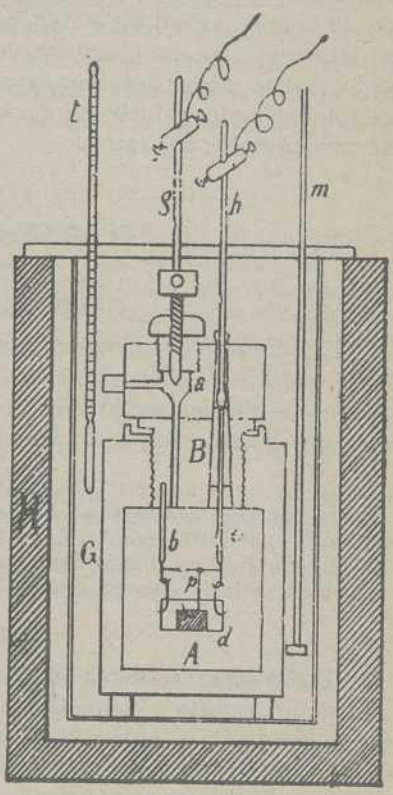


Fig. 36.

El calorímetro consiste en un vaso cilíndrico de cobre *G* que contiene, además de la bomba, aproximadamente 1 litro de agua, y está colocado en el recipiente de madera *H*, de modo que las respectivas paredes distan entre sí 2 cm. El conjunto está cerrado por una tapa a cuyo través pasan, además de dos eléctrodos *g* y *h* que comunican respectivamente con la válvula y con la espiga aislada, un termómetro que permite apreciar por lo menos $^1/_{100}$ de grado, y un agitador *m*.

Para realizar una determinación de poder calorífico, se moldea con el polvo de combustible un cilindrito de 1 g aproximadamente de peso, en el que quede sujeto el alambre para la inflamación; pésase exactamente, colócase en la capsulita *d*, y cerrada la bomba, se envía a ella lentamente el oxígeno, hasta alcanzar la presión de unas 15 atmósferas. Cerrada entonces la válvula *a*, se introduce la bomba en un vaso lleno de agua, para asegurarse de lo hermético de su cierre; se enjuga y se coloca en el calorímetro, poniendo en marcha el agitador y observando el termómetro a intervalos de un minuto. Cuando durante 5 minutos la temperatura se ha mantenido constante, se envía momentáneamente la corriente eléctrica destinada a provocar la inflamación, y se prosigue agitando el líquido y observando el termómetro, hasta que, alcanzado un máximo, comienza el descenso. El peso del agua, más el equivalente en agua del calorímetro (determinado de una vez para siempre, del modo descrito, con un

experimento preliminar), multiplicado por el aumento de temperatura, da el calor desarrollado. Si se desea calcular más exactamente, se pueden introducir en el cálculo las correcciones ya indicadas para el aparato de Mahler.

Kroeker ha modificado la bomba de Hempel agregando a la tapa una segunda válvula situada en un tubo de platino que llega hasta casi el fondo y permite, después de la combustión, hacer pasar por la bomba, calentada a 105°, una corriente de aire seco que arrastre al vapor de agua a un tubo de cloruro de calcio previamente pesado. Así se puede determinar el agua total formada y proceder al cálculo del poder calorífico inferior (es decir, disminuído en el calor de condensación del agua).

PARTE ESPECIAL

CARBÓN DE MADERA

Distínguese el carbón de madera en *fuerte* y *dulce* según se haya preparado con madera dura o blanda; en *negro* y *rojo* según el grado de carbonización que ha sufrido. El usado comúnmente es el negro, y está compuesto preponderadamente por carbono.

* * *

El contenido en carbono del carbón de leña oscila ordinariamente entre 80-90 por 100; contiene además 1-3 por 100 de hidrógeno, 2-4 por 100 de oxígeno, 6-10 por 100 de humedad y 1-3 por 100 de cenizas. Su poder calorífico varía en general entre 6500 y 7500 calorías.

TURBA

Es un combustible de origen muy variable, y por lo tanto puede presentar aspecto y composición muy diversos. Segun el origen, las turbas se dividen en *Turbas de pantano*, *de matorral*, *de prado*, *de bosque*, *de playa*. Según el aspecto pueden ser pegajosas, esponjosas, herbáceas, terrosas, compactas, lignitiformes, etc.

* * *

La turba recién extraída contiene siempre una cantidad notable de agua, que puede variar entre 50 y 90 por 100; desecada al aire, contiene todavía 10-30 por 100 de humedad. El tanto por ciento de cenizas es muy variable; llega a menudo a 20-30 por 100 y en algún caso es aún mucho más elevado.

Las mejores turbas tienen una composición que oscila entre los siguientes límites, referidos al producto seco:

Carbono	50-60 %
Hidrógeno	5-7 »
Oxígeno	30-35 »
Nitrógeno	1-2 »
Cenizas	5-10 »

El poder calorífico de una buena turba oscila generalmente entre 3000 y 4000 calorías, pero puede también pasar de esta cifra en las turbas secas y pobres en cenizas, llegando a veces a las 5000 calorías.

LIGNITO

Preséntase en diversas variedades. A veces tiene el color y el aspecto de la madera (*lignito xiloide*, *madera fósil*), a veces es pardo y friable, fácil de disgregar (*lignito turboso*, *terroso*, *foliáceo*), otras veces aparece estratificado (*lignito esquistoso*), y otras veces por fin es *compacto*, de color variable entre el pardo y el negro brillante (*lignito carbonoso*).

***

Recién extraídos, los lignitos contienen 20-60 por 100 de humedad; desecados al aire, contienen 10-20 por 100. El tanto por ciento de cenizas es variabilísimo; de ordinario oscila entre 2 y 15 por 100, pero puede ser también mucho mayor. La composición elemental, referida al combustible exento de cenizas y de humedad, oscila generalmente entre estos límites:

Carbono	55-75 %
Hidrógeno	4-7 »
Oxígeno	20-35 »
Nitrógeno	0,5-2 »

En algunos lignitos, el azufre puede hallarse en cantidad bastante notable. El poder calorífico, en los buenos lignitos, varía entre 4000 y 6500 calorías.

En la tabla XXXVII de la página 420 están expuestos, como ejemplo, los resultados de los análisis de diversos lignitos.

CARBONES MINERALES PROPIAMENTE DICHOS

Son la *Hulla* y la *Antracita*, entre los cuales el tránsito es gradual y continuo, y no existe una delimitación precisa; constituyen los combustibles de más importancia industrial. Ordinariamente son compactos, de color negro; distínguense: los carbones minerales negros brillantes; los negros opacos; los Cannel, de color negruzco aterciopelado, con fractura concoide; los fibrosos; y los esquistos bituminosos (Boghead).

***

Con arreglo a la composición química, los carbones minerales se pueden clasificar, según Gruner, en seis categorías (cinco de las cuales comprenden las hullas, y la restante las antracitas), que difieren también entre sí por la cantidad y calidad del cok que proporcionan y por el poder calorífico. Los límites normales de composición para cada categoría se indican en la siguiente tabla (pág. 421), debiendo advertirse que los datos se refieren al combustible puro (restadas la humedad y las cenizas).

TABLA XXXVII. **Ejemplos de análisis de lignitos**

CLASES	COMPOSICIÓN QUÍMICA							Carbono fijo	Materias volátiles	Poder calorífico	AUTOR
	Carbono	Hidrógeno	Oxígeno	Nitrógeno	Azufre	Cenizas	Humedad				
Italianas											
Leffe (Val Gandino, Bergamo)	36,74-51,46	3,72-5,20	15,50-26,86	0,29-1,38	0,84-1,33	2,10-23,71	12,76-25,95	21,17-30,28	37,05-54,86	4060-5450 (1)	Sestini y Campiani
Monterufoli (Volterra) (1) . .	57,16-63,40	5,01-5,66	25,40-26,68		—	5,54-11,15	—	—	—	5168-6478	Capacci
Id. (id.)	—	—	—	—	3,86	6,16	14,55	47,46	31,83	4690	»
Murlo (Siena) (1)	57,38-59,34	4,92-5,55	28-31,98		—	3,13-9,70	—	—	—	5328	»
Id. (id.)	—	—	—	—	1,71	7,82	29,78	32,75	29,68	4415	»
Montebamboli (Grosseto) (1) .	73,44	6,15	15,31		—	5,10	—	—	—	7485	»
Id. (id.) (1)	—	—	—	—	2,34	6,00	—	60,00	34,00	6000	»
Casteani (id.) (1)	60,10	5,23	26,62		—	8,05	—	—	—	5514	»
Id. (id.) (1).	—	—	—	—	—	0,55-7,32	—	53,68-61,85	37,60-39,00	6309	»
S. Angelo y Morgnano (Spol.)	—	—	—	—	0,87-3,03	2,23-22,81	36,09-42,59	17,85-23,75	19,72-38,50	1687-3900	»
Bacu Abis (Gonnesa, Sard.) .	57,95	4,61	8,98	4,26	7,28	10,87	6,68	39,18	43,32	—	»
Id. (id.) (1)	59,98-70,55	4,75-5,25	19,40-29,42		—	4,80-5,85	—	46,15-55,15	42,05-48,00	5477-6440	Galdi (de varios aut.).
De otros paises											
Lausitz (Alem.) (18 muestras).	50,41-55,87	3,76-5,28	18,00-26,31		0,27-1,78	2,28-15,96	7,28-16,22	—	—	4550-5290	Hinrichsen
Sajonia, Turingia, Anhalt (Alemania) (44 muestras). .	40,00-58,04	3,45-5,98	11,18-24,71		0,87-6,03	6,94-25,08	8,47-23,15	—	—	3700-5670	»
Alemania occid. (10 muestras)	48,14-57,78	3,43-5,07	12,33-25,56		0,44-6,27	4,29-19,62	9,15-14,36	—	—	3870-5380	»
Bohemia (10 muestras) . . .	50,32-63,97	3,98-5,26	5,60-19,06		0,23-10,98	2,12-14,28	1,13-19,86	—	—	4780-6560	»
Trifail (Estiria)	65,46	4,78	24,80		1,47	4,75	0,71	46,95	47,59	6284	Mahler
Salgo-Tarján (Hungría) (3 m.)	44,59-48,02	3,59-3,82	11,30-12,57	0,97-1,06	0,99-1,22	23,42-26,11	11,92-12,00	—	—	4165-4546	Grittner
Petrozseny (Hungría) . . .	60,47	4,08	13,57	1,07	2,55	15,63	5,18	—	—	5623	Gruner y Bousquet
Rusia (6 muestras).	48,94-54,40	3,53-4,47	10,56-14,90		1,62-4,88	15,71-19,25	7,95-12,37	—	—	4463-5140	Hinrichsen
Vaugirard (Francia)	59,80	4,51	25,80		1,50	6,75	3,14	45,10	45,01	5536	Mahler
Bocas del Ródano (Francia) .	63,88	4,58	11,16		—	13,43	—	41,10	—	5961	Regnault

(1) Los datos de estos análisis se refieren a la substancia seca; los de los otros, al combustible sin desecar.

TABLA XXXVIII.

Límites de la composición de los carbones minerales (Gruner)

(Los datos están referidos al combustible puro)

Núm. de orden	CLASES	Composición centesimal elemental			Razón	Tanto por ciento		Aspecto y calidad del cok
		C	H	O+N	O+N / H	Cok (carbón fijo)	Materias volátiles	
1	Carbones secos de llama larga	75-80	5,5-4,5	19,5-15,5	4-3	50-60	50 40	Pulverulento o apenas aglom.
2	Id. grasos de llama larga o de gas . .	80-85	5,8-5	14,2-10	3-2	60-68	40-32	Fundido, pero muy poroso.
3	Id. grasos propiam. dichos o de fragua .	84-89	5,5-5	11-5,5	2-1	68-74	32-26	Fundido, algo poroso.
4	Id. grasos de llama corta o de cok . .	88-91	5,5-4,5	6,5-4,5	aprox.1	74-82	26-18	Fundido, compacto.
5	Id. secos de llama corta o antracíticos . .	90-93	4,5-4	5,5-3	» 1	82-90	18-10	Cementado o pulverulento.
6	Antracitas.	93-95	4-2	3	» 1	más de 90	menos de 10	Pulverulento.

El poder calorífico de los carbones minerales, referido al combustible exento de agua y de cenizas, varía en general entre 7600 y 8900 calorías.

En cuanto a los usos a que preferiblemente son aplicables los carbones, diremos, siguiendo la clasificación expuesta, que los carbones secos de llama larga son convenientes para la fabricación del gas, y en especial para los hornos de reverbero. Los carbones grasos de llama larga se prefieren para el gas, aunque den comparados con los anteriores un rendimiento menor en materias volátiles, pero éstas son más ricas en carbono y por lo tanto más luminosas. Los carbones grasos propiamente dichos se usan en las forjas y para la fabricación del cok metalúrgico, siendo particularmente adecuados a este último uso los carbones grasos de llama corta. Por fin, los carbones secos y la antracita se emplean, a causa de su combustión lenta y con poco humo, en la calefacción doméstica, y en la de las calderas donde convenga un fuego lento y tranquilo. Además las antracitas, a causa de su escasez en materias volátiles, se pueden también usar en los altos hornos en vez del cok.

Para los usos industriales se requiere que los carbones minerales no contengan más de 2-3 por 100 de azufre. En cuanto a las cenizas, varían en los mejores carbones entre 3 y 8 por 100, y en los buenos pueden llegar a 12 por 100; los carbones que las contienen en proporción superior a 12 por 100 se consideran como mediocres o malos. Por fin la humedad en los carbones no mojados no ha de pasar de 3 por 100.

En la tabla XXXIX se exponen algunos ejemplos de análisis de hullas y antracitas, entresacados de varios autores.

TABLA XXXIX.

Ejemplos de análisis de carbones minerales

CLASES	COMPOSICIÓN QUÍMICA							Cok	Materias volátiles	Poder calorífico	AUTOR
	Carbono	Hidrógeno	Oxígeno	Nitrógeno	Azufre	Cenizas	Humedad				
Ingleses											
Gales - Newport - Abercarn - Carbón graso. . .	84,77	4,98	4,66		0,55	4,14	0,90	—	—	—	(de Gherardi)
Id. - id. - Western Valley - id.	83,64	4,59	7,01	1,06	0,71	2,23	0,78	—	—	8058	G. R. Thompson
Id. - id. - Tillery - id.	82,32	4,75	4,59		1,03	6,59	0,72	—	—	—	(de Gherardi)
Id. - id. - Risca - id. (1)	88,25	4,96	3,40	1,65	0,79	5,95	—	68,9	—	7956	»
Id. - Cardiff - Nixon's Navigation - C. seco (1) .	90,27	4,12	2,53	0,63	1,20	1,25	—	84,5	—	—	»
Id. - id. - Cambrian Navigation - id. (1)	90,06	5,16	2,79	0,79	0,58	0,62	—	86,5	—	—	Riley
Id. - id. - Ferndale - id	89,10	4,75	2,06	1,20	0,85	1,40	0,64	86,5	—	8131	Gherardi
Id. - id. - Albion Merthyr - id.	88,30	4,56	2,78	1,50	0,98	1,20	0,68	84,6	—	8080	»
Id. - id. - Penrikyber Nav. - id. (1)	90,41	4,82	1,71	0,96	0,71	1,39	—	89,1	—	—	(de Gherardi)
Id. - id. - Great Western Nav. - id.	86,48	4,04	3,62	0,88	0,70	3,04	1,24	81,5	—	7755	Treharne
Id. - id. - Hill's Plymouth Merthyr - id. (1) . . .	89,49	4,00	3,78		0,84	1,89	—	—	—	—	(de Gherardi)
Id. - id. - Oriental Merthyr - id.	86,86	4,78	2,21	1,37	0,71	3,69	0,88	—	—	7964	»
Id. - id. - Ynysfaio Merthyr - id.	84,20	3,90	2,49	1,17	0,96	6,65	0,63	85,2	—	—	»
Id. - id. - Lewy's Merthyr - id.	86,40	4,05	1,97	1,10	0,96	4,57	0,95	84,7	—	7950	Gherardi
Id. - id. - Naval Merthyr - id.	88,83	4,63	2,02	1.10	0,50	2,60	0,32	85,7	—	8080	»
Id. - id. - Standard Merthyr - id.	87,21	4,11	1,75	1,60	1,05	3,68	0,60	—	—	—	(de Gherardi)
Id. - Swansea - Peacock - Antracita (1) (2) . . .	90,65	3,77	2,32		0,98	2,28	—	91,52	6,20	8589	Seyler
Id. - id. - Abercrave - id. (1) (2).	91,25	3,60	2,32		0,83	2,00	—	92,04	5,96	8541	Morgan y Seyler
Id. - id. - Tirydail - id. (1) (2).	91,60	3,61	3,25		0,44	1,10	—	93,60	5,30	—	»
Id. - id. - Bonville's Court - id. (1)	94,18	2,99	0,50	0,76	0,59	0,98	—	—	—	—	Frankland
Newcastle - Pelaw Main - C. de gas	82,58	4,42	6,64	0,85	0,81	3,47	1,23	71,6	28,4	—	(de Gherardi)
Id. - Newpelton - id	84,93	5,13	4,92	1,53	1,14	1,48	0,87	69,6	30,4	—	»
Id. - Lambton - id.	84,06	5,11	6,34	0,75	0,82	1,36	1,56	67,8	32,2	—	»
Id. - Boldon - id.	82,36	5,11	6,56	1,05	0,86	2,04	2,02	66,7	33,3	—	»
Id. - Holmside - id.	—	—	—	—	1,53	0,95	0,90	68,3	31,7	—	»
Id. - Bothal - C. de máquina (1).	80,90	5,33	9,64	0,96	0,77	2,40	—	62,3	37,7	7955	»
Id. - Rawensworth - id.	75,06	4,91	7,87	1,80	1,04	1,86	7,47	57,5	42,5	7356	»
Lancashire - Wigan - Cannel Coal (1)	79,23	6,08	7,24	1,18	1,43	4,84	—	60,3	39,7	—	Playfair y De la Beche.
Id. - id. - Rushy Park - C. de vapor (1)	77,65	5,38	10,91	0,50	1,73	3,83	—	59,4	40,6	—	(de Gherardi)
Yorkshire - Denaby Main - C. de maqu. (1) . . .	85,71	3,49	6,50	1,89	0,80	2,11	—	56,7	43,3	—	»
Staffordshire - Rowhurst - C. de gas	68,90	5,17	12,18	1,68	0,51	7,04	4,52	63,5	36,5	6825	»
Bristol - Timsbury - id. (2)	—	—	—	—	1,10	7,68	0,54	63,0	27,7	—	»
Escocia - Wilson Navigation - C. de maqu. (1) . .	86,64	4,99	4,06	1,26	0,84	2,21	—	70,5	29,5	7706	»
Id. - Hamilton Splint - C. de gas	71,84	5,24	8,51	1,39	0,52	2,95	9,55	54,5	45,5	7247	»
Id. - Bent - Cannel Coal (2)	—	—	—	—	0,87	3,22	6,25	53,8	36,3	—	Hislop
Id. - Ayrshire - Main - C. de vapor (1)	79,82	5,82	11,31	0,94	0,86	1,25	—	49,3	50,7	—	(de Gherardi)
Id. - Lesmahago - Cannel Coal (1)	73,44	7,62	11,77		1,14	6,03	—	43,3	—	—	»
Id. - Edimburg - Boghead (1)	63,10	8,91	7,25		0,96	19,78	—	—	—	—	»
Alemanes y austriacos											
Silesia superior (128 muestras).	55,46-81,50	3,82-5,38	5,91-15,23		0,29-2,80	1,77-23,68	0,70-7,79	—	—	5550-7730	Hinrichsen
Silesia inferior (24 muestras).	61,89-79,26	0,56-4,86	1,74-12,33		0,74-1,67	6,13-33,85	0,81-4,93	—	—	5120-7170	»
Prov. Renanas y Westfalia (38 muestras). . . .	58,82-84,24	3,83-5,48	2,13-11,25		0,71-4,77	3,01-23,52	0,42-7,01	—	—	6590-8000	»
Cuenca del Saar (5 muestras)	63,00-76,97	4,00-4,97	6,57-10,12		0,79-1,12	9,36-24,12	1,01-4,56	—	—	6000 7510	»
Sajonia (7 muestras).	53,01-76,62	3,13-4,91	7,75-10,80		1,03-2,24	5,25-31,04	2,65-6,23	—	—	4950-7270	»
Bohemia (6 muestras)	64,09-70,63	3,65-4,83	8,42-17,24		0,92-1,03	2,58-10,98	5,90-10,65	—	—	6026-6633	Foullon
Franceses											
Anzin (Nord) - C. graso (2)	83,75	4,39	5,76		—	5,00	1,10	73,70	20,20	8051	Mahler
Lens (Pas de Calais) - id. (2).	87,74	4,68	5,03		0,86	1,55	1,00	78,45	19,00	8614	»
Id. (id.) - C. de gas (2)	83,73	5,22	7,00		—	3,00	1,05	66,40	29,55	8395	»
Firminy (St. Etienne) - id. (2)	81,27	5,31	8,59		—	3,60	1,23	61,70	30,47	8161	»
Grand' Combe (Gard) - C. de cok (2).	87,16	4,27	4,16		—	3,80	0,61	82,80	12,79	8371	»
Blanzy (Côte d'Or) - C. seco de ll. l. (2).	74,73	5,17	11,75		1,28	4,85	3,50	55,55	36,10	7408	»
Creuzot (id.) - C. seco antracítico.	89,39	3,66	3,70		—	1,45	1,80	86,65	10,10	8404	»
Commentry (Allier) - C. de gas (2).	80,18	5,25	8,17		0,59	3,40	3,00	56,20	37,40	7870	»
Isère - Antracita (1)	94,00	1,49	0,85		—	3,66	—	—	—	—	Jacquelin
Belgas											
Grand Buisson (Mons) - C. graso (1).	83,40	5,40	7,76		—	3,44	—	—	—	—	De Marsilly
Belle Vue (Mons) - C. graso de ll. c. (1). . . .	86,38	4,48	6,09		—	3,05	—	—	—	—	»
Saint Martin (Charleroi) - C. graso de ll. c. (1). .	86,23	4,62	5,81		—	3,34	—	—	—	—	»
Beaulet (Charleroi) - C. seco antracítico (1) . . .	90,89	3,65	3,98		—	1,48	—	—	—	—	»

(1) Los datos de estos análisis se refieren al combustible seco; los de los otros al combustible sin desecar.

(2) En estos análisis los números de la columna *Cok* representan los tantos por ciento de carbón fijo (cok menos cenizas).

Sigue TABLA XXXIX.

CLASES	COMPOSICIÓN QUÍMICA							Cok	Materias volátiles	Poder calorífico	AUTOR
	Carbono	Hidrógeno	Oxígeno	Nitrógeno	Azufre	Cenizas	Humedad				
Rusos											
Diversos (16 muestras)	51,42-70,54	3,54-4,81	10,18-15,43		0,72-2,37	4,26-27,48	4,71-9,63	—	—	4900-6490	Hinrichsen
Koutschenkowo (Rusia mer.) - C. graso (1)	81,52	4,81	12,94		0,74	0,73	—	—	—	—	Alexejew
Americanos											
Pensilvania (3 muestras) (1)	76,60-80,10	4,35-4,61	8,41-10,22	1,05-1,10	0,65-1,30	5,38-6,35	—	—	—	—	Fischer
Id. (2 muestras) (2)	—	—	—		0,97-0,98	5,87-7,24	0,71-1,47	63,66-76,83	16,59-27,63	7875-8296	U. S. Geol. Survey
Virginia occidental (3 muestras) (2)	—	—	—		0,46-1,65	3,14-4,63	0,47-0,80	62,33-81,59	14,80-32,24	8167-8447	»
Illinois (2 muestras) (2)	—	—	—		0,48-0,95	5,68-8,58	4,00-7,67	57,69-58,56	28,86-28,96	6958-7056	»
Pensilvania - Antracita (2)	—	—	—		0,46-1,03	4,38-11,23	1,30-4,12	80,87-87,98	3,08-8,10	—	Penns. Geol. Surv.
Id. - id. (2)	86,45	2,00	2,20		—	5,90	3,45	87,93	2,72	7484	Mahler
Asiáticos											
Japón (6 muestras) (2)	—	—	—		0,23-0,53	1,82-6,86	1,42-2,45	45,87-53,42	43,18-48,71	—	—
China (4 muestras)	—	—	—		0,34-4,31	8,90-19,80	0,60-4,70	57,85-76,80	8,30-31,68	6809-7533	—
Antracitas italianas											
Oliano, Bormida (Liguria) (2)	—	—	—		—	25,43	6,78	65,30	2,49	5300	Mattirolo
Osiglia (Liguria) (2)	—	—	—		—	12,43	4,01	79,75	3,81	6500	»
Min. Prallet, La Thuile (Val d'Aosta) (2)	—	—	—		—	19,25	5,98	71,38	3,39	5780	»

(1) Los datos de estos análisis se refieren al combustible seco; los de los otros al combustible sin desecar.

(2) En estos análisis los números de la columna *Cok* representan los tantos por ciento de carbón fijo (cok menos cenizas).

COK

El cok usual de calefacción, que se obtiene como producto secundario de la fabricación del gas del alumbrado, partiendo de las hullas de llama larga, se presenta en terrones de color gris más o menos opaco, y muy porosos. En cambio el cok metalúrgico, que se obtiene de las hullas grasas de llama corta, es compacto y resistente, sonoro, gris claro, y presenta un brillo metálico. En todo caso el cok, restadas las cenizas, está esencialmente compuesto de carbono.

***

Un cok no mojado debería contener solamente 1-2 por 100 de humedad; si ha estado mojado, y después dejado secar al aire, puede contener hasta 5 ó 6 por 100. Las cenizas pueden llegar en algunos cokes hasta a 20 por 100, pero ordinariamente los buenos cokes contienen 4-10 por 100.

El cok contiene además en general 83-90 por 100 de carbono, 0,3-2 por 100 de hidrógeno, 2-6 por 100 de oxígeno, 1-2 por 100 de nitrógeno; el azufre puede llegar hasta 2-5 por 100, pero en el cok metalúrgico se requiere en general que no exceda de 1 por 100. El poder calorífico de los cokes no excesivamente ricos en cenizas varía entre 7000 y 8000 calorías.

En Inglaterra se requiere que un buen cok metalúrgico no contenga más de 4 por 100 de agua, 8 por 100 de cenizas y 0,5 por 100 de azufre; y que tenga un poder calorífico próximo a 8000 calorías.

COMBUSTIBLES CONGLOMERADOS

Los combustibles conglomerados (adobes) pueden ser de calidad muy varia, según los carbones de que provienen y según las materias aglutinantes con que pueden haberse amasado.

Los más importantes conglomerados son los de hulla, para los cuales la materia aglutinante más empleada es la pez, aunque se hayan propuesto otras muchas.

Los combustibles conglomerados se presentan lo más frecuentemente en forma de paralelepípedos de diversas dimensiones; pero se moldean también en cilindros, que a veces están perforados para favorecer el acceso del aire; otras veces tienen forma ovoidal.

En los conglomerados, además de las determinaciones señaladas en Métodos generales, es importante la *determinación de la cohesión* o *compacidad*, que puede hacerse con aparatos especiales, o bien mediante ensayos de aplastamiento en sentido normal a la cara más extensa (para los adobes de forma paralelepípeda).

En algunos casos se procede también a *ensayos de resistencia al calor*, para observar si los conglomerados se reblandecen manteniéndolos por algún tiempo a una determinada temperatura (por ejemplo, 6 horas a 60°).

La *determinación de la pez* usada como aglutinante se puede efectuar aproximadamente extrayéndola con un aparato Soxhlet con sulfuro de carbono, hasta que este líquido gotea incoloro (lo cual requiere al menos 10 horas) y pesando el residuo de la vaporización del disolvente, después de haberlo desecado a 120°. Pero ha de advertirse que de tal modo no se extrae más que el 50 ó 60 por 100 de la pez realmente usada.

***

Las condiciones a que deben satisfacer los conglomerados, varían mucho según las clases y según los usos. En general se exige siempre que sean homogéneos, poco friables, casi inodoros, no higroscópicos que no se disgreguen en el horno, y que no den mucho humo al arder.

Por lo que se refiere en particular a los adobes de hulla, la cantidad de pez empleada en su fabricación varía entre 5 y 10 por 100, y más habitualmente se mantiene alrededor de 8 por 100. La humedad no debe pasar de 5 por 100; las cenizas tampoco han de pasar de 19 a 10 por 100, pero con frecuencia las buenas clases no contienen más de 7 por 100; las materias volátiles oscilan de ordinario entre 14 y 24 por 100, y más comúnmente se mantienen alrededor de 16 por 100. Los buenos conglomerados de hulla no han de contener más de 1,20 por 100 de azufre; su poder calorífico ha de ser aproximadamente igual al de las buenas clases de carbón con que están preparados, y en general no debería ser inferior a 7500 calorías.

CAPÍTULO VII

ALQUITRÁN DE HULLA Y SUS PRODUCTOS

De la destilación seca del carbón mineral, que se lleva a cabo en la fabricación del gas del alumbrado y en la preparación del cok, se recoge, como producto secundario, el *Alquitrán bruto*. Sometido este a ulteriores tratamientos, da por destilación los *Aceites de alquitrán*, que según la temperatura a que se recogen se distinguen en *Aceites ligeros*, *medios*, *pesados*, *antracénicos*. El residuo es la *Pez*. De los aceites ligeros se obtienen luego, con otras destilaciones, el *Benzol* y los *Toluoles*, usados, como es sabido, en la industria de los colores, en la de los explosivos, y como disolventes. De los aceites medios, pesados, y antracénicos se obtienen otros productos usadísimos en la industria, como *Naftalina*, *Antraceno*, *Acido fénico*, *Bases piridicas*, *Aceites impregnantes*. De todos estos productos se trata separadamente en los subsiguientes párrafos, señalando los ensayos a que se deben someter.

Toma de la muestra.—Cuando se trata de líquidos muy viscosos, como generalmente en el caso del alquitrán bruto y de los aceites pesados y antracénicos, no es fácil preparar una muestra que represente exactamente la composición media de toda la masa. Para tomar una muestra semejante de los recipientes o depósitos en que está contenido el producto, se hace uso de una sonda cilíndrica de metal, de 4 a 5 cm de diámetro, obturable inferiormente por un tapón que se eleva o baja mediante un alambre que atraviesa la sonda. Sumérgese en el líquido la sonda abierta, y luego, cuando está llena, se cierra tirando del alambre a que está unido el tapón; se extrae la sonda y su contenido se vierte en un recipiente. Repítese la operación en diversas capas, con objeto de obtener una muestra que represente, de la mejor manera posible, la composición media de la masa. En cambio, si debe tomarse la muestra de líquidos más flúidos, basta revolver la masa antes de tomar la correspondiente porción.

Para los productos sólidos, como la naftalina y el antraceno, hay

BIBLIOTECA PÚBLICA PROVINCIAL BURGOS

que observar primero si toda la masa se presenta homogénea por el aspecto, y si así no fuera, tomar muestras de las diversas partes de la misma, mezclándolas luego cuidadosamente antes de proceder al análisis.

ALQUITRÁN BRUTO

Es un líquido negro, aceitoso, denso, de olor característico debido a la presencia de hidrocarburos aromáticos, fenoles, naftalina, bases pirídicas. Los ensayos que han de realizarse, cuando está destinado a la destilación, están expuestos en los n. 1, 2, 3, 4. Si está destinado a la combustión se determina el contenido en cenizas y el poder calorífico análogamente a como se verifica para los aceites minerales (véase Cap. Aceites minerales).

1. **Determinación del agua.**—Hay que tomar para esta determinación una muestra homogénea, y como el alquitrán tiene tendencia a dejar separar el agua que contiene, hay que tomar la muestra en cuanto se ha revuelto bien toda la masa, o bien se recoge con una pipeta el agua separada y se mide, procediendo después a la determinación del agua en la muestra, y agregándola a la separada.

En un matracito de destilación, de vidrio o de cobre, se pesan 100 g del producto, bien revuelto, se agregan 50 cm^3 de benzol (al 90 o al 50 por 100), se enlaza a un refrigerante, y se destila hasta 190°, empleando aproximadamente media hora, y recogiendo el destilado en una probeta graduada, en la cual se lee luego el volumen del estrato acuoso. En la industria se determina el agua directamente con la prueba de destilación, recogiéndola junto con los aceites ligeros, de los cuales se separa luego por reposo, y puede ser así fácilmente medida.

2. **Determinación del peso específico.**—Ante todo se elimina el agua del alquitrán. A tal fin se deja por 24 horas en un recipiente cerrado, colocado en un baño de agua calentada a no más de 50°, agitándolo de vez en cuando para facilitar la subida de las gotículas de agua y de las burbujas de aire. Cuando el estrato de agua se ha separado bien, se elimina por decantación o mediante un sifón, y del alquitrán así desaguado, se determina el peso específico a 15° C. Usase, si el alquitrán es bastante flúido, un densímetro o un picnómetro usual; pero si el alquitrán es muy espeso, puede usarse un picnómetro para cuerpos sólidos, de boca ancha y con tapón esmerilado prolongado en un tubo con señal de enrase, o también, según Lunge (1), con un pesafiltros común.

3. **Determinación del carbono libre.** — Según el método de

(1) G. Lunge y H. Köhler: *Steinkohlenteer und Ammoniak*, 5.ª ed., 1912, pág. 505.

Köhler (1), se hierven en un matraz cónico, con refrigerante de reflujo, 10 g de alquitrán con 25 cm^3 de ácido acético y 25 de toluol, y se filtra el líquido caliente a través de dos filtros reducidos a igual peso y colocados uno dentro del otro; el residuo que ha quedado en el filtro se lava con toluol caliente, hasta que el líquido pasa incoloro; sepáranse los dos filtros y se desecan a unos 120° hasta peso constante. La diferencia de pesos de los dos filtros da la cantidad de carbono libre.

Del contenido en carbono libre así obtenido, se puede deducir el rendimiento de un alquitrán en pez de dureza determinada, conociendo el contenido de esta última en carbono libre, por medio de la fórmula $x = \frac{100\,c}{k}$, donde c representa el carbono del alquitrán examinado y k el de la pez que de él se obtendrá.

Admitiendo, por ejemplo, que una buena pez de dureza media tenga un contenido k de 28 por 100, un alquitrán que contenga c por 100 de carbono libre dará $x = \frac{100\,c}{28}$ de semejante pez.

4. **Destilación fraccionada**. — La destilación fraccionada del alquitrán presenta algunas dificultades a causa de los movimientos subsultorios del líquido, los cuales son especialmente debidos a la presencia del agua en el alquitrán; por esto es necesario desaguar primero todo lo posible el alquitrán de la manera indicada, no llenar el matracito más que hasta la mitad, y calentar con mucha cautela, hasta que toda el agua haya sido eliminada. Puede servir para la destilación el mismo aparato que sirve para la destilación de los aceites minerales (Cap. VIII). También es útil hundir en el líquido el extremo de un tubo capilar que forma la prolongación de un tubo de vidrio que atraviesa el tapón del matracito de destilación, lo cual sirve para engendrar en el líquido una ligera corriente de aire con lo que resulta más tranquila la ebullición. Durante la primera parte de la destilación se hace uso del refrigerante, que se suprime cuando el destilado tiende a solidificarse en el tubo. En cuanto a los límites de temperatura, se suelen recoger cuatro fracciones sucesivas que son:

1.ª Porción hasta 170°, formada por los aceites ligeros.

2.ª Porción de 170° a 230°, formada por los aceites medios o carbólicos.

3.ª Porción de 230° a 270°, formada por los aceites pesados o de creosota.

4.ª Porción de 270° para arriba (destilada sin termómetro), formada por los aceites verdes o antracénicos.

---

(1) *Dingl. Polyt. Journ.* 1888, 270, pág. 233.

La destilación se interrumpe cuando habiendo destilado casi todo el alquitrán, las gotas que pasan adquieren un color rojizo intenso. Pésase también el residuo de la retorta, que corresponde a la pez.

En la industria la prueba de destilación se hace sobre cantidades mayores (de $^1/_2$ a 5 Kg) y en aparatos de metal, para obtener resultados más aproximados a los de la fábrica (1).

***

El peso específico del alquitrán de carbón mineral (seco) varía de ordinario entre 1,100 y 1,280: excepcionalmente puede ser inferior a 1. La composición del alquitrán varía bastante según los carbones de los cuales se ha obtenido, y según el modo de calefacción (retortas verticales u horizontales); y así varía también el rendimiento en productos de destilación; contiene de 10 a 35 por 100 de carbono libre. La cantidad de agua tolerada en la venta a las destilerías es de 4-5 por 100.

ACEITES LIGEROS DE ALQUITRÁN BRUTOS

El análisis de estos productos comprende las siguientes determinaciones:

1. **Determinación del peso específico.**—Se lleva a cabo con el areómetro o con la balanza de Westphal a 15° C.

2. **Destilación.**—100 cm^3 se destilan fraccionadamente en un matracito de vidrio, o mejor de cobre, de 150 cm^3 de capacidad, provisto de termómetro y enlazado a un refrigerante. La porción que pasa a 120° es el benzol bruto (con toluol, etc.), la de 120° a 170° es la nafta (*solvent naphta*); el residuo se considera como aceites medios. En los destilados se pueden ensayar las reacciones necesarias para reconocer la presencia de aceites ligeros de petróleo (*bencina*) o de la esencia de trementina (V. Benzoles, 3 *c*; V. también Esencia de trementina, en el tomo II).

3. **Determinación de los fenoles.**—Júntanse las fracciones obtenidas en la destilación precedente, lavando los recipientes en que estaban contenidas con xilol y pasando el conjunto a una probeta graduada de 500 cm^3 con tapón esmerilado. Agréganse 100 cm^3 de una solución de sosa caústica (D = 1,2) y se agita repetidamente. Déjase en reposo y se lee luego el volumen ocupado por el líquido sódico subyacente. El aumento de volumen dara el tanto por ciento de fenoles.

Para una determinación más exacta se recoge el estrato sódico, se evapora al baño maría, hasta que por adición de agua ya no se enturbia, y habiendo dejado enfriar, se acidula con ácido clorhídrico,

---

(1) LUNGE-BERL: *Chem. techn. Untersuchungsmethode*, vol. III, 6.ª ed., págs. 388-389.

se agrega cloruro de sodio y se mide el estrato de fenoles que se han ido separando.

4. **Determinación de las bases.**—El aceite privado de fenoles por el tratamiento precedentemente descrito, se trata con 30 cm^3 de ácido sulfúrico al 20 por 100 en una probeta graduada, y se agita repetidamente. El aumento de volumen del líquido ácido subyacente da el tanto por ciento de las bases en volumen. Estas se pueden también determinar directamente recogiendo el líquido ácido y agregando con cuidado una solución de sosa caústica (D = 1,40) en gran exceso, y midiendo luego las bases que se han ido separando.

***

El peso específico de los aceites ligeros está comprendido entre 0,900 y 0,950. Los aceites normales destilan aprox. 90 por 100 hasta 200° y tienen una D = 0,930. Contienen 5-15 por 100 de fenoles y 1-3 por 100 de bases.

ACEITES DE ALQUITRÁN MEDIOS Y PESADOS

En estos aceites se efectúan las siguientes determinaciones:

1. **Determinación del peso específico.**—Se hace como para los aceites ligeros.

2. **Destilación.**—Se somete a ella directamente el producto, destilándolo en matracito provisto de alargadera, sin refrigerante (para impedir la eventual cristalización de la naftalina), o bien sobre el producto privado de la naftalina, o también de los fenoles y de las bases, resultante de las determinaciones 3 y 4.

3. **Determinación de la naftalina bruta.**—Déjanse 0,5-2 Kg de aceite por 24 horas a la temperatura de 15°, y si conviene enfriando, para hacer cristalizar la naftalina, que se recoge después sobre un filtro de tela o de papel, a la trompa, y luego se exprime con una prensilla hasta haber expulsado toda la parte aceitosa, y se pesa: el peso hallado representa el contenido en naftalina bruta, de la cual se puede determinar, si conviene, el punto de solidificación y el de ebullición.

4. **Otras determinaciones.**—El aceite privado de la naftalina se trata con sosa cáustica para determinar los fenoles, y con ácido sulfúrico diluído para determinar las bases pirídicas, procediendo del mismo modo que se ha indicado para los aceites ligeros, n. 3 y 4.

***

Un *buen aceite medio* tiene un peso específico inferior a 1; destila al menos el 90 por 100, hasta 260°; contiene por lo menos 30 por 100 de naftalina bruta (punto de ebuilición 210°-220°). El aceite privado de la naftalina tiene un peso específico de 0,99-1,01, contiene 25-35 por 100 de fenoles (siendo aproximadamente $^1/_3$ ácido fénico) y aproximadamente 5 por 100 de bases.

El *aceite pesado* tiene un peso específico medio de 1,04, destila entre 200° y 300°; contiene principalmente naftalina y otros hidrocarburos sólidos, 8-10 por 100 de fenoles (principalmente cresoles y homólogos superiores) y aproximadamente 6 por 100 de bases piridicas.

ACEITES ANTRACÉNICOS

El análisis de los aceites antracénicos se limita, además de las determinaciones del peso específico y el comportamiento en la destilación, que se llevan a cabo como los aceites medios, a la determinación del antraceno, que se realiza convirtiéndolo en antraquinona mediante el ácido crómico (V. más adelante el art. Antraceno, n. 1).

***

Los aceites antracénicos tienen un peso específico aproximadamente igual a 1,1 y hierven entre 280°-400°; son sólidos a la temperatura ordinaria, y flúidos a 60°; contienen 2,5-3,5 por 100 de antraceno puro, y 6 por 100 aproximadamente de fenoles superiores.

PEZ

Distínguense, según el grado de consistencia, la *Pez blanda*, la *dura* y la *durísima*. Los ensayos que hay que hacer para reconocer a cuál de estas variedades corresponde una pez determinada, y por lo tanto a qué usos puede destinarse preferentemente, son los siguientes:

1. **Determinación del peso específico.**—Úsase el picnómetro como se hace de ordinario para los sólidos; las clases de pez muy duras deben pulverizarse antes.

2. **Determinación del carbono libre.**—Se procede como se ha dicho antes para el alquitrán (V. Alquitrán bruto, n. 3, pág. 428).

3. **Determinación de las cenizas.**—Quémanse en crisol de porcelana dos o tres gramos de pez en la mufla y se pesa el residuo.

4. **Determinación de las materias volátiles y cok.**—Como en los combustibles (véase). Es importante observar también el aspecto del cok que resulta, es decir, si es esponjoso, compacto o cementado.

5. **Temperatura de reblandecimiento y de fusión.**—Sirve mejor que las otras pruebas para distinguir el grado de dureza de la pez. En un vaso de vidrio que contenga aproximadamente medio litro de agua, se suspende un dado de pez de unos 13 mm de lado, o bien un disco de 4-5 mm de espesor, enhebrándolos en el extremo de un alambre, de manera que el cubito o el disco disten 5 cm del fondo del vaso; sumérgese en el agua un termómetro, de modo que su depósito esté situado a la misma altura que el cubito o el disco, y se calienta lentamente para que la temperatura aumente en 5° cada

minuto. De vez en cuando se extrae el cubito o el disco, para ensayar cómo se comportan apretándolos con los dedos; tómase como *temperatura de reblandecimiento incipiente* aquella a que la pez puede doblarse sin romperse; *temperatura de reblandecimiento* aquella a que se deja moldear entre los dedos sin esfuerzo; *temperatura de fusión* aquella a que comienza a gotear.

6. Distinción entre la pez de alquitrán, otras clases de pez y el asfalto natural. — Las diversas clases de pez y el asfalto natural se pueden distinguir por los caracteres señalados en el siguiente cuadro:

Pez de alquitrán mineral	Pez vegetal (Pez negra o naval)	Pez de petróleo	Pez de estearina	Betún natural
Negra, más o menos consistente, con olor de alquitrán.	Negra, con olor que recuerda el del alquitrán vegetal.	Negra, casi inodora.	Negra; olor de substancias grasas.	Negruzco, en general sólido y duro, a veces blando.
Poco soluble en alcohol; la solución da las reacciones de los fenoles; muy poco soluble en el éter de petróleo.	Muy soluble en alcohol, dando solución parda que contiene materias resinosas, y da las reacciones de los fenoles. Tiñe de pardo la solución de potasa.	Casi completamente soluble en éter de petróleo.	Insoluble en el alcohol y parcialmente en el éter de petróleo.	Insoluble en el alcohol; no da la reacción de los fenoles.
El destilado tiene reacción alcalina.	El destilado tiene reacción ácida.	En general no tiene número de saponificación.	Tiene número de saponificación y de acidez. Calentada, desprende acroleína.	

***

El peso específico de las clases de pez blandas es en general 1,250-1,265, el de las duras 1,275-1,280, el de las durísimas 1,275-1,280. El contenido en carbono es para las clases de pez procedentes del alquitrán del gas, rara vez inferior a 25-30 por 100, y para las de las retortas verticales y de los altos hornos es generalmente de 5-7 por 100. El contenido en cenizas para la pez del gas es inferior a 0,5 por 100, para la de los altos hornos superior a 1 por 100 (6-10 por 100). El rendimiento en cok oscila entre 30-60 por 100, y el aspecto de este cok es más o menos hinchado según el tipo de la pez de que se deriva (muy hinchado en las clases de pez durísimas, menos en las demás).

En cuanto al grado de reblandecimiento y de fusión, se pueden admitir para las diversas clases de pez, los siguientes límites:

pez *blanda*:	se reblandece a	40°	funde a	50°-60°
pez *dura*:	»	60°	»	70°-80°
pez *durísima*:	»	80°-85°	»	90°-120°.

Una buena pez para la fabricación de conglomerados deberá tener según Spilker (1): no más de 0,5 por 100 de cenizas; punto de reblandecimiento comprendido entre 60°-75°; solubilidad en la anilina 70-75 por 100 y en el sulfuro de carbono no inferior a 70 por 100; rendimiento en cok 45 por 100; aspecto del cok: cementado, no muy hinchado.

ACEITES IMPREGNANTES

Son ordinariamente aceites de creosota y aceites antracénicos, más o menos purgados de las substancias cristalizables, que se emplean para impregnar la madera a fin de conservarla mejor, especialmente en el caso de destinarla a traviesas de ferrocarril o a postes telegráficos.

En general los aceites impregnantes son líquidos rojoparduscos o negruzcos, más o menos fluorescentes, bastante viscosos, con olor mas o menos marcado de productos de destilación del alquitrán.

Los ensayos principales que el examen de estos aceites comprende son los siguientes:

1. **Determinación del peso específico.**—Se hace con un areómetro o con la balanza de Westphal a la temperatura de 15° C.

A veces se busca también el peso específico a temperaturas superiores, 25°, 45°, 50° C. En estos casos es necesario indicarlo en los resultados del análisis.

2. **Destilación.**—Verifícase en una retorta tubulada de unos 300 cm^3 de capacidad, provista de termómetro La retorta se llena con 100 cm^3 del líquido y el termómetro se instala de manera que el depósito se halle a unos 2 cm del líquido, y luego se calienta de manera que destilen 120 gotas por minuto, y se recoge el destilado en una probeta graduada, midiendo las diversas fracciones según está prescrito en los contratos.

3. **Determinación de los fenoles y de la naftalina.**—Las diversas fracciones obtenidas en la destilación precedente se juntan en una probeta graduada, y se tratan con 100 cm^3 de una solución de sosa cáustica (D = 1,15) saturada con cloruro de sodio. Agítase repetidamente, déjase en reposo: el aumento de volumen de la solución sódica da el tanto por ciento en fenoles. En el estrato aceitoso superior se determina la naftalina por enfriamiento (15°) de manera semejante a la descrita para los aceites medios.

---

(1) G. Lunge y H. Köhler: *Steinkohlenteer und Ammoniak*, 5.ª ed., pág. 521.

4. **Ensayo de la presencia de substancias sólidas.**—20 cm³ calentados a 40° deben mantenerse límpidos. Lo mismo debe ocurrir agregando 20 cm³ de benzol puro y agitando: la solución así obtenida, filtrada a través de papel no ha de dejar en él coloración parda notable.

5. **Otras determinaciones.**—Puede convenir la determinación de la temperatura de inflamabilidad, y de la viscosidad; estas determinaciones se hacen como para los aceites minerales pesados (véase capítulo VIII).

***

La composición de los aceites impregnantes varía con las condiciones de adjudicación de los ferrocarriles de los diversos Estados. Así se requieren de peso específico de 1,03-1,10 a 15° C o de 1,5 a 50°; con un contenido en naftalina de 5-30 por 100; con un contenido en fenoles de 5-10 por 100; con puntos de ebullición muy variables (1).

BENZOLES
(Bencinas de Alquitrán)

Los benzoles comerciales procedentes de la industria del alquitrán son mezclas, en proporciones variables, de benzol, toluol, xiloles, y contienen además etilbenzol, trimetilbenzoles y otros homólogos del benzol. Los diversos hidrocarburos puros se obtienen de los benzoles brutos mediante ulteriores y complicadas rectificaciones.

Los benzoles convenientemente rectificados son líquidos incoloros, de olor agradable, característico, límpidos; si aparecen turbios podrá ser debido a la presencia del agua.

Los ensayos y determinaciones que han de practicarse sobre estos productos son los siguientes:

1. **Determinación del peso específico.**—Se hace con la balanza de Westphal, con los densímetros o con el picnómetro, del modo acostumbrado.

2. **Destilación.** — Este ensayo, que sirve para caracterizar los benzoles comerciales, se puede realizar en un matracito de destilación ordinario, de modo análogo al descrito para los Aceites minerales ligeros; pero en la industria se lleva a cabo siguiendo las indicaciones de Kraemer y Spilker (2), procurando observar exactamente los detalles para obtener resultados comparables.

---

(1) Véase, para mayores detalles: LUNGE-KOHLER: *Steinkohlenteer und Ammoniak*, 5.ª ed., 1912, pág. 661; ALLEN'S: *Commercial organic analysis*, 4.ª ed., 1910, volumen III, pág. 368.

(2) MUSPRATT'S *Chemie*, 4.ª ed., 1905, vol. VIII, pág. 34.

El aparato de destilación empleado, representado en la fig. 37, está constituído por un recipiente de cobre *A*, de 0,6-0,7 mm de espesor, de unos 150 cm³ de capacidad, y de las dimensiones expresadas en la figura. Al cuello del recipiente se aplica un desflemador *B* de 14 mm de diámetro y 150 mm de longitud, provisto de una bola y de un tubito lateral, soldado en ángulo casi recto, y de 8 mm de diámetro. Al desflemador se aplica un termómetro, dividido en $^1/_{10}$ ó $^1/_5$ de grado (para los benzoles comerciales), de modo que el depósito venga a estar situado en el centro de la bola antedicha.

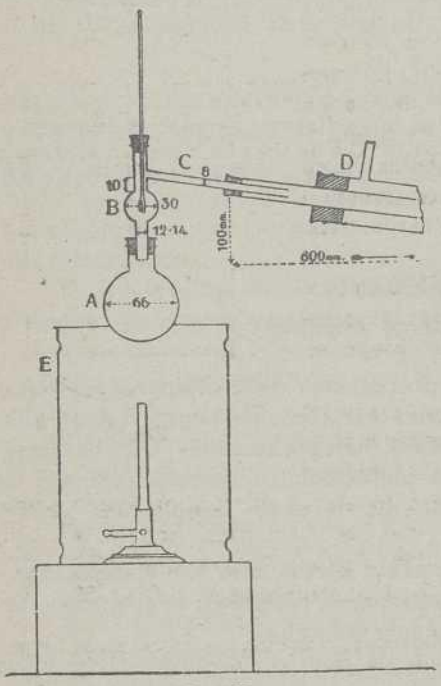


Fig. 37.

El recipiente de cobre se instala en la abertura circular de 50 mm de diámetro practicada en un cartón de amianto *E*, que a su vez se apoya en un hornillo cerrado lateralmente y provisto en la parte superior de cuatro orificios de 10 mm de diámetro para permitir la circulación del aire. En el hornillo está instalado un mechero Bunsen de 7 mm de abertura.

El tubo lateral del desflemador se enlaza a un refrigerante *D*, de 800 mm de longitud, inclinado de manera que el extremo enlazado al desflemador se halle 100 mm más alto que el extremo libre.

Con este aparato se someten a la destilación 100 cm³ del líquido en examen, conduciéndola de modo que destilen 5 cm³ por minuto (2 gotas por segundo) y recogiendo las fracciones que pasan a las diversas temperaturas (hasta 100°, 120°, 145°, 160°, 175°, 190°, según los diversos tipos de benzoles) en una probeta graduada, en la cual se van midiendo sucesivamente.

Para determinaciones exactas es necesario atender a la presión atmosférica, teniendo presente que para una presión de 720-780 mm, los tantos por ciento dados por la destilación deben rebajarse en 0,033 por 100 para las bencinas de 90 por 100, y en 0,077 para las bencinas de 50 por 100, por cada milímetro de presión por debajo de la presión normal de 760 mm, y aumentados en igual proporción por cada milímetro por encima de 760.

3. Determinación de los diversos hidrocarburos. —Para separar y determinar aproximadamente los diversos hidrocarburos contenidos en un benzol comercial, hay que someterlo a una destilación fraccionada procediendo de manera algo distinta de la antes descrita, operando sobre una cantidad bastante grande de substancia, en un aparato provisto de un buen desflemador. De ordinario se usa a este fin un recipiente de cobre de la forma y de las dimensiones indicadas (en milímetros) en la fig. 38, al que se adapta un desflemador Le Bel-Henniger de 6 bolas, de 60 cm de longitud, que se enlaza a un refrigerante y a un termómetro como en la destilación ordinaria y se destila 1 Kg del producto en examen, regulando la velocidad de destilación como se ha dicho en el n. 2, y recogiendo las sucesivas fracciones en recipientes tarados, que luego se vuelven a pesar.

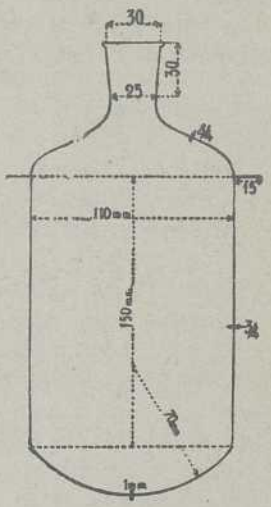


Fig. 38.

Para la separación de los diversos hidrocarburos puros hay que proceder a ulteriores destilaciones fraccionadas, teniendo presentes los correspondientes puntos de ebullición, pudiendo admitirse, para los hidrocarburos puros, los siguientes: benzol, 80°-81°; toluol, 110°-111°; xiloles, 138°-142° (*o*-xilol, 142°; *m*-xilol, 139°-140°; *p*-xilol, 138°-139°); etilbenzol, 137°; trimetilbenzoles, 163°-175°.

En el fraccionamiento de los diversos productos comerciales, se toman por base los siguientes límites de temperatura:

	Benzoles al 50 y 90 %	Benzol puro com.	Toluol	Xiloles
Primera fracción	hasta 79°	hasta 79°		
Benzol	79°-85°	79°-81°	hasta 109°	hasta 135°
Fracción intermedia . .	85°-105°			
Toluol	105°-115°		109°-110°,5	
Xiloles	residuo	residuo	residuo	135°-145°
Homólogos superiores, etc.				residuo

La separación de los tres xiloles entre sí, que por otra parte de ordinario no es precisa, no se puede hacer por destilación fraccionada, por ser demasiado próximos sus puntos de ebullición; mas para formarse un criterio aproximado sobre las respectivas cantidades contenidas en un xilol comercial, se puede considerar como *p*-xilol el destilado entre 135 y 137°, como *m*-xilol el destilado entre 137° y 140° y como *o*-xilol el destilado entre 140° y 145°. Adviértase por fin que los límites de temperatura señalados se refieren a las temperaturas no corregidas, es decir, señaladas por el termómetro con la escala no enteramente rodeada por los vapores del líquido.

4. Reconocimiento y determinación de las impurezas. — Las impurezas que se encuentran en los benzoles comerciales son principalmente el sulfuro de carbono, el tiofeno, los hidrocarburos parafínicos, la naftalina.

a) SULFURO DE CARBONO. Para el *reconocimiento cualitativo* se procede así: En un tubo de ensayo se agitan unos 10 cm^3 del benzol en ensayo, o mejor de las primeras porciones de su destilado, con 5 ó 6 gotas de fenilhidracina y luego se deja en reposo por una hora. Con tal de que exista 0,2 por 100 de sulfuro de carbono se forma un precipitado blanco de fenilsulfocarbazinato de fenilhidracina.

Para la *determinación cuantitativa* se utiliza la reacción del xantogenato amónico (Hoffmann), operando del siguiente modo:

50 gr del benzol en ensayo se mezclan con 50 gr de solución de potasa alcohólica (11 gr de KOH en 90 gr de alcohol absoluto) y se abandona luego la mezcla por algunas horas a la temperatura del ambiente. Agréganse 100 cm^3 de agua, agítase, se separa el estrato acuoso, se lava otras dos o tres veces el benzol con agua, reuniendo las aguas de loción con el estrato acuoso, y diluyendo el conjunto hasta 400 cm^3. En el líquido acuoso así obtenido o en una parte alícuota, el xantogenato potásico formado se determina volumétricamente con una solución valorada de sulfato de cobre (que contenga 12,468 gr de SO_4 Cu cristalizado).

Para proceder a la valoración, el líquido acuoso que contiene el xantogenato se acidifica con ácido acético y se va agregando la solución de sulfato cúprico hasta que el cobre se halle en exceso, es decir, hasta que una gota ensayada con ferrocianuro potásico de la conocida coloración parda. Del número de centímetros cúbicos de líquido cúprico empleado, multiplicándolos por 0,0076, resulta el tanto por ciento de CS_2 contenido en el líquido acuoso, y de aquí se deduce fácilmente el tanto por ciento contenido en el benzol ensayado.

b) TIOFENO. La *investigación cualitativa* se lleva a cabo con la reacción de la indofenina. Pónense en una cápsula de porcelana algunos gránulos de isatina, agréganse algunos centímetros cúbicos de ácido sulfúrico concentrado y purísimo, y luego el benzol en ensayo, cubriendo el conjunto con un vidrio de reloj y abandonándolo por algunas horas: en presencia de tiofeno se forman anillos azules alrededor de los gránulos de isatina.

El tiofeno solo se busca en los benzoles en que se ha garantizado la ausencia de este producto.

c) HIDROCARBUROS PARAFÍNICOS (bencinas de petróleo). Determínanse *cuantitativamente* transformando los benzoles en sulfoácidos solubles, procediendo según Kraemer y Spilker (1): 200 gr del

(1) MUSPRATT'S *Chemie*, 4.ª ed., vol. VIII, pág. 34.

benzol en ensayo se tratan en un embudo separador con 500 gr de ácido sulfúrico fumante (20 por 100 de anhídrido), agitando por un cuarto de hora, y enfriando si fuese conveniente; luego se abandona la mezcla por dos horas. Sepárase el ácido sulfúrico y se repite la operación otras dos veces. Recógese el aceite que habiendo quedado sin atacar flota en el ácido sulfúrico y representa la casi totalidad de los hidrocarburos (comprendidos los naftenos) contenidos en los 200 gr del benzol.

Para determinaciones exactas hay que recoger también los hidrocarburos que han quedado en suspensión en los líquidos sulfúricos empleados. A tal fin, viértense éstos lentamente y agitando, en el mismo peso de hielo triturado, previamente colocado en un matraz, de modo que la temperatura no llegue a pasar de 40°, luego el líquido obtenido se destila, tomando los primeros 50 cm^3, y se recoge el aceite que se ha ido separando en la superficie del destilado, para agregarlo a la cantidad obtenida directamente. El aceite total así obtenido se purifica repetidas veces con 30 gr de ácido sulfúrico fumante (con 20 por 100 de anhídrido), hasta que no disminuye más de volumen, se lava con agua y se mide el volumen, el cual, dividido por 2, dará la cantidad de hidrocarburos parafínicos contenidos en 100 de benzol ensayado.

d) Naftalina. Viértense 10 cm^3 del benzol en una cápsula de vidrio y se dejan evaporar espontáneamente: si existe naftalina queda cristalizada en las paredes de la cápsula.

5. Grado de refinación.—Los benzoles pueden contener cantidades más o menos considerables de substancias resinosas no separadas completamente por la refinación. La presencia de tales substancias se revela del siguiente modo:

a) Con el ácido sulfúrico. En una probeta de tapón esmerilado se ponen 5 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado y se agrega un volumen igual del benzol en ensayo; agítase por dos o tres minutos y luego se observa el color del ácido.

Los productos puros no dan el más mínimo color al ácido; los productos comerciales lo tiñen ligeramente, desde amarillo hasta pardo según el grado de refinación. La coloración se puede medir, comparando con soluciones típicas de bicromato potásico en ácido sulfúrico.

b) Con el bromo. Viértense en un vaso 5 cm^3 del benzol en ensayo, se agregan 10 cm^3 de ácido sulfúrico diluído (1:5) y luego una solución $\frac{N}{10}$ de bromuro y bromato potásico (en un litro: 9,9167 gr de K Br + 2,7833 gr de K Br O_3), lentamente, a intervalos de 5 minutos, y agitando bien, hasta que deja de ser absorbido el bromo puesto en libertad por la reacción. Esto lo delatan la coloración anaranjada que presenta el benzol y la coloración azul que toma el papel yoduro-almidonado. Del número de centímetros cúbicos de solución

bromurada se deduce la cantidad de bromo absorbida por el benzol (1 cm³ de solución $\frac{N}{10} = 0{,}008$ gr de bromo).

El grado de refinación está en razón inversa del bromo absorbido. La pérdida por ulterior refinación será de 1 por 100 por cada 0,2 cm³ de solución bromhídrica empleada.

* * *

Los benzoles que más comúnmente se hallan en el comercio pueden provenir de la destilación de aceites de alquitrán ligeros o de la de los aceites de loción obtenidos por agotamiento del gas de la fabricación del cok o del gas del alumbrado con los aceites pesados. Son mezclas en proporciones variables de benzol y homólogos superiores. En la siguiente tabla se dan algunos ejemplos de estos productos con los más importantes caracteres (Spilker):

Tabla XL. Caracteres y composición de algunos benzoles

Marcas y denominaciones	Peso específico a 15° C.	% de destilado a la temperatura de	Composición			
			Benzol	Toluol	Xiloles	Homólogos superiores
I (Benzol al 90 %)	0,880-0,883	90-93 % hasta 100°	84	13	3	—
II (Benzol al 50 %)	0,875-0,877	50-53 % » 100° 90-93 % » 120°	43	46	11	—
III.	0,870-0,872	90 % de 100°-120°	15	75	10	—
IV.	0,872-0,876	90 % de 120°-145°	—	25	70	5
V (Solvent naphta)	0,874-0,880	90 % de 130°-160°	—	5	70	25
VI (id.)	0,890-0,910	90 % de 145°-175°	—	—	35	65
Benzol pesado.	0,920-0,945	90 % de 160°-190°	—	—	5	95

Estos benzoles contienen cantidades variables de impurezas. Por ejemplo, el tiofeno está siempre presente en las primeras marcas; el sulfuro de carbono se encuentra en proporción de 0,2-1 por 100 en el Benzol I, y de 0-0,5 por 100 en el Benzol II, no existiendo generalmente en las marcas subsiguientes; los hidrocarburos parafínicos se hallan cuando más en la proporción de 1 por 100 en las marcas I, II y III, y en cantidad algo mayor en las siguientes. Por la acción del bromo los benzoles puros ya se coloran con $\frac{1}{10}$ de cm³ de solución bromhídrica, mientras que los benzoles comerciales requieren para teñirse 0,6-1 por 100 de bromo.

En cuanto al modo de comportarse los principales productos comerciales en la destilación fraccionada con desflemador para la separación de los diversos hidrocarburos (V. n. 3), lo muestran los siguientes ejemplos:

	Benzol I	Benzol II	Benzol puro com.	Toluol com.	Xilol com.
Primera fracción	1,0 %	0,3 %	0,5 %		
Benzol	78,8 »	18,3 »	98,0 »	0,3 %	1,3 %
Fracción intermedia . . .	10,0 »	47,5 »			
Toluol	8,0 »	23,7 »		97,3 »	
Xiloles	2,2 »	10,2 »	1,5 »	2,4 »	96,5 »
Homólogos superiores, etc.					2,2 »

La proporción de los tres isómeros en el xilol comercial es aproximadamente de 76,5 de *m*-xilol, 15 de *p*-xilol y 5 de *o*-xilol.

NAFTALINA

Hállase en el comercio en diversos grados de pureza: en estado *bruto*, teñida en pardo por aceites de alquitrán y por otras impurezas, y en estado de suficiente *pureza*, en cristales tabulares más o menos grandes, blancos o ligeramente amarillentos. Los ensayos a que ordinariamente se somete para determinar su pureza son los siguientes:

1. **Punto de fusión y de solidificación.** — Determínanse con el aparato de Shukoff (V. Cap. Aceites minerales, Parafina, n. 2), introduciendo en la probeta interior hasta llenarla casi por mitad, la naftalina en ensayo previamente fundida, y hundiendo en ella un termómetro dividido en $\frac{1}{10}$ de grado. El termómetro se cubre en el acto de la inmersión de una capa de naftalina solidificada, se agita hasta que esta capa queda fundida y se anota la temperatura, que indicará aproximadamente el punto de fusión. Entonces se comienza a agitar la masa fundida, con el mismo termómetro, hasta que comience nuevamente la formación de cristales de naftalina y la columna del termómetro se mantenga por algún tiempo estacionaria. La temperatura indicada en este momento se tomará como punto de solidificación (que en las naftalinas puras coincide con el de fusión).

2. **Presencia de productos aceitosos.** — 50 gr de naftalina se envuelven en varias hojas de papel de filtro, formando un paquete que se someterá en una prensa por 10 minutos a la presión de unas 150 atmósferas. Después se observa si el papel ha quedado más o menos manchado por el aceite absorbido. La naftalina será tanto peor cuanto hasta hojas más externas haya penetrado el aceite.

3. **Comportamiento con respecto al éter de petróleo.** — En un tubo de ensayo se tratan 2 gr de naftalina con éter de petróleo y se observa si la solución es límpida, y si presenta o no color.

4. **Comportamiento con respecto al ácido sulfúrico.** — Caliéntanse 4 gr de naftalina al baño maría en tubo de ensayo con 4 gr de ácido sulfúrico concentrado, hasta haber obtenido un líquido límpido, del cual se observa el color. Viértese la solución sulfúrica en unos 40 cm^3 de agua y se observa si la mezcla se mantiene límpida e incolora.

5. **Estabilidad a la luz.**—2 gr de naftalina se ponen en un vidrio de reloj que se tiene por 1-2 horas en un desecador en cuyo fondo se haya vertido ácido nítrico concentrado (no fumante). Obsérvase después si la naftalina ha quedado inalterada o si ha tomado color.

* * *

La *naftalina pura* del comércio es blanca o ligeramente amarillenta; funde a 79°,6-79°,8; no ha de manchar en modo alguno el papel (ensayo 2); debe volatilizarse completamente calentándola al baño maría; debe dar por el ensayo 3 una solución límpida, cuando más teñida de rosa o rojiza y que se mantenga límpida por dilución; ha de disolverse completamente en el éter de petróleo (ensayo 4); ha de mantenerse inalterable en el ensayo 5 (naftalinas algo impuras se coloran ligeramente en rosa).

ANTRACENO

El antraceno del comercio es siempre impuro: contiene principalmente naftalina, metilantraceno, carbazol, parafina, fenantreno, etc. El examen técnico del antraceno bruto se reduce a la determinación del antraceno puro en el contenido, y al reconocimiento de algunas de las impurezas mas nocivas en la técnica de los colores del alquitrán.

1. **Determinación del antraceno**. — El método usualmente empleado es el de Luck, que se funda en la transformación del antraceno en antraquinona por oxidación con ácido crómico. En un matraz de medio litro de capacidad, provisto de embudo de llave y enlazado a un refrigerante de reflujo, se calienta a la ebullición 1 gr de antraceno bruto con 45 cm^3 de ácido acético glacial, y a la solución hirviente se agrega, poco a poco, una solución de 15 gr de ácido crómico cristalizado en 10 cm^3 de ácido acético glacial y 10 cm^3 de agua, empleando en ello unas dos horas. Mantiénese luego el líquido en ebullición por otras dos horas, abandónase doce horas, agréganse 400 cm^3 de agua fría y se deja otra vez en reposo por tres horas. Después se recoge en un filtro la antraquinona precipitada, se lava primero con agua fría y luego con agua caliente ligeramente alcalina (1 gr de KOH en 1 litro) hasta que, acidificando el filtrado no se enturbie, y por fin con agua hirviente hasta desaparición de la reacción alcalina. El contenido del filtro se pasa mediante un delgado chorro de agua a una capsulita de porcelana, se evapora el agua y se deseca a 100° el residuo; se agregan 10 cm^3 de ácido sulfúrico fumante de peso específico 1,88, y se calienta por 10 minutos en baño maría hirviente. Abandónase la cápsula por doce horas en un ambiente húmedo, dilúyese el contenido con 200 cm^3 de agua fría, una vez frío se recoge nuevamente la antraquinona en un filtro, lávase como la primera vez, y por fin se pasa a una capsulita tarada, favoreciendo el desprendimiento de las últimas partículas con un delgado chorro de agua, se evapora, se deseca a 100° y se pesa. Para mayor exactitud se volatiliza en la misma cápsula, y se pesan las cenizas que quedan, para restarlas de la antraquinona

hallada. El peso de la antraquinona multiplicado por 0,8558 da el antraceno.

2. Reconocimiento de las impurezas.—Entre las más comunes impurezas, que son nocivas para algunas de las aplicaciones del antraceno bruto, por ejemplo para la preparación de la alizarina, hay que citar el metilantraceno, el carbazol, la parafina y el fenantreno. Descríbense estas substancias del siguiente modo: para su determinación cuantitativa, que rara vez y sólo para especiales fines se practica, se remite al lector a las obras especiales (1):

a) METILANTRACENO. Oxidando con el ácido crómico, como en el método ya descrito, el antraceno que contiene metilantraceno, esta última substancia se convierte en metilantraquinona, que se presenta en filamentos variadamente entrecruzados, y no en agujas como la antraquinona. Además la metilantraquinona se distingue de la antraquinona por su gran solubilidad en el benzol.

b) CARBAZOL. Se extrae el antraceno con éter acético; la solución se evapora, y el residuo se trata con algunas gotas de éter acético, al que se agregan algunas gotas de nitrobenzol y un poco de fenantrenquinona. La presencia de carbazol es revelada por la formación de característicos cristales tabulares de color cobrizo.

c) PARAFINA. Trátanse 10 gr de antraceno con 100 cm^3 de éter; la solución etérea separada se evapora, y el residuo se trata con 200 gr de ácido sulfúrico fumante (20 por 100 de anhídrido), por tres horas a 100°. Viértese todo en 500 cm^3 de agua, y luego, habiendo dejado enfriar, se recoge la parafina separada en la superficie se filtra, se lava bien con agua, se deja secar el filtro, se humedece con alcohol, y se recoge la parafina agregando éter. La solución etérea así obtenida se evapora, y el residuo desecado a 105° dará la parafina contenida en el antraceno ensayado.

d) FENANTRENO. Una regular cantidad (1 Kg) del producto en ensayo se disuelve en caliente en un volumen doble de toluol; déjase enfriar, separanse el antraceno y el carbazol cristalizados, y las aguas madres se destilan recogiendo aparte la porción que pasa entre 300°-340°, la cual contiene la mayor parte del fenantreno. 20 gr de este destilado se hierven con 30 gr de ácido pícrico y 300 cm^3 de xilol por media hora en matraz con reflujo, se deja enfriar por veinticuatro horas, y el fenantrenpicrato que se va separando se recristaliza en el alcohol en agujas de color amarillo rojizo que funden a 145°.

***

El *antraceno bruto* del comercio se halla en escamas cristalinas mas o menos apelmazadas, de color entre amarillento y pardo, de olor semejante

(1) LUNGE y KÖHLER: *Steinkohlenteer und Ammoniak*, 5.ª ed., 1912, pág. 616.

al de la naftalina; contiene, según el grado de purificación, de 30 a 90 por 100 de antraceno (el antraceno A inglés contiene de 40 a 50 por. 100).

El *antraceno puro* se presenta en cristales tabulares, blancos, con fluorescencia azul; funde a 216°,5, hierve a 360°; es poco soluble en el alcohol, en el éter, en la bencina de petróleo, en el sulfuro de carbono, en el benzol frío; es fácilmente soluble en caliente en el benzol, en la piridina y en el ácido acético glacial.

ÁCIDO FÉNICO

Hállase en el comercio el ácido fénico *bruto* llamado también ácido *carbólico bruto*, y el ácido fénico *puro*. El primero tiene composición muy variable; muchas veces designanse con tal nombre los aceites carbólicos de color amarillento hasta pardo intenso, que contienen además de cantidades variables de aceites neutros de alquitrán, fenol y homólogos (especialmente cresoles); otras veces se designan productos más ricos en fenoles, apenas teñidos de color rojizo, que cristalizan más o menos fácilmente por enfriamiento. El segundo es incoloro o ligeramente rojizo, cristalizable, y soluble en 15 partes de agua.

En los productos muy impuros se determinan los fenoles y los aceites neutros según el n. 2; en los otros productos se hace la determinación del agua, del punto de solidificación, el ensayo de solubilidad (según los n. 3, 4, 5) y si interesa, la determinación cuantitativa según Koppeschaar (V. n. 2).

1. Reacciones características de los fenoles.—Pueden servir las siguientes reacciones:

a) La solución acuosa de un fenol tratada con unas gotas de una solución diluída de cloruro férrico da una coloración violeta (con tal que no existan ácidos minerales y orgánicos, alcohol, éter, glicerina).

b) La solución acuosa de un fenol calentada ligeramente con un poco de amoníaco y algunas gotas de hipoclorito sódico, da una coloración azul intensa.

c) Agítase con agua la substancia en examen, y se trata la solución acuosa con agua de bromo: si existe fenol se forma un precipitado blanco voluminoso de tribromofenol, que primero es coposo, y luego se vuelve cristalino. Es soluble en los álcalis y reprecipita al acidular la solución alcalina. La reacción del tribromofenol (*Reacción de Landolt*) es sensible hasta 1:44000 aproximadamente. También los cresoles son precipitados por el agua de bromo. Pero hay que recordar que otras substancias orgánicas, además de los fenoles, dan un precipitado con el agua de bromo.

d) Reacción sensibilísima es la siguiente: En un tubo de ensayo se agita aproximadamente 1 cm^3 del aceite en examen con 1 cm^3 de alcohol, se agregan 2 cm^3 de agua y 1 cm^3 de solución de nitrazo

al 1 por 100 aproximadamente, preparada en el momento de usarla, y se vuelve a agitar: agregando entonces un poco de potasa cáustica, en presencia de fenoles el estrato acuoso se colora en rojo intenso.

2. Determinación de los fenoles y de los aceites neutros. — La determinación aproximada de los fenoles y de los aceites neutros en los fenoles brutos se puede hacer rápidamente agitando un volumen conocido de la muestra con un volumen doble de hidrato sódico al 10 por 100 en una probeta graduada provista de tapón, dejando luego sedimentar, y leyendo el volumen de los aceites neutros que se han separado. Este volumen, restado del de substancia empleado, da la cantidad de fenoles. A veces, para facilitar la separación de los aceites neutros, conviene diluir la muestra con un volumen igual de ligroína, que se resta después del volumen de los aceites neutros separados.

Como comprobación, se recoge después el estrato alcalino, se acidifica con ácido clorhídrico en otra probeta graduada y se lee el volumen de los fenoles que se separan.

Obtiénense resultados más exactos procediendo así: destílanse 120 gr del ácido carbólico bruto que se examina, hasta que sólo queden en el matraz unos 8 gr de residuo; el destilado se disuelve en éter y se agita repetidamente en un embudo de separación con sosa cáustica al 10 por 100. Júntanse luego los dos estratos alcalinos, lávanse varias veces con éter, acidifícanse con ácido clorhídrico diluído en un volumen igual de agua, y se extrae, por fin, repetidamente con éter el líquido ácido así obtenido, en un embudo de separación, para disolver los fenoles. La solución etérea de estas substancias lavada con agua, se vierte en un matraz pesado; destílase casi todo el éter, expúlsanse las últimas porciones de éter calentando el matraz después de haberlo cerrado con un tapón atravesado por un tubo vertical de bolas y un termómetro, cuidando de no pasar de 100°, y después de haber dejado enfriar se vuelve a pesar el matraz: el aumento de peso representa los fenoles.

Cuando el fenol *no va acompañado* de sus homólogos (cresoles, etc.), se puede determinar volumétricamente por el método de Koppeschaar, modificado por Seubert y Beckurts:

Úsase una solución de bromuro y bromato potásico en la proporción molecular 5 KBr+KBrO$_3$, que en presencia de un ácido libera el bromo según la ecuación: 5 KBr + KBrO$_3$ + 6 HCl=6 KCl+3 Br$_2$ + + 3 H$_2$O. Para proceder a una determinación, se pesa aproximadamente 1 gr de muestra (o más si el producto es pobre en fenoles), se disuelve en agua diluyendo el volumen hasta 1 litro, se toman 25 cm^3 del líquido y se ponen en un frasco de tapón esmerilado, agregando 50 cm^3 de cada una de las dos soluciones, de bromuro

potásico (6 gr en un litro) (1) y de bromato potásico puro (1,671 gr por litro); agréganse luego 5 cm³ de ácido sulfúrico concentrado, se cierra, se agita vivamente y se deja en reposo por un cuarto de hora. Por fin se agregan 10 cm³ de solución de yoduro potásico (125 gr en 1 litro) y el yodo liberado se valora con una solución decinormal de tiosulfato sódico, en presencia de engrudo de almidón. La cantidad de fenol contenida en los 25 cm³ empleados se halla ahora multiplicando por 0,001567 los centímetros cúbicos de tiosulfito decinormal empleados, y restando el producto de 0,047. Multiplicando por 40 la diferencia se tendrá la cantidad de fenol contenida en toda la substancia pesada.

3. Determinación del agua. — *a)* En los *productos brutos* se determina destilando 100 gr en matracito provisto de refrigerante y recogiendo en probeta graduada el agua, hasta que debajo de ella se han recogido 10 cm³ de los fenoles que simultáneamente han destilado. Mídese el volumen del estrato superior, y agregando 5 cm³ se tendrá el tanto por ciento de agua contenida en el volumen destilado. Si sobre el agua flotan aceites neutros, réstanse.

b) En los *productos menos impuros* se determina aproximadamente del siguiente modo: En una probeta graduada de 100 cm³ dividida en $^1/_5$ de cm³ y provista de tapón esmerilado, se agitan 50 cm³ de substancia con 25 cm³ de una solución saturada de sal común, y se deja separar luego el estrato acuoso: su aumento de volumen indica la cantidad de agua contenida en el ácido examinado.

4. Determinación del punto de solidificación. — Se hace en el aparato de Shukoff (V. Aceites minerales, Parafina, n. 2) introduciendo en la probeta interna 50 gr de fenol fundido, dejándolo luego enfriar lentamente y agitando con el termómetro. Cuando la temperatura ha descendido por debajo del punto de solidificación del fenol puro (42°), se introduce un cristalito de fenol; la masa comienza a cristalizar y el termómetro sube y luego queda estacionario. Anótase la máxima temperatura observada, que representará el punto de solidificación del producto ensayado.

5. Ensayo de solubilidad.—1 cm³ del producto se agita en probeta graduada con 15 cm³ de agua. Debe obtenerse una solución perfectamente límpida si el producto es puro. Los productos impuros se disolverán tanto menos cuantas más impurezas contengan.

***

El ácido fénico puro tiene un punto de fusión (solidificación) que oscila entre 40°-42°, y un punto de ebullición de 183°-184°. Pero hállanse en el comercio productos con punto de fusión más bajo (hasta 32°), lo cual depende de que contienen pequeñas cantidades de humedad y de cresoles.

(1) 5,95 gr redondeados en 6 gr por el pequeño contenido en cloruro potásico.

PIRIDINA

Obtiénese principalmente de los productos de destilación del alquitrán y se halla en el comercio en estado bruto o puro. La *piridina bruta*, también llamada *Bases pirídicas*, consta esencialmente de bases del grupo de la piridina, quinoleína, etc., y puede también contener otras bases aromáticas, pirrol, amoníaco; es un líquido incoloro o amarillento, de olor particular, penetrante, desagradable, y es fácilmente volátil e inflamable y soluble en agua. La *piridina pura* es incolora, miscible en todas proporciones con agua, éter; hierve a 116°-117°; D = 0,980. La piridina se emplea principalmente en estado impuro para la desnaturalización de los alcoholes para uso industrial, y se somete a las siguientes investigaciones:

1. **Color.**—Se coteja la coloración con la de un líquido que contenga 2 cm^3 de yodo $\frac{1}{10}$ normal en 1 litro de agua, empleando dos tubos de vidrio de 150 mm de longitud y 15 mm de diámetro, cerrados por discos de vidrio (pueden servir dos tubos polarimétricos), en uno de los cuales se pone la piridina y en el otro el líquido tipo.

Más cómodo es el uso de un colorímetro (V. Aceites minerales).

2. **Comportamiento con el cloruro de cadmio.**—A 10 cm^3 de una solución de 1 cm^3 de piridina en 100 cm^3 de agua, se agregan 5 cm^3 de una solución de cloruro de cadmio fundido (5 gr en 100 de agua destilada). Agítase fuertemente: debe formarse un abundante precipitado cristalino que se recogerá en un filtro de papel (9 cm de diámetro y 0,45-0,55 gr de peso), para secarlo durante una hora a 50°-70° y pesarlo.

3. **Rebusca del amoníaco.**—El amoníaco se descubre fácilmente en la piridina mediante la fenolftaleína o el papel de tornasol, sobre los cuales no ejerce acción alguna la piridina.

Para descubrir pequeñas cantidades de amoníaco es preferible usar el reactivo de Nessler (V. Aguas potables). Trátanse 10 cm^3 de una solución al 1 por 100 de la piridina en examen con 5 cm^3 de dicho reactivo: si no existe amoníaco, se forma solamente un precipitado blanco.

4. **Destilación.**—Destílanse 100 cm^3 en un matracito de vidrio, o en la práctica industrial de cobre, de unos 200 cm^3, de cuello corto y provisto de un desflemador de bola cuyas dimensiones están señaladas en la figura 39, el cual está enlazado a un refrigerante de 40 cm de longitud por lo menos, y lleva un termómetro cuyo depósito viene a estar situado en el centro de la bola. El matracito se calienta sobre un cartón de amianto con abertura circular, y de modo

que destilen 5 cm³ por minuto; cuando la temperatura llega a 140° se deja de calentar, pero se sigue recogiendo el líquido que todavía destila, y se mide el volumen del destilado. Prosíguese luego la destilación hasta la temperatura de 160° y se mide el volumen del destilado.

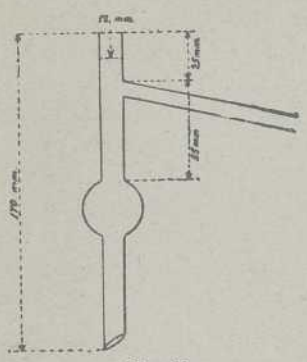


Fig. 39.

5. Comportamiento con el agua. — Trátanse 50 cm³ de la piridina con 100 cm³ de agua y se observa si los dos líquidos se mezclan completamente y si la mezcla queda límpida o más o menos opalina. La opacidad se puede determinar mejor observando la mezcla a través de un tubo, como se ha explicado en el n. 1, y atendiendo a la posibilidad o imposibilidad de leer un impreso de determinadas dimensiones.

6. Comportamiento con la sosa cáustica.—En una probeta graduada cerrada con tapón esmerilado, se agitan 20 cm³ de piridina con 20 cm³ de una solución de sosa cáustica de D = 1,4 (50 gr de hidrato sódico en 100 cm³) y se abandona por una hora; luego se lee el volumen de la capa superior, que está formado por las bases pirídicas. La diferencia entre los 20 cm³ empleados y el volumen de las bases da el agua contenida.

7. Valoración de las bases.—Mídense con una pipeta 10 cm³ de piridina, dilúyense con agua hasta 100 cm³, tómanse 10 cm³ de esta solución y se valoran con ácido sulfúrico normal. Como indicador se emplea el papel al rojo Congo (1) procediendo al toque, y continuando la adición de ácido hasta que una gota de líquido produce en el papel reactivo un anillo azul, que pronto desaparece. El resultado se expresa en centímetros cúbicos de ácido normal consumidos en la valoración.

Una determinación más exacta es la ponderal, propuesta por Francois (2), basada en la insolubilidad del compuesto de adición del cloruro de piridina con el cloruro de oro, en el éter anhidro. Pésase 0,1 gr aproximadamente del producto en examen, en una capsulita de porcelana, se agrega agua y luego 20-30 gotas de ácido clorhídrico, y un exceso de solución de cloruro de oro. Fórmase un precipitado, y el líquido queda teñido de amarillo intenso; evapórase al baño maría a sequedad, y cuando ha sido eliminado todo el ácido clorhídrico, se lava por decantación con éter anhidro, hasta que el líquido pasa incoloro (por haberse agotado el exceso de cloruro de

(1) Se prepara inmergiendo papel de filtro químicamente puro en una solución acuosa de rojo Congo al 1 por 100, y dejándolo luego secar.

(2) *Compt. Rendus*, 1903, vol. 137 (S), pág. 329.

oro). Calcínase el precipitado que queda en la misma capsulita, y se pesa el oro metálico formado. El peso obtenido, multiplicado por el coeficiente 0,401, da la cantidad de piridina contenida en la cantidad tomada para el análisis, cuando se trata de piridina pura. Si se trata de piridina bruta, el peso del oro obtenido se debe multiplicar por 0,5583 (deducido del peso molecular medio de las bases, igual a 110).

* * *

Los requisitos exigidos en las bases pirídicas destinadas a la desnaturalización, son los siguientes:

En el ensayo n. 1: Han de quedar incoloras, o menos coloradas que la solución valorada de yodo señalada.

En el ensayo n. 2: El peso del precipitado obtenido con el cloruro de cadmio no ha de ser menor de 0,025 gr.

En el ensayo n. 3: No han de contener amoníaco.

En el ensayo n. 4: Han de destilar al menos 50 cm^3 hasta 140° y no menos de 90 cm^3 (comprendidos los precedentes) hasta 160°.

En el ensayo n. 5: Han de mezclarse completamente con el agua y el líquido ha de quedar límpido o ligeramente opalescente.

En el ensayo n. 6: El estrato de bases pirídicas separadas debe tener por lo menos un volumen de 18,5 cm^3.

En el ensayo n. 7: Deben emplearse para la valoración no menos de 9,5 cm^3 del ácido sulfúrico normal.

CAPÍTULO VIII

ACEITES MINERALES Y PRODUCTOS DERIVADOS

Del *Petróleo bruto* se obtienen en la industria diversos productos, que pueden agruparse en las siguientes categorías:

1.° *Aceites ligeros*, cuyo punto de ebullición es inferior a 150° C.

2.° *Petróleo de alumbrado*, que comprende principalmente las fracciones que hierven entre 150° y 310°.

3.° *Aceites medios* (aceites de gas), que constituyen un producto intermedio entre el petróleo de alumbrado y los aceites pesados.

4.° *Aceites pesados*, que comprenden las fracciones destiladas por encima de 300°-310°, y se han sometido a tratamientos que los han vuelto aptos para servir de lubrificantes.

5.° *Residuos*, constituídos por lo que resta una vez destilados los aceites ligeros y medios y a veces también en parte los pesados, sin tratamiento ulterior.

6.° *Vaselina*, formada por hidrocarburos semisólidos a la temperatura ordinaria.

7.° *Parafina*, formada por hidrocarburos sólidos.

Productos análogos a los mencionados se obtienen en la destilación de los *esquistos bituminosos* y se conocen con el nombre de *Aceites de esquisto*. También de ellos se obtienen *Aceites ligeros*, *medios* y *pesados* y una cantidad notable de *Parafina*.

Análoga a esta última es la *Ceresina*, producto de refinación de la *Ozoquerita* o *Cera mineral*. En fin, un producto semejante por el aspecto a la ozoquerita es la *Cera montana*.

De todos estos productos se trata en los artículos que siguen; y al último se trata también de los *Lubrificantes*, tan usados en la industria y principalmente constituídos por aceites minerales.

Para la toma de muestras de estos productos son válidas las advertencias hechas a propósito de los alquitranes (pág. 427).

PETRÓLEO BRUTO

Es un líquido ordinariamente pardo o negruzco, pero a veces también rojizo o amarillento, de olor bituminoso característico; a menudo está enturbiado por la presencia de agua o de substancias sólidas en suspensión.

Los ensayos que han de efectuarse sobre el petróleo bruto son físicos y químicos.

1. Ensayos físicos

1. **Determinación del peso específico.**—Úsanse los densímetros o la balanza de Westphal; o bien, si la cantidad de muestra disponible es pequeña, o en el caso de determinaciones muy exactas, se usa el picnómetro. La determinación del peso específico se debe hacer a 15° C, o bien se debe reducir a 15° C el valor hallado a otra temperatura, corrigiéndolo, por cada grado por encima o por debajo de los 15°, con el coeficiente medio 0,0007 (0,0006-0,0008) de la siguiente manera: se multiplica la diferencia entre la temperatura a que se midió la densidad y la de 15° por 0,0007, para sumar el producto a la densidad medida, si la lectura de la densidad se hizo a temperatura superior a 15°, o bien se resta la corrección si la lectura de la densidad se hizo a temperatura inferior a 15° C.

2. **Destilación fraccionada.**—Para dar resultados concordantes, esta operación debe practicarse en aparatos de dimensiones exactamente determinadas, y procederse siempre de idéntico modo.

En la técnica comercial se usa generalmente a tal fin el matracito propuesto por Engler, cuyas dimensiones están señaladas en la figura 40.

Para proceder a la destilación se introducen 100 cm^3 de aceite en el matracito, se enlaza éste a un refrigerante de 60 cm de longitud, y se calienta protegiendo así la llama como el matraz con una envoltura de tela metálica.

La temperatura inicial de la destilación es aquella a la que la primera gota destilada sale del refrigerante unido a la tubulura lateral del matracito. La velocidad de destilación debe corresponder al paso de dos gotas de destilado por segundo. El líquido que destila se puede recoger separadamente en diferentes probetas graduadas, o bien en una probeta única de 100 cm^3, en la cual se procede sucesivamente a la lectura de los volúmenes del destilado a las diversas temperaturas. La destilación se da por terminada cuando

en el matracito no queda residuo, o bien cuando aparecen humos blancos. Las fracciones que en general se recogen son:

Bencina: hasta 150° C.

Petróleo de arder: de 150° C a 300° C.

Aceites pesados: a más de 300° C.

En los Laboratorios químicos de Aduanas italianos para la determinación de las fracciones que destilan bajo 310°, a los efectos arancelarios, se usa un matracito semejante al precedente, cuyas dimensiones pueden leerse en la figura 41. Procédese a la destilación introduciendo en el matracito 100 gr del petróleo y calen-

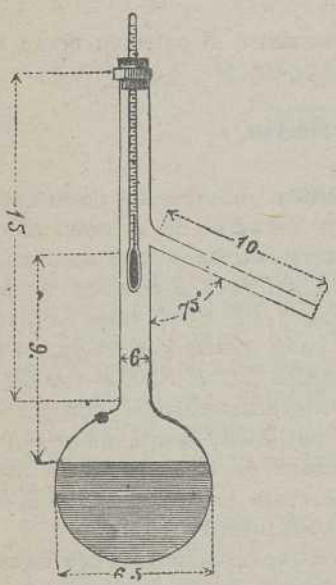


Fig. 40.

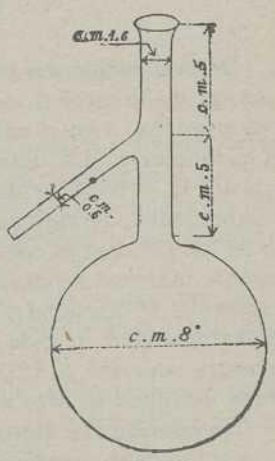


Fig. 41.

tando sobre tela metálica, con llama pequeña; en seguida se aumenta la llama, y al último puede llegar a ser necesario rodear el matracito con una envoltura de amianto. La velocidad de destilación debe corresponder al paso de 2 gr de destilado por minuto. Recógese el destilado que pasa hasta 310°, y pesase.

Si el aceite mineral en examen contiene mucha agua, es conveniente desaguarlo con cloruro de calcio, y luego decantarlo, antes de proceder a la destilación, para evitar sacudidas durante el caldeo.

3. Temperatura de inflamabilidad. — Llámase *temperatura de inflamabilidad* de un aceite mineral aquella temperatura a que empieza (o mejor, se hace sensible mediante determinada disposición experimental) el desprendimiento de vapores capaces de estallar, mezclados con el aire, al contacto de una llama.

Practícase esta determinación en los petróleos brutos por el mismo metodo que se expondra para los aceites ligeros. Pero

habiendo petróleos brutos que siendo pobres en aceites ligeros, tienen un punto de inflamabilidad algo elevado, recúrrese para ellos, según los casos, a los aparatos que sirven para el petróleo de alumbrado o para los aceites pesados (V. los correspondientes párrafos).

4. Temperatura de inflamación.—Es aquella temperatura a que el aceite mineral puesto en contacto con una llama se enciende y sigue ardiendo. Para su determinación véase Aceites minerales ligeros.

5. Determinación del poder calorífico.—Se practica en general solamente cuando los petróleos brutos deben ser usados como combustibles, como por ejemplo, los de ciertas procedencias (Texas, California); para proceder a ella se hace uso de la bomba calorimétrica de Mahler (V. Combustibles). Si el petróleo en examen es pobre en aceites ligeros se pesa directamente en la capsulita destinada a contener el combustible, tomando 1-1,5 gr; si en cambio es rico en substancias volátiles, conviene pesarlo en una esferilla de vidrio con puntas afiladas, por las cuales pasa el delgado alambre de hierro destinado a la inflamación; se coloca la esferilla en la cápsula y en el momento de cerrar la bomba se rompen las dos puntas para favorecer el contacto del oxígeno con el líquido.

2. Ensayos químicos

1. Determinación del agua (Método de Marcusson) (1). — Trátanse 100 cm^3 del producto con 50 cm^3 de xilol y se destila agregando algún trozo de pómez y calentando, preferentemente en baño de aceite, hasta que deja de pasar agua. El destilado se recoge en una probeta graduada donde se mide el volumen del estrato acuoso inferior.

2. Determinación de las substancias sólidas en suspensión.— Agítase el aceite con 20 veces al menos su volumen de benzol (para disolver la pez y el asfalto que pudiesen estar en suspensión), se deja en reposo por algunas horas, se filtra, se lava con benzol el residuo que queda en el filtro, se deseca y se pesa.

3. Determinación del azufre. — Se puede llevar a cabo por el método de Eschka (V. Combustibles), o bien en la bomba calorimétrica de Mahler. Usando el método de Eschka hay que tener la precaución de amasar 1 gr de aceite mineral con una cantidad de mixtura de magnesia y de carbonato sodopotásico suficiente para dar un polvo seco, y de cubrir esta mezcla, una vez puesta en el crisol, con una capa de la misma mixtura.

La determinación con la bomba calorimétrica de Mahler se

(1) Marcusson J., *Laboratoriumsbuch für die Industrie der Oele und Fette* (Halle a S., 1911).

puede hacer al mismo tiempo que la del poder calorífico, ya que durante la combustión de la substancia, el azufre en ella contenido se transforma en anhídrico sulfúrico, y éste en ácido sulfúrico.

Una vez quemada la substancia, se hacen pasar los gases de la combustión por unos 25 cm^3 de solución de carbonato potásico al 8 por 100, y se lava luego el aparato empleando unos 300 cm^3 de agua. Evapórase todo al baño maría hasta unos 500 cm^3, se filtra y se lava el filtro con agua caliente; acidifícase el filtrado con ácido clorhídrico, y se determina el ácido sulfúrico precipitándolo en estado de sulfato de bario. Del peso de éste se deduce el tanto por ciento de azufre (1 parte de $BaSO_4 = 0{,}1374$ partes de S).

Este método es asimismo aplicable a todos los derivados del petróleo bruto, y da siempre buenos resultados.

4. **Determinación de la parafina.**—Esta determinación se lleva a cabo por el método de Holde, una vez eliminadas las fracciones hirvientes por debajo de 300°. A tal fin se destilan rápidamente 100 gr del petróleo en examen, recogiendo el destilado hasta 300°. Si el residuo de la destilación es obscuro y turbio, como de ordinario sucede, se debe destilar también, después de haber quitado el termómetro y el refrigerante, recogiendo aparte todo el destilado por encima de 300°, hasta que sólo queda en la retorta un residuo fijo carbonoso. Pésase este segundo destilado (o bien el aceite que quedó en el matracito, en el caso de no haber sido preciso destilarlo) y sobre uno y otro se procede al tratamiento siguiente, sirviéndose del aparato representado en la figura 42.

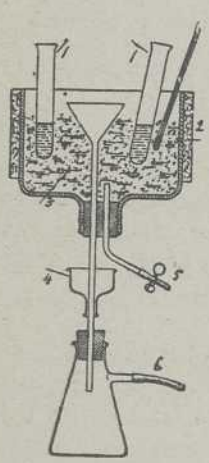


Fig. 42.

Consta este aparato de un recipiente envuelto en fieltro, que contiene una mezcla frigorífica de sal y hielo; en esta mezcla se sumergen los tubos (1-1), en que se hacen los ensayos, y el embudo que se ha de emplear luego para la filtración. El embudo se pone en comunicación con un frasco de vidrio resistente, provisto de un tubo (6) que se puede enlazar a una trompa aspirante. El aparato está provisto de otro tubo (5) para recoger el agua de fusión de la mezcla frigorífica.

Del aceite destilado, como antes se ha dicho, se toman 5-10 gr en un ancho tubo, y se disuelven en la cantidad necesaria de una mezcla en partes iguales de alcohol absoluto y de éter; pónese el tubo en la mezcla frigorífica para mantenerlo a unos —20°, y se agrega, agitando con el termómetro, más mezcla de alcohol y éter, hasta que las gotas aceitosas que se habían separado se hayan

disuelto de nuevo, y quede sólo insoluble la parafina. Fíltrase entonces con aspiración, en el embudo rodeado de la misma mezcla de sal y hielo para mantenerlo entre —15° y —20°, y luego se lava con la mezcla de alcohol y éter también enfriada (si existe parafina blanda conviene lavar con una mezcla de dos partes de alcohol y una de éter) y se interrumpe el lavado cuando algunos centímetros cúbicos del líquido que pasa, no dejan, evaporados, residuo aceitoso apreciable. La parafina que ha quedado en el filtro se disuelve luego en benzol caliente, recibiendo la solución en una cápsula de vidrio tarada; evapórase el benzol al baño maría, que al final ha de hervir vivamente, se deseca por ¼ de hora a 105°, se deja enfriar en un desecador y se pesa. De la cantidad de parafina hallada en los aceites que hierven a más de 300° se deduce el tanto por ciento contenido en el aceite mineral dado.

INSTITUTO INTERAMERICANO DEL PETRÓLEO - REVISTA PARA BIBLIOTECAS

Hay que advertir que con este método queda una pequeña cantidad de parafina en disolución en la mezcla de alcohol y éter: debe agregarse en consecuencia 0,2 por 100 cuando se trata de aceites muy flúidos y 0,4 por 100 cuando se trata de aceites tan ricos en parafina que empiezan a abandonarla a la temperatura de 15°.

5. Reconocimiento y determinación del asfalto.—Generalmente se distinguen en los petróleos brutos dos clases de asfalto: *asfalto duro* y *asfalto blando*.

1. ENSAYO CUALITATIVO. a) *Del asfalto duro*. Agítanse unos 0,3 gr de aceite en un tubo de ensayo con 20 cm³ de éter de petróleo de peso específico no superior a 0,700 y se deja en reposo por una noche; si hay asfalto duro, se deposita en forma de copos negruzcos solubles en el benzol.

b) *Del asfalto blando*. En un tubo de ensayo se disuelven unos 0,5 gr de aceite en 15 cm³ de éter, y se agregan 7,5 cm³ de alcohol de 96°; si existe asfalto blando, precipitará en forma de copos que se reunirán en una masa viscosa adherente a las paredes del tubo y soluble en el benzol.

2. DETERMINACIÓN CUANTITATIVA. a) *Del asfalto duro*. La determinación cuantitativa del asfalto duro se lleva a cabo agitando en un matraz de 1 litro unos 5 gr de aceite (o aun más si se trata de productos pobres en asfalto) con 200 cm³ del mismo éter de petróleo usado para el ensayo cualitativo, y dejando por un día en reposo; luego se decanta el líquido en un filtro de pliegues, pasando también a éste las substancias insolubles, y lavando el matraz y el filtro con bencina hasta que algunas gotas del líquido filtrado, evaporadas, no dejen residuo alguno aceitoso. Disuélvese en seguida, sobre el mismo filtro, con benzol caliente, el residuo insoluble, se evapora el benzol al baño maría en una cápsula tarada, se deseca el residuo a 105°, se deja enfriar y se pesa.

b) *Del asfalto blando.* Para la determinación cuantitativa del asfalto blando se disuelven 5 gr del producto en un frasco con tapón esmerilado, de unos 300 cm^3 de capacidad, en 25 volúmenes de éter, y a la solución se agrega, con auxilio de una bureta, gota a gota y agitando, 12 ½ volúmenes de alcohol de 96° Déjase cinco horas en reposo a 15° C y se filtra, lavando luego el frasco y el precipitado con la mezcla de alcohol y éter (1:2) hasta que el líquido de lación no deje por evaporación residuo alguno aceitoso, o cuando más, indicios de substancias pecientas.

El precipitado, que puede contener además del asfalto la parafina, se disuelve en benzol, la solución se evapora, y el residuo se trata en caliente y repetidas veces con alcohol de 96° (unos 30 cm^3) hasta que los extractos alcohólicos, una vez enfriados, no abandonen más parafina. El residuo, constituído solamente por asfalto blando, se deseca por ¼ de hora a 105° y se pesa.

Para la precipitación del asfalto en los aceites minerales, además de la bencina y la mezcla alcohólica etérea, han sido propuestos la butanona, el alcohol amílico y el éter acético. La determinación cuantitativa usando la butanona ha sido estudiada por Schwarz (1), pero está todavía en estudio la determinación con alcohol amílico y con éter acético.

Hay que observar que con los diversos disolventes se precipitan cantidades y calidades diferentes de substancias asfálticas, y por esto los resultados del análisis no representan valores absolutos, sino relativos, con respecto a un mismo disolvente.

6. Acción del ácido sulfúrico concentrado.—El ácido sulfúrico concentrado precipita del petróleo bruto substancias asfálticas y pecientas, en mayor o menor proporción según la calidad del producto. Es, por tanto, útil en muchos casos, la determinación de esas substancias asfálticas y pecientas, determinación que se lleva a cabo del modo siguiente:

En una probeta graduada de tapón esmerilado se toman 20 cm^3 del aceite en examen, y se agregan 80 cm^3 de éter de petróleo (peso específico 0,700, y reconocido mediante un ensayo preliminar como no atacable por el ácido sulfúrico concentrado); conseguida la disolución del aceite, se agregan 10 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado (66° Bé), se agita la mezcla por un minuto y se deja en reposo hasta que el líquido se divida claramente en dos capas. Léese el volumen de la inferior, constituída por una substancia negra y espesa, se resta el volumen del ácido agregado (10 cm^3) y la diferencia indica la cantidad de asfalto y substancias pecientas de 20 cm^3 de aceite; multiplicando esa diferencia por 5 resulta el tanto por ciento de substancias asfálticas y peceñas.

---

(1) *Chem. Zeit.*, 1911, 35, pág. 1417.

* * *

Los *petróleos brutos* tienen un *peso específico* que puede variar entre 0,771 y 1,020. Entre las dos principales clases de petróleos brutos, los rusos suelen ser más pesados que los americanos.

En cuanto a la *destilación fraccionada*, los buenos petróleos americanos contienen en general muchos aceites ligeros e iluminantes; sus fracciones pesadas contienen cantidades bastante notables de parafina. En cambio los petróleos rusos ceden menor cantidad de destilados ligeros y medios, pero abundan las fracciones pesadas, aunque pobres en parafina. Los petróleos de Galitzia y Rumanía son en general ricos en fracciones medias, y las pesadas contienen parafina. Los petróleos italianos son de ordinario más ricos en fracciones ligeras y medias que en fracciones pesadas.

El *punto de inflamabilidad* es casi siempre próximo a 0°, pero varía según el mayor o menor contenido en aceites ligeros.

El contenido en *azufre* es en general pequeño (menos de 1 por 100), pero en algunos casos, como por ejemplo, en los petróleos de Texas y de California, se halla en mayor cantidad (4-5 por 100).

El *poder calorífico* de los petróleos brutos oscila en general entre 10000 y 11000 calorías; disminuye al crecer el peso específico. Empléanse generalmente como combustibles sobre todo los petróleos pobres en fracciones ligeras, como por ejemplo, los de Texas, de California y de México; son preferibles a este fin los petróleos menos ricos en azufre, aunque pueden también emplearse los que lo contienen en cantidades mayores.

ACEITES MINERALES LIGEROS

(Bencinas)

Son líquidos volátiles, movibles, incoloros o ligeramente amarillentos, generalmente límpidos, a veces opalescentes, y en este caso inducen a sospechar la presencia de agua.

Para el examen de estos productos son necesarios los siguientes ensayos y determinaciones.

1. Determinación del peso específico. — Procédese según los métodos indicados para los petróleos brutos, a la temperatura de 15° C.

Para la determinación de la densidad de las bencinas para fines aduaneros, úsanse en las Aduanas italianas dos tipos de termoareómetros: uno que comprende las densidades entre 0,610 y 0,700, y otro de 0,680 a 0,770. Mediante tablas especiales publicadas por el Ministerio de Hacienda (1) se reducen las lecturas de las densidades efectuadas a diferentes temperaturas a la normal de 15°. Conociendo luego el peso de una partida cualquiera de bencina, las mismas tablas indican el modo de calcular el volumen a 15°.

---

(1) Tablas para la determinación de la densidad y del volumen a 15° C, de los aceites minerales, Roma, 1912.

Además de servir para caracterizar los diversos productos comprendidos bajo el nombre de aceites ligeros de petróleo, da indicios el peso específico de la presencia de benzoles, y a veces de esencia de trementina y de aceites ligeros de resina, porque todos estos productos tienen un peso específico mucho mas elevado (de 0,86 o más).

2. Destilación.—Usanse los mismos matracitos que se han descrito para la destilación de los petróleos brutos, enlazándolos a un buen refrigerante y calentándolos en baño de arena, con un mechero cuya llama esté enteramente encerrada en una jaula de tela metálica, para evitar la inflamación de los vapores en caso de rotura del matracito.

Obsérvase la temperatura a que comienza la destilación, y se recoge el destilado en una probeta graduada, observando de 10° en 10° el volumen del líquido destilado; o bien se recogen estas sucesivas fracciones en recipientes separados, ya tarados, que luego se vuelven a pesar. Si no todo el líquido ha pasado por debajo de 150°, se suspende la destilación a esta temperatura y se pesa el residuo en el matracito.

Cuando convenga una separación mucho más exacta de las sucesivas fracciones, se puede emplear también un matracito unido a un desflemador.

Cuando se trata de aceites muy ligeros y rectificados, es útil también un sencillo ensayo de evaporación al baño maría, para observar si deja residuo, o una prueba de vaporización espontánea sobre papel de filtro, para asegurarse de que no queda sobre el papel mancha aceitosa alguna.

En la prueba de destilación, si se desea obtener resultados muy exactos, hay que tener en cuenta la presión atmosférica, si ésta discrepa en ± 5 mm de la normal (760 mm).

3. Temperatura de inflamabilidad.—Empléase para esta determinación el recipiente interior *A* del aparato de Abel (V. Petróleo de alumbrado, Ensayos físicos, n. 4), el cual se coloca en un recipiente metálico de unos 6 cm de altura y 9 cm de diámetro que contenga alcohol; éste a su vez se instala en un depósito mayor, también de metal y revestido de fieltro y en el que se pone también alcohol. Introdúcese en el alcohol ácido carbónico sólido, hasta que el termómetro sumergido en el líquido en examen indique — 50° a — 60°, y luego se va dejando subir la temperatura, y se da principio a las observaciones, procediendo como se expondrá para el petróleo de alumbrado.

Esta determinación se lleva a cabo muy rara vez, sabiéndose a priori que las bencinas tienen puntos de inflamabilidad bastante bajos, generalmente muy por debajo de 0°, excepción hecha de algunas bencinas pesadas que pueden tener puntos de inflamabilidad hasta ligeramente superiores a 0°.

4. **Temperatura de inflamación.**—Para determinar la temperatura de inflamación, una vez determinada la de inflamabilidad con arreglo al n. 3, se separa la tapa del mencionado recipiente *A*, y a cada medio grado de aumento de temperatura se aproxima una llama a la superficie del líquido. Considérase como temperatura de inflamación aquella en que se obtiene la combustión persistente del líquido.

Esta determinación se practica raramente, por las mismas razones señaladas en el número precedente, siendo la temperatura de inflamación superior en pocos grados (3°-4°) a la de inflamabilidad.

5. **Grado de refinación.** — Reconócese si un aceite ligero está más o menos rectificado, por los siguientes ensayos:

a) Se agita el producto en examen con un volumen igual de ácido sulfúrico concentrado y se observa si después de la separación, el estrato ácido queda teñido.

b) Agítase con agua hirviente el líquido en examen, y se observa si después de la separación presenta el agua reacción ácida para el tornasol, y se enturbia con cloruro de bario.

c) Hiérvese por algunos minutos el líquido en examen con alcohol adicionado de algunas gotas de amoníaco, y se trata luego con un exceso de nitrato de plata, observando si aparece un pardeamiento.

6. **Reconocimiento y determinación de los benzoles.** — Descúbrense los benzoles por los siguientes ensayos:

1. ENSAYOS CUALITATIVOS. *a)* Según Holde se agita pez de alquitrán, previamente lavada con bencina de petróleo (D=0,70-0,71) hasta que no se disuelva absolutamente nada más, con los aceites ligeros en examen, que se teñirán de pardo, si contienen bencinas de alquitrán.

Con este ensayo sólo se puede revelar la existencia de 5-10 por 100 de benzoles.

b) Trátanse 5 cm^3 de los aceites ligeros en examen, en un matracito enlazado con un refrigerante de reflujo, y sumergido en un vaso de agua, con ácido nítrico fumante, que se agrega poco a poco hasta que no se desprenden más vapores rojos (bastan generalmente 20 cm^3 de ácido). Cuando la reacción ha terminado, se vierte el contenido del matracito en una probeta graduada de 100 cm^3, que contenga alcohol de 60°. Se lava el matracito con alcohol de la misma concentración, que se vierte también en la probeta, se completan los 100 cm^3 y se agita. Los nitroderivados, formados si existían benzoles, disuélvense en el alcohol, y el aceite mineral se mantiene sin disolver; léese el volumen, y si es inferior a 5 cm^3 se deberá a que existen benzoles.

Este ensayo es sólo exacto para los aceites ligeros constituídos por hidrocarburos parafínicos, los cuales no son atacados por el ácido nítrico.

2. DETERMINACIÓN CUANTITATIVA. Síguese el método de Krämer y Böttcher, fundado en la absorción de los hidrocarburos aromáticos mediante el ácido sulfúrico de peso específico 1,84 a 15° C, es decir, preparado con 80 partes de ácido concentrado y 20 partes de ácido fumante. En un matracito de unos 75 cm^3 de capacidad, prolongado en un largo cuello graduado en $^1/_{10}$ de cm^3 por 50 cm^3, se vierten 25 cm^3 del aceite en examen y 25 cm^3 del mencionado ácido sulfúrico, se agita durante un cuarto de hora y luego se deja en reposo; al cabo de media hora se vierte en el matracito ácido sulfúrico concentrado, hasta que las bencinas se hayan acumulado en el cuello graduado, y al cabo de una hora se lee el volumen de la capa que forman. De la diferencia entre el volumen primitivo y el ahora leído se deduce el tanto por ciento de hidrocarburos aromáticos.

7. **Reconocimiento de la esencia de trementina.**—Síguese el mismo procedimiento expuesto para la rebusca de los aceites minerales en la esencia de trementina, que es el caso que más comúnmente se presenta en la práctica (V. Cap. Trementina y sus productos, Esencia de trementina, n. 9, en el tomo II).

***

Los *aceites ligeros brutos* son ordinariamente amarillentos, y contienen a menudo cierta cantidad de aceites menos volátiles. En cambio los productos *rectificados* han de ser incoloros, y deben dar resultado negativo en los ensayos descritos en el n. 5.

Los *aceites ligeros rectificados* se dividen, según la temperatura a que destilan, en diversos productos, cuya nomenclatura es muy variable con las costumbres comerciales de los diversos países. Ordinariamente se distinguen los siguientes productos:

Nombre del producto	Peso específico	Temperaturas entre las que destila
Éter de petróleo ligero (Gasolina I)	0,620-0,660	30°-80°
Éter de petróleo pesado (Gasolina II, Bencina ligera).	0,660-0,680	30°-95°
Bencina para automóviles de lujo	0,680-0,705	60°-100°
Bencina para automóviles comunes	0,690-0,725	60°-120°
Bencina para automóviles pesados (autocarros, etc.) .	0,720-0,770	60°-150°
Bencina común (Nafta C)	0,670-0,720	60°-100°
Ligroína (Nafta B).	0,707-0,730	80°-120°
Aceite de limpiar, Nafta (Nafta A).	0,720 0,758	120°-150°
Sucedáneo de la esencia de trementina	0,730-0,750	110°-150°

Por lo que se refiere a los límites señalados para los puntos de ebullición de las bencinas para automóviles, hay que observar que no bastan ellos para servir de base a formar juicio respecto a su calidad, por depender ésta esencialmente de las proporciones de las *diversas fracciones* que destilan entre los límites citados. Así, por ejemplo, algunas marcas de

bencina destilan en su mayor parte antes de 90° y son las mejores, otras destilan por más de la mitad a más de 90° y son las peores.

El poder calorífico de las bencinas para automóviles es de unas 11 000, 11 200 calorías.

PETRÓLEO DE ALUMBRADO

El petróleo de alumbrado es un líquido límpido, escurridizo, a veces incoloro, pero ordinariamente más o menos amarillento, fluorescente, de olor característico. Los ensayos a que se somete pueden ser físicos o químicos.

1. Ensayos físicos

1. **Color.**—El color del petróleo sirve a veces de base para los contratos comerciales; determínase su intensidad mediante el colorímetro de Stammer (fig. 43), que consta de dos cilindros verticales de latón, ennegrecidos por dentro; en uno de ellos, cerrado inferiormente por un vidrio, se pone el líquido en examen y en el otro se pone el vidrio-patrón, teñido mediante el óxido de urano con una intensidad determinada; debajo de los dos tubos hay una superficie blanca reflectora. Por medio de dos prismas, los dos colores que se comparan se observan en las dos mitades del campo circular de un ocular. El espesor del líquido se puede variar, corriendo verticalmente, mediante un botón, el sistema de prismas junto con el tubo que lleva en su extremo inferior un vidrio y se hunde en el cilindro que contiene el líquido. Por tanteos se llega a obtener la uniformidad del campo, y entonces sobre una graduación grabada en la parte posterior, se lee, en milímetros, el espesor de la capa líquida cuya intensidad de color es igual a la del vidrio-patrón.

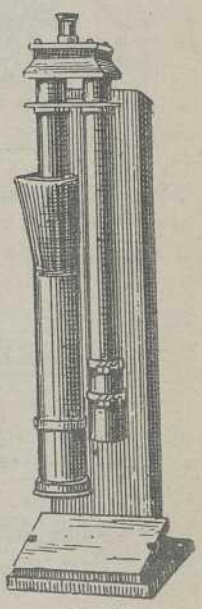


Fig. 43.

Comercialmente se distinguen cuando más cuatro gradaciones de color, indicadas con los nombres de «standard white», «prime white», «superfine white» y «water white»; las cuales corresponden por término medio, en el colorímetro de Stammer, a los siguientes espesores:

Standard white.	=	50	mm
Prime white	=	86,5	»
Superfine white.	=	199	»
Water white.	=	310	» o más.

En Inglaterra y Rusia es muy usado el colorímetro de Wilson (1), en el cual, en vez del vidrio-patrón único, se emplean cuatro vidrios de color, correspondientes a los tipos comerciales.

2. Determinación del peso específico. — Como en los petróleos brutos, a la temperatura de 15° C.

Para la determinación de la densidad del petróleo para fines aduaneros, se usa en las aduanas italianas un termoareómetro graduado entre las densidades de 0,750-0,840. Mediante unas tablas publicadas por el Ministerio de Hacienda (2) se reducen las lecturas de las densidades, efectuadas a diversas temperaturas, a la normal de 15° C. Conociendo además el peso de cualquier partida de petróleo, las mismas tablas indican la manera de calcular el volumen a 15°.

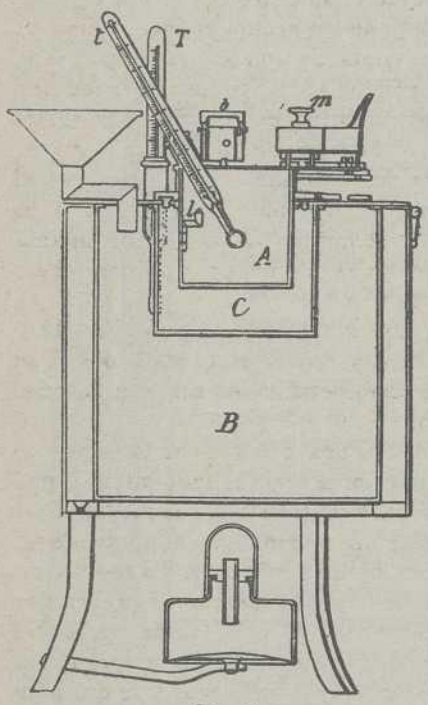


Fig. 44.

3. Destilación fraccionada.—Se procede siguiendo las mismas normas descritas para los petróleos brutos.

4. Temperatura de inflamabilidad. —Para determinar la temperatura de inflamabilidad en los petróleos de alumbrado se han propuesto muchísimos aparatos; los resultados obtenidos son puramente convencionales y varían de uno a otro aparato, y por lo tanto para obtener resultados comparables se debe operar siempre con el mismo instrumento y en idénticas condiciones.

El aparato adoptado oficialmente en Italia, y también en Inglaterra, Alemania y Austria, es el de Abel perfeccionado por Pensky (fig. 44). En él, el petróleo que se examina se coloca en un recipiente cilíndrico de latón *A* estañado interiormente y provisto de un indicador de nivel *l*. Su tapa lleva un termómetro *t* cuya escala va de 10° a 50° y está dividida en medios grados; y un mecanismo de relojería *m*, puesto en movimiento por una palanca *a*. Apretando esta palanca se abre automáticamente

(1) Redwood B.: *Petroleum*, Londres, 1913.

(2) Tablas para la determinación de la densidad y del volumen a 15° de los aceites minerales, Roma, 1912.

una ventanilla practicada en la misma tapa y al mismo tiempo se mueve una llamecita en *b*, que se baja hasta la abertura, y luego automáticamente vuelve a subir, y en seguida se cierra nuevamente la abertura. Ese movimiento dura en conjunto dos segundos.

El recipiente *A* se calienta mediante un baño de agua *B* que lo rodea, dejando un espacio vacío *C* intermedio, y está apoyado en un reborde de ebonita fijado en el baño *B*. También se encuentra en éste un termómetro *T* que lleva una señal roja a los 55°. Para proceder al experimento, se comienza por calentar el baño de agua a esta temperatura, luego se instala en un sitio el recipiente lleno de petróleo hasta el nivel prescrito, y cerrado por la correspondiente tapa, y se observa el termómetro *t* sumergido en el petróleo. A cada elevación de temperatura de 0°,5 C, se pone en acción el mecanismo de relojería que lleva la llamecita al contacto con los vapores que se desprenden del petróleo, y esta prueba se repite hasta que ocurra una pequeña explosión; la temperatura entonces señalada por el termómetro sumergido en el petróleo es la de inflamabilidad, y debe ser corregida con arreglo a la lectura del barómetro hecha durante el experimento, para referirla a la presión normal. La corrección es de = 0°,035 por cada milímetro de presión por debajo o por encima de 760°; los resultados pueden redondearse de medio grado en medio grado.

Las dimensiones de todas las partes del aparato han sido prefijadas y cuidadosamente comprobadas, y procediendo con cuidado se obtienen resultados que para un mismo petróleo no difieren entre sí más que de 0°,5 a 1° como máximo.

5. Temperatura de inflamación.—Para determinar la temperatura de inflamación, que es poco superior a la de inflamabilidad, una vez determinada esta última, se separa la tapa del recipiente *A*, se hunde en el petróleo en él contenido un termómetro colgado de un soporte y se prosigue la calefacción, mientras a intervalos regulares, es decir, a cada grado de aumento de la temperatura, se acerca por un momento una llamecita a la superficie del líquido, pero sin tocarlo. Cuando el petróleo se enciende, se observa la temperatura, que es precisamente la de inflamación que se busca, y se quita en seguida el termómetro y se apaga el petróleo cubriéndolo con un cartón de amianto.

6. Determinación de la viscosidad.—No se verifica ordinariamente en el petróleo de alumbrado. Pero cuando se requiere, se procede del modo que se describirá para los Aceites pesados (Ensayos físicos, n. 7), o más exactamente con el viscosímetro de Ubbelohde (1).

---

(1) *Petroleum*, 1909, IV, pág. 861.

7. Determinación del poder luminico.—Se lleva a cabo con los *fotómetros*. Uno de los más empleados es el de Lummer y Brodhun (fig. 45), que es un perfeccionamiento del de Bunsen, y consta de una caja cerrada, provista de dos aberturas circulares opuestas, mediante las cuales las dos caras de una pantalla blanca se iluminan respecti-

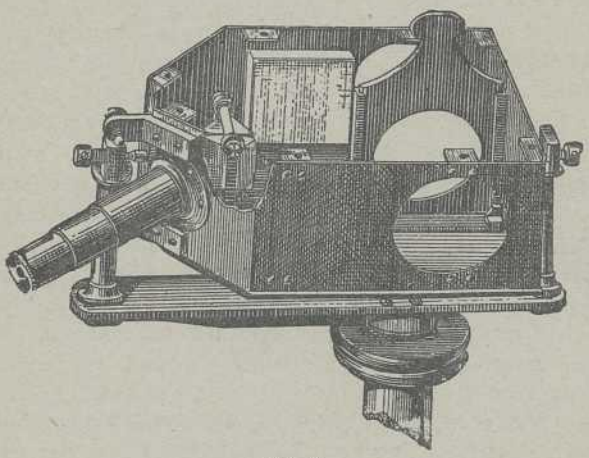


Fig. 45.

vamente con la lámpara que se experimenta y con la elegida como patrón de luz. Las dos caras de la pantalla reflejan la luz, mediante un sistema de prismas, en dos zonas concéntricas del anteojo ocular representado en la izquierda de la figura. Cuando las dos caras de la pantalla están igualmente iluminadas, las dos zonas del campo aparecen uniformes. Los dos manantiales de luz se colocan en los extremos de una doble guía de 3 m de longitud y dividida en medios centímetros, que constituye el *banco fotométrico*. El fotómetro está fijado en un carrito que puede deslizarse sobre la misma guía y se instala en el punto en que las dos zonas concéntricas del campo aparecen uniformemente iluminadas; entonces las intensidades de las luces son proporcionales a los cuadrados de sus distancias a la pantalla del fotómetro.

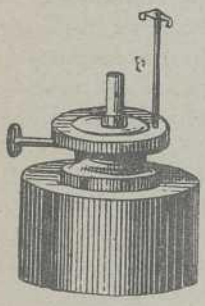


Fig. 46.

Las observaciones fotométricas han de hacerse en una cámara obscura, de paredes negras, cuya temperatura se mantenga casi constante, y en la que no circulen corrientes sensibles de aire. La lámpara patrón que debe usarse es la de Hefner (fig. 46) de acetato de amilo, con una altura de llama de 4 cm.

Para referir a la lámpara unidad de Hefner los demás tipos de lámpara todavía en uso en los diversos países se puede hacer uso de la siguiente tabla (1):

TABLA XLI

Factores para el cálculo de la unidad buscada

Unidad	Bujía Hefner	Bujía internacional, bujía decimal (bujía normal), bujía americana, bujía al pentano.	Carcel
Bujía Hefner	1	0,9	0,093
Bujía internacional, bujía decimal (bujía normal), bujía americana, bujía al pentano.	1,11	1	0,1035
Carcel	10,75	9,65	1

Para proceder a un experimento, se vierte en una lámpara el petróleo en examen, luego se pesa la lámpara llena, y después de haberla centrado sobre el banco fotométrico se enciende, anotando la hora; tiénese primero baja la llama, y después se sube poco a poco, hasta obtener la mayor llama posible sin humo y sin que el pábilo se carbonice excesivamente. Luego se empiezan las observaciones fotométricas, repitiéndolas a intervalos iguales, anotando la hora de cada una, y se prosigue, sin tocar el pábilo, hasta que el petróleo está casi agotado; apágase la llama y pésase de nuevo, para conocer el consumo de petróleo.

Para el cálculo de la intensidad luminosa, estando la lámpara Hefner en el cero de la escala, y la del petróleo en examen a 300 cm, se hace uso de la fórmula

$$i = \left(\frac{l - x}{x}\right)^2$$

donde i es la intensidad buscada, expresada en bujías-hora (Hefner), l la longitud del banco fotométrico y x la distancia de la pantalla del fotómetro al punto cero de la escala.

El promedio de las diversas operaciones da la intensidad media en bujías-hora; la suma da la totalidad de bujías-hora.

Dividiendo por las bujías-hora totales el peso total del petróleo consumido, se obtiene el consumo medio por bujía-hora; y dividiendo

(1) UPPENBORN-MONASCH: *Lehrbuch der Photometrie*; München u. Berlin, 1912.

las bujías-hora totales por el peso de petróleo consumido se obtiene el rendimiento, es decir, la cantidad de luz (en bujías) producida por un gramo de petróleo.

También es necesario tener en cuenta las variaciones de la intensidad lumínica durante el experimento. Generalmente esa intensidad, después de haber alcanzado el máximo algunos minutos después de haber encendido la lámpara, decrece más o menos lentamente hasta el fin, a causa principalmente del anillo carbonoso que se forma en la punta del pábilo por la incompleta combustión de las fracciones más pesadas y que estorba el acceso del petróleo en la llama. Exprésase este decrecimiento por una fracción que tiene por numerador la diferencia entre la intensidad lumínica máxima, alcanzada poco después del encendido, y la observada poco antes del agotamiento del petróleo, y por denominador la intensidad máxima.

EJEMPLO: Se han observado durante 5 horas las siguientes intensidades y se han consumido 180 gr de petróleo.

Tiempo	Intensidad luminosa en bujías-hora
1.ª hora	9,50
2.ª »	9,00
3.ª »	8,50
4.ª »	8,00
5.ª »	7,50
Bujías-hora totales	42,50

Intensidad luminosa media = 42,50 : 5 = 8,50 bujías-hora.

Consumo medio por bujía-hora = 180 : 42,5 = 4,23 gr.

Rendimiento, o sea cantidad de luz (en bujías-hora) producida por 1 gr de petróleo = 42,5 : 180 = 0,23.

Decrecimiento de la intensidad lumínica = (9,50 — 7,50) : 5 = 0,21.

Al proceder a experimentos fotométricos, hay que recordar que las diversas clases de petróleo no arden igualmente bien en todas las lámparas, especialmente a causa de la diferente cantidad de aire que requieren para arder completamente. Si la lámpara no permite un acceso de aire suficiente, la combustión, siendo incompleta, dará origen a humo y a mal olor; en cambio, si el aire que llega a la llama está en cantidad excesiva enfriándola demasiado, rebajará su poder lumínico en igualdad de consumo. En general los petróleos rusos exigen mayor cantidad de aire que los americanos, y dentro de los de un mismo origen, requieren más aire los petróleos más ricos en fracciones pesadas y menos ricos en fracciones ligeras. De todos modos, para obtener resultados comparables, habrá que operar con las mismas lámparas y tener en cuenta la forma y las dimensiones de sus partes esenciales, como el recipiente, el mechero y el tubo. Una notable influencia sobre la marcha de la combustión la ejerce también la mecha, especialmente con respecto a la longitud y a la calidad de las fibras y a la estructura y compacidad del tejido, de donde que convenga usar en cada experimento mechas nuevas de la misma clase y dimensiones, o al menos cuidadosamente lavadas con éter de petróleo y después secadas.

8. **Efecto de las bajas temperaturas.**—Se verifica este ensayo en aquellos petróleos que deben emplearse al aire libre en localidades frías. Para practicarlo basta enfriar durante una hora un poco de petróleo en un tubo provisto de tapón atravesado por un termómetro, a la menor temperatura a que se presume que el petróleo podrá hallarse expuesto; y observar si se mantiene límpido y escurridizo, o si abandona substancias sólidas. Con respecto al modo de operar, Véase Aceites pesados, Ensayos físicos, n. 8.

2. Ensayos químicos

1. **Examen de la acidez.**—La acidez puede ser debida a ácidos inorgánicos (especialmente ácido sulfúrico) o a ácidos orgánicos. Se descubre del siguiente modo:

a) Ácidos inorgánicos. Agítase el petróleo en examen con agua tibia adicionada de un poco de metilnaranja, y se observa si el color pasa al rojo. En tal caso, siendo debida generalmente la acidez al ácido sulfúrico, conviene separar la porción acuosa y ensayarla con cloruro de bario.

b) Ácidos orgánicos. En el caso de que la reacción ensayada en *a* dé resultado negativo, el siguiente reconocimiento se verifica sobre el mismo petróleo y en el caso de haber dado resultado positivo, sobre el petróleo precedentemente lavado con agua caliente. Disuélvense 100 cm^3 del petróleo en 100 cm^3 de una mezcla neutra de alcohol y éter (1 : 4), en presencia de una gota de solución de fenolftaleína y de una gota de sosa decinormal, y agitando en una probeta; si el petróleo es neutro la coloración roja persiste, mas si lo acidifican ácidos orgánicos la coloración desaparece.

2. **Grado de refinación.**—Agítase el petróleo en examen con un volumen igual de ácido sulfúrico de peso específico 1,53, y se observa si este líquido se tiñe más o menos de amarillo o de pardo. Si aparece una coloración marcada, es también conveniente observar si se produce una elevación notable de temperatura.

3. **Determinación del azufre.**—Verifícase ordinariamente sólo en los petróleos que tienen un olor penetrante y desagradable. El método más sencillo es el de Heussler y Engler (1), que consiste en quemar el petróleo en examen en una lámpara especial, cuyo tubo está soldado a un tubo encorvado con el extremo hundido en 20 cm^3 de una solución de potasa al 5 por 100, adicionada de un poco de bromo hasta iniciarse la coloración amarilla, y dejada luego decolorar al aire. La vasija de absorción comunica con una bomba de aspiración. Después de haber pesado la lámpara con el líquido, se en-

(1) *Chem. Zeit.*, 1896, pág. 197.

ciende la lámpara y se coloca el tubo, regulando la aspiración de modo que la combustión sea completa y regular. El anhídrido sulfuroso producido es absorbido y transformado en ácido sulfúrico por la solución potásica de bromo. Cuando se han consumido unos 10 ó 12 gr de petróleo se apaga la llama, se aspira aún un poco de aire, se pesa nuevamente la lámpara para conocer el peso del petróleo consumido, y se determina en la solución absorbente el ácido sulfúrico, precipitándolo en estado de sulfato de bario. Claro está que es necesario que la potasa empleada y el aire estén completamente exentos de productos sulfurados.

La determinación del azufre también se puede hacer con la bomba calorimétrica de Mahler (V. Petróleo bruto, Ensayos químicos, n. 3).

4. Distinción entre los petróleos de diversas procedencias.— Básase esencialmente en los siguientes ensayos:

a) Peso específico. Está en general comprendido entre 0,780 y 0,805 para los petróleos americanos, y entre 0,820 y 0,825 para los rusos.

Mejor que el peso específico del petróleo sin preparar, puede servir para distinguir los petróleos rusos de los americanos, el peso específico de las fracciones obtenidas por destilación, que presentan, en igualdad de puntos de ebullición, una diferencia de peso específico alrededor de 0,04.

Así por ejemplo las fracciones de un petróleo americano y de uno ruso que destilan entre 230° y 250° C, tienen respectivamente una densidad de 0,798 y 0,841; las fracciones comprendidas entre 250° y 270° C tienen respectivamente una densidad de 0,809 y 0,850.

b) Tratamiento con bromo. Tratados 2-3 cm^3 de petróleo con una gota de bromo no toman coloración si se trata de petróleo americano, y en cambio la toman los petróleos de otras procedencias.

c) Solubilidad en la mezcla de cloroformo y alcohol. Riche y Halphen (1) han propuesto un ensayo fundado en la diferente solubilidad de las fracciones de igual peso específico correspondientes a los petróleos de procedencia americana y rusa, en una mezcla de cloroformo y alcohol acuoso. Se procede del modo siguiente:

Sepáranse por destilación algunas sucesivas fracciones del aceite mineral en examen, se determina de cada una de ellas el peso específico a 15° C, se pesan 4 gr de cada una en un vaso, se agrega poco a poco, agitando continuamente, una mezcla en volúmenes iguales de cloroformo puro anhidro y de alcohol de 92°,8, contenida en una

(1) *Journ. de Pharm. et Chim.*, 1894, XXX, pág. 289.—Rossi: *Ann. Labor. Chim. Gabelle*, vol. IV, 1900, pág. 379.

bureta, hasta que el enturbiamiento producido desaparece, y se leen los centímetros cúbicos de disolvente empleados. Para las fracciones más ligeras (que tienen aproximadamente la misma composición en los petróleos rusos y en los americanos) la solubilidad es casi la misma en igualdad de peso específico; pero para las fracciones de peso específico superior a 0,760, la diferencia de solubilidad va haciéndose cada vez más notable. Así por ejemplo las fracciones correspondientes, de petróleo americano y de petróleo ruso, teniendo la misma densidad de 0,780, se disuelven respectivamente en 5,2 cm^3 y 4,1 cm^3 de disolvente, y las fracciones de densidad 0,820, respectivamente en 9,5 cm^3 y 4,5 cm^3 de disolvente.

* * *

Un *buen petróleo de alumbrado* ha de ser límpido, poco colorado (pero hay que advertir que los petróleos expuestos al aire con el tiempo se obscurecen); su olor no ha de ser demasiado penetrante ni desagradable, lo que sería indicio de la presencia de compuestos sulfurados (1). No ha de tener acidez apreciable, ni pardear con el ácido sulfúrico. Si ha de emplearse en localidades frías, ha de mantenerse límpido y escurridizo a una temperatura inferior a la menor a que se supone que podrá hallarse. El peso específico está en general comprendido entre 0,780 y 0,805 para los petróleos americanos y entre 0,820 y 0,825 para los rusos.

Respecto al modo de comportarse en la *destilación fraccionada*, se observa que un buen petróleo no ha de comenzar a destilar antes de 110°, y debe contener solamente una pequeña cantidad de aceites ligeros y pesados. El límite ordinariamente admitido para los petróleos comunes es de 5 por 100 para los aceites ligeros y de 10 por 100 para los pesados, pero los petróleos de buena calidad los contienen todavía en proporciones menores. Respecto a las fracciones comprendidas entre 150° y 300°, conviene que no haya mucha desproporción entre sus cantidades, y es preferible que las fracciones medias predominen sobre las extremas.

La *temperatura de inflamabilidad* tiene mucha importancia para apreciar la calidad de un petróleo, pues da un indicio del peligro que el petróleo puede presentar en el uso práctico. En los diferentes países está legalmente establecido el punto mínimo de inflamabilidad de los petróleos; la legislación italiana prescribe que la temperatura de inflamabilidad de los petróleos de alumbrado, determinada con el aparato de Abel-Pensky, no ha de ser inferior a 21°.

La *viscosidad* de los petróleos, determinada con el aparato de Engler a 20° C, está comprendida entre 1-1,05, con el aparato de Ubbelohde entre 1,10-1,80, y es en general algo menor en los petróleos rusos que en los americanos.

Por lo que se refiere al *poder lumínico* de los petróleos, se observa que varía con las lámparas empleadas; puede admitirse que el consumo por bujía-hora oscila ordinariamente, a la temperatura de 15°-20°, entre 3,5

(1) El contenido en *azufre*, según Kissling y Engler (*Chem. Rev. Fett. Ind.*, 1906, pág. 158), está comprendido en los petróleos rusos entre 0,027 y 0,030 por 100; en los de Galitzia entre 0,039 y 0,062; en los de Pensilvania entre 0,027 y 0,029; en los de Ohio entre 0,04-0,5 por 100. Un buen petróleo no ha de contener más de 0.03 por 100.

y 5 gr. El decrecimiento de la intensidad luminosa, desde el principio hasta el fin de la combustión, es ordinariamente mayor en los petróleos americanos que en los rusos. Estos últimos arden con una intensidad inicial menor, pero con una intensidad final mayor que los primeros. De todos modos, un buen petróleo ha de arder de manera que el decrecimiento de la intensidad no pase de $^1/_4$ de la intensidad lumínica inicial.

Los petróleos procedentes de los productos brutos ricos en parafina como p. ej. los de Boryslaw, de Pensilvania, etc., si no han sido cuidadosamente elaborados dejan separar *parafina* a — 10°; los petróleos de origen ruso se mantienen claros hasta a — 20°.

El *poder calorífico* de los petróleos de alumbrado está comprendido entre 11 000 y 11 100 calorías.

ACEITES MEDIOS

(Aceites de gas)

Los aceites medios o aceites de gas representan productos intermedios, por sus caracteres, entre el petróleo de alumbrado y los aceites pesados; son escurridizos, tienen un color que va del amarillo al amarillo obscuro intenso; su densidad está comprendida aproximadamente entre 0,845-0,855 y el punto de ebullición entre 300° y 350° C, y tienen una viscosidad inferior a 3 (Engler).

La determinación de mayor importancia que hay que hacer sobre estos aceites es la del rendimiento en gas, y del poder calorífico de éste. La determinación de rendimiento en gas se hace en la fábrica usando una pequeña instalación. En el Laboratorio se puede hacer aproximadamente, por comparación con un aceite tipo, haciendo uso del aparato de Ross y Leather (1), que consiste en una retorta de $23 \times 14{,}5 \times 12$ cm con la que se gasifican 15 cm^3 de aceite. Mídese la temperatura de gasificación con un pirómetro, y se determina el volumen del gas producido y los compuestos que son absorbidos por el ácido sulfúrico fumante.

Otros aparatos propuestos para el mismo ensayo son los de Wernecke, con la modificación de Hempel (2); pero los resultados no son exactos, y a fin de cuentas, el mejor modo de apreciar la calidad de un aceite con respecto a la producción de gas es la prueba de fábrica.

Pueden convenir además las determinaciones siguientes: Peso específico, comportamiento en la destilación, temperatura de inflamabilidad, viscosidad, poder calorífico, azufre. Estas determinaciones se llevan a cabo como está indicado en los artículos Petróleo bruto y Aceites pesados.

---

(1) *Journ. of Gaslichting*, 1906, pág. 825.
(2) *Journ. f. Gasbeleuchtung*, 1910, pág. 78.

Los *aceites medios* o *de gas* se emplean en la fabricación del gas del alumbrado, para carburar el gas de agua, como fuerza motriz, como aceite para limpiar, y también como disolvente (1).

La cantidad de gas, de alquitrán y de cok producidos por 1 Kg de aceite oscilan entre los siguientes límites: gas 500-600 litros; alquitrán 300-400 gr; cok 40-60 gr.

ACEITES PESADOS

(Aceites lubrificantes)

Estos aceites son muy diversos entre sí por el color, por el aspecto y por la consistencia. El color es ordinariamente rojizo, pardo, negruzco y va acompañado de notable fluorescencia; pero también los hay incoloros o amarillentos, poco o nada fluorescentes (aceite de vaselina). El olor puede ser análogo al del petróleo, si contienen aceites más volátiles, pero muchos aceites pesados son inodoros. Un olor bituminoso es indicio de defectuosa refinación; un olor alquitranoso o resinoso indica la presencia de substancias extrañas. La consistencia de los aceites pesados es muy variable: en general son líquidos y más o menos viscosos; pero los hay también muy flúidos y otros que llegan a presentar la consistencia de las grasas.

El análisis de los aceites lubrificantes tiene por fin comprobar que sus caracteres están en correspondencia con los usos a que van destinados, o bien con las condiciones establecidas en las estipulaciones de venta.

Las investigaciones y determinaciones que pueden convenir para los aceites pesados pueden ser físicas y químicas.

1. Ensayos físicos

1. Color. — Refiérese de ordinario a un tipo convenientemente elegido, y se determina por comparación, sirviéndose del colorímetro (V. Petróleo de alumbrado), o más sencillamente, observando el aceite en examen y el tomado por tipo, en dos frascos iguales de sección rectangular, para verlos bajo el mismo espesor.

Hay que advertir que muchos aceites pesados pueden estar teñidos artificialmente. Para reconocerlo se practica en ellos la investigación de los colores de anilina, por ser éstos los que generalmente se emplean a tal fin, extrayéndolos con agua o con alcohol diluído en presencia de ácidos o de álcalis, y caracterizándolos luego mediante los ensayos que se mencionarán en Substancias colorantes.

---

(1) También se emplean para el mismo fin aceites de densidad inferior y los aceites solares de la destilación de los esquistos.

El tipo de color para la clasificación aduanera de los aceites minerales pesados se refiere al de una solución al 0,75 por 100 de cromato de potasio puro cristalizado, cotejada por transparencia con el aceite en examen bajo igual espesor.

2. Peso específico.—Se determina como en los petróleos brutos.

3. Destilación.—Se emplean los matracitos descritos a propósito de la destilación del petróleo bruto. Obsérvase la temperatura a que empieza la destilación, y se recoge y se pesa el destilado que pasa hasta 300°-310°, que representa los aceites ligeros y el petróleo.

Para la prueba de la destilación a los efectos aduaneros se sigue también el procedimiento indicado en Petróleo bruto, n. 2. En el caso de que se produzcan descomposiciones se recurre a la destilación a presión reducida, como se indica más adelante en Residuos.

4. Volatilidad.—Sometiendo los aceites pesados a la acción del calor, comienzan en cierto punto a emitir vapores. Para la determinación de la cantidad de aceite que se evapora en cierto tiempo a las diversas temperaturas, según lo prescrito en los contratos, se procede según Holde de la siguiente manera: El aceite en examen se pone en el crisol *A* del aparato Pensky-Martens (fig. 47), hasta la señal de nivel y se pesa. Caliéntase durante el tiempo prescrito teniéndolo en baño de glicerina, para experimentos entre 100° y 200° C, o bien, para temperaturas más elevadas (de 200 a 300), en baño de aceite pesado para cilindros que tenga un punto de inflamabilidad superior a 300° C.

La temperatura del aceite se mide sumergiendo en él un termómetro, del cual se quita luego el aceite adherido mediante un papel de filtro (precedentemente pesado junto con el crisol), que se une a la masa aceitosa. El crisol, después del experimento, se enfría en agua, se secan sus paredes se deja en el desecador por media hora aproximadamente y por último se pesa. La pérdida de peso representa el aceite volátil que luego se refiere a 100 partes de producto.

Para experimentos a temperaturas superiores a los 300° C, el aceite puede calentarse directamente en el aparato Pensky-Martens.

5. Temperatura de inflamabilidad.—Para determinar la temperatura de inflamabilidad de los aceites pesados se emplea el aparato de Pensky-Martens, representado en la figura 47. El detalle superior, a la derecha de la figura, da la sección de la parte esencial del aparato. En ella, *A* es un vaso cilíndrico de latón, semejante al del aparato de Abel, contiene una señal de nivel y un agitador de paletas *a*, y está colocado en una envoltura de hierro *B* de paredes muy gruesas. Esta parte del aparato está rodeada y protegida de la irradiación mediante un manto de latón *D* en forma de cúpula, y se calienta mediante una lámpara *C* de tres mecheros, interponiendo una tela metálica *R*. La tapa del recipiente *A* lleva un termómetro *t*

graduado ordinariamente de 80° a 250° aproximadamente y con el depósito sumergido en el líquido, y una llamecita *f* de gas, que dando vuelta a un botón *b*, se acerca a una ventanilla que al mismo tiempo se abre sobre la tapa. Una llama fija *l* sirve para volver a encender la llamecita móvil en el caso de haber sido apagada por la explosión. También en este aparato todas las dimensiones están exactamente establecidas.

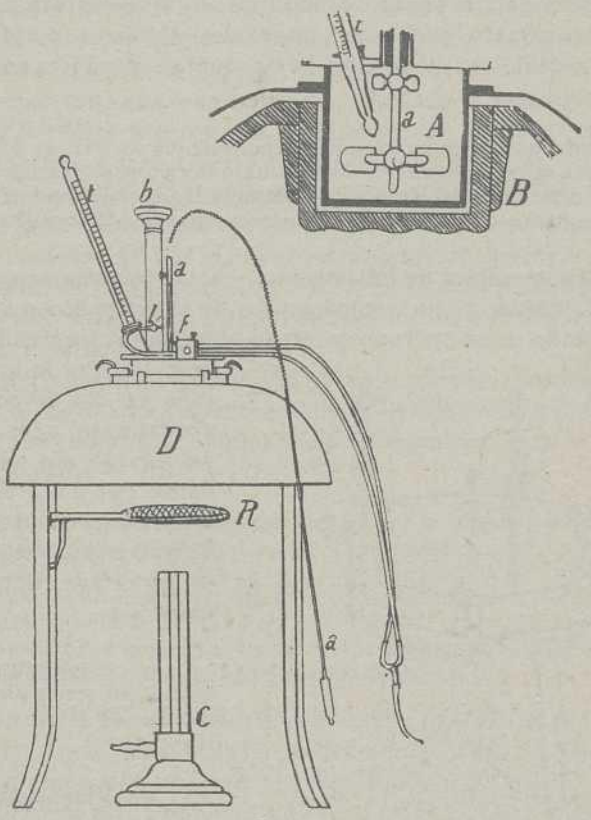


Fig. 47.

Para proceder a un experimento, se pone el aceite en examen (desaguándolo antes mediante tratamiento con cloruro de calcio caso de contener agua) en el recipiente *A*, y se calienta el aparato hasta llegar a la temperatura de 80°, luego se comienza a mover el agitador, y se regula la llama de modo que la temperatura suba unos 5° por minuto. Se hacen observaciones, primero a cada 2°, y después, cuando el alargarse la llamecita indica la proximidad del punto de inflamabilidad, a cada grado. La temperatura a que se produce en el recipiente una pequeña explosión al aproximar la llamecita, es la temperatura de inflamabilidad. Los resultados de diversos experi-

mentos hechos con el mismo aceite pesado, no difieren ordinariamente entre sí más que en 2° ó 3°.

Un procedimiento más sencillo, pero menos exacto, para determinar la temperatura de inflamabilidad de los aceites pesados consiste en calentar el aceite mineral en un crisol de porcelana de 4 cm de altura y 4 cm de ancho, lleno hasta la distancia de 1 cm del borde y provisto de un termómetro; el crisol está colocado en un baño de arena y se regula la llama de modo que la temperatura aumente en unos 5° por minuto, mientras a intervalos regulares se aproxima a la boca del crisol una llamecita, hasta que se produce una pequeña explosión.

Las diferencias entre los dos procedimientos oscilan, en los aceites de composición normal, entre 5° y 40° C. Cualquiera que sea el método seguido en la determinación del punto de inflamabilidad, conviene, pues, al exponer los resultados, dar indicaciones acerca del método seguido.

6. Temperatura de inflamación.—Esta determinación se puede hacer en general como complemento de la del punto de inflamabilidad, cuando se ha operado en crisol abierto, prosiguiendo el caldeo de modo que la temperatura suba en 2° a 6° por minuto; aproxímase a la superficie del líquido, sin agitarlo, una llama por 1 a 2 segundos, y se toma como temperatura de inflamación aquella a que la superficie del aceite se enciende.

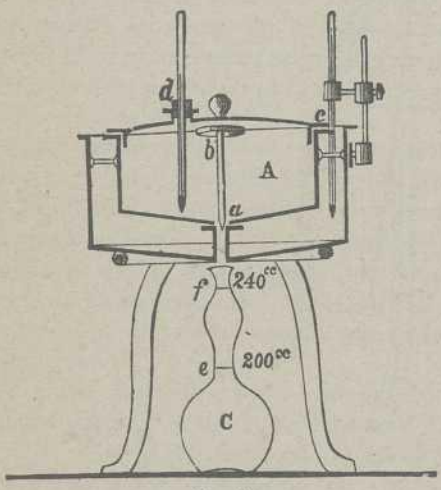


Fig. 48.

La temperatura de inflamación es generalmente superior en 20°-60° C a la de inflamabilidad.

7. Viscosidad.—Determínase con los *viscosímetros*, de los cuales el más usado es el de Engler (fig. 48). Consta de un recipiente cilíndrico de latón *A* provisto de tapa, cuyo fondo ligeramente cónico tiene en el centro una pequeña abertura *a* comunicante con un tubo de salida que puede cerrarse mediante la clavija de madera *b*. En el recipiente *A* hay tres puntas que indican el nivel del líquido, y está rodeado por otro recipiente, y el espacio anular comprendido entre ambos sirve de baño para mantener constante la temperatura. En *c* y en *d* hay instalados termómetros para observar la temperatura,

tanto del recipiente interior como del exterior. Una corona de llamecitas de gas sirve para calentar el baño y el conjunto está sostenido por un trípode. Debajo del tubo de salida se coloca un matraz de vidrio *C*, cuyo cuello lleva señalado el volumen de 200 cm^3 y el de 240 cm^3. Todas las partes del aparato son de forma y dimensiones *exactamente* establecidas.

Para proceder a una determinación se llena el recipiente interior, hasta el nivel requerido, con el aceite en examen (desaguado por decantación y filtrado a través de algodón desecado a 100°), mientras el orificio de salida está obturado por la clavija; llénase el vaso exterior con agua y se calienta gradualmente hasta que el aceite se halla a la temperatura a que se quiere determinar la viscosidad; colócase entonces el matracito debajo del tubo de salida, y se levanta rápidamente la clavija, empezando en el instante a contar el tiempo. Nótase luego exactamente el instante en que el líquido llega en el matraz a la señal 200 cm^3; el tiempo transcurrido, dividido por el que en igualdad de condiciones se habrá empleado para otro líquido tomado como tipo, da la viscosidad del aceite mineral examinado expresada en grados Engler.

Ordinariamente se opera a 20° y se toma por término de comparación el agua. Los aparatos deben verificarse de vez en cuando con agua; en general, se emplean 52 a 53 segundos para la salida de 200 cm^3 de agua.

Entre una y otra determinación del tiempo de salida del agua, resultan diferencias de ± 1,5 segundos, que corresponden a ± 3 por 100 en el grado de Engler. Si la diferencia en el tiempo de salida del agua es sólo de 1 segundo, como está prescrito para el uso del aparato, la diferencia en el grado Engler será ± 2,3 por 100.

Los aparatos se ponen en venta debidamente verificados, y llevando cada uno la indicación del tiempo de salida del agua.

Para aceites pesados muy densos, como también para productos semisólidos, como las vaselinas, se debe determinar la viscosidad a una temperatura más alta, por ejemplo, a 50°, a 60° a 100° y a veces a 180° y aun mayor. Conviene en estos casos instalar el aparato en una gran estufa, o mejor emplear un aparato construído de manera que el recipiente exterior, completamente cerrado y prolongado en un refrigerante de reflujo, funcione como baño al vapor, en que se hace hervir, según los casos, agua (100° C) o anilina (180° C), u otra substancia adecuada. En otros casos, en cambio, puede ser útil determinar la viscosidad a temperatura inferior a 20°.

Hay que advertir además que en todos los casos, antes de proceder a una determinación, el aparato debe ser cuidadosamente limpiado de todo vestigio de aceite mineral, lavándolo con bencina o con éter y secándolo luego con papel secante.

La viscosidad de los aceites pesados da una medida indirecta de

su *poder lubrificante*; este último puede determinarse directamente mediante máquinas especiales, entre las cuales la más usada es la de Martens (1).

Otros tipos de viscosímetros en uso son los de Lamansky-Nobel (2) (Rusia), de Redwood (3) (Inglaterra), de Saybolt (4) (América). En Francia se hace uso del *ixómetro* de Barbey que, al contrario de los anteriores, determina el coeficiente de fluidez de un aceite mineral por el volumen de aceite que fluye durante cierto tiempo.

La razón entre la viscosidad obtenida con el aparato Lamansky-Nobel y el de Engler es aproximadamente constante, e igual a 1,13-1,18 para los aceites flúidos y de 1,20-1,26 para los aceites más viscosos (de máquinas, de cilindros). Se puede pasar pues fácilmente de los grados Lamansky-Nobel a los Engler dividiéndolos por las cifras expresadas.

La relación entre los grados de viscosidad Engler y los datos obtenidos con los aparatos Redwood y Saybolt viene dada por las fórmulas siguientes, en las cuales t_r y t_s representan los tiempos de salida en los dos aparatos, y E los grados Engler.

$$1) \qquad t_r = 192{,}2\, k \left(1 + \sqrt{1 + \frac{0{,}01624}{k^2}}\right)$$

$$2) \qquad t_s = 228{,}7\, k \left(1 + \sqrt{1 + \frac{0{,}01309}{k^2}}\right)$$

$$3) \qquad k = 0{,}08019\, E - 0{,}07013\, {}^1\!/E.$$

De modo que para tener los tiempos de salida en los aparatos Redwood o Saybolt, conociendo la viscosidad en grados Engler, bastará introducir el valor k (determinado con la fórmula 3) respectivamente en las fórmulas 1 ó 2. En la práctica, para viscosidades no muy pequeñas (no inferiores a 3 ó 4 grados Engler) se puede admitir con suficiente aproximación que al tiempo de salida 100 en el aparato de Engler corresponde un tiempo 59 en el aparato Redwood y un tiempo 70 en el Saybolt, en las condiciones prescritas para cada uno de estos aparatos.

8. Acción de las bajas temperaturas.—Los aceites lubrificantes, fuertemente enfriados, se espesan primero, y al último se congelan. El examen de esta acción tiene por objeto establecer si un aceite se mantiene líquido a cierta temperatura, o bien cuando comienza a espesarse hasta tomar por último consistencia sebácea.

Para el primer caso se verifica el ensayo tomando el aceite en un tubo de unos 15 mm de diámetro, lleno hasta la altura de unos 3 cm, que se coloca junto con un termómetro en un vaso de unos 12 cm de diámetro y de altura y que contenga una solución salina de

---

(1) D. Holde: *Untersuchung der Kohlenwasserstofföle u. Fette*, Berlín, 1913, pág. 158.—W. Hinrichsen: *Das Materialprüfungswesen*, Stuttgart, 1912.
(2) Wischinsin und Singer: *Chem. Rev. Fette Industrie*, 1897.
(3) Redwood B.: *Petroleum*, Londres, 1913.
(4) Idem.

punto de congelación conocido (1), y aproximadamente correspondiente a la temperatura a que el aceite ha de mantenerse líquido. El conjunto se pone en un recipiente de barro cocido y allí se enfría durante una hora con una mezcla frigorífica compuesta de dos partes de nieve o de hielo triturado y una parte de sal común (2). Se separa luego del líquido el tubo que contiene el aceite, y se observa si se ha mantenido líquido.

Para el segundo caso se procede antes a un ensayo preliminar: pónese aceite en un tubo de ensayo por cuyo tapón pase un termómetro y se enfría con una mezcla frigorífica; se separa de vez en cuando por un momento el tubo de la mezcla e inclinándolo se observa la temperatura a que empieza la solidificación. Conocido aproximadamente el punto de congelación, se verifica el experimento con el aparato descrito para el ensayo anterior, eligiendo una solución salina cuyo punto de congelación sea algo inferior al del aceite, y allí se mantiene por una hora a la temperatura leída en el examen preliminar. Transcurrido este tiempo, se separa el tubo de ensayo de la solución, e inclinándolo se observa el espesamiento, que también se puede apreciar teniendo en el aceite una varilla de vidrio y observando de qué modo se adhiere ésta al aceite cuando se saca.

La sobrefusión de la solución salina se evita o removiendo las porciones heladas en las paredes del recipiente en que está contenida, o quitando de vez en cuando ese recipiente de la mezcla frigorífica.

Si los aceites una vez enfriados se calientan y se vuelve a examinar la acción de las bajas temperaturas, pueden obtenerse resultados distintos de la primera vez; semejantes diferencias pueden ser también debidas a las oscilaciones de temperatura que sufren los aceites durante su transporte y su almacenamiento. Por esto es útil verificar los ensayos ya sobre el aceite tal como se encuentra, ya sobre el aceite calentado por 10 minutos a 50° y enfriado luego por $^1/_2$ hora en baño de agua a 20°. En el caso de mezclas de aceites minerales con aceites grasos, el enfriamiento deberá prolongarse por 4-10 horas, haciendo un ensayo sin agitar el aceite, y otro agitándolo cada cuarto de hora.

9. Ensayos de fluidez a baja temperatura.—Además de los ensayos antes indicados, puede convenir el examen de la fluidez de un

(1) A este fin pueden servir las siguientes soluciones:

Agua 100 partes	— Nitrato potásico 13 p.	—	Temperatura de congelación		— 3°
» »	—Nitrato potásico 13 p.	—Sal común 2 p.	»	»	— 4°
» »	— » »	— » 3,3 p.	»	»	— 5°
» »	—Cloruro de bario 35,8 p.	—	»	»	— 8°,7
» »	— » » calcio 22,5 p.	—	»	»	— 10°
» »	— » » amonio 20 p.	—	»	»	— 14°
» »	— » » » 25 p.	—	»	»	— 15°-15°,4.

(2) Con la mezcla frigorífica de hielo y sal se llega a la temperatura de — 21°. Para producir temperaturas más bajas todavía se pone en los dos recipientes alcohol que se enfría con anhídrido carbónico sólido. Así se alcanzan temperaturas constantes de — 25° y — 30°.

aceite a baja temperatura. Para ello se introduce el aceite mediante pipeta en un tubo en U graduado, de diámetro definido (generalmente 6 mm), enfriándolo con una mezcla frigorífica y midiendo después el desnivel que se produce cuando de un lado se ejerce por un tiempo determinado (en general, 1 minuto) una presión conocida, por ejemplo, de 50 mm de agua, con un manómetro de agua. El número de milímetros del desnivel obtenido a la temperatura del experimento representa el grado de fluidez del aceite a esta temperatura.

2. Pruebas químicas

1. **Investigación del agua y substancias sólidas.**—Reconócense generalmente por el aspecto, y se descubren como se ha descrito para los petróleos brutos. El agua se puede reconocer también calentando el aceite en examen en un tubo de ensayo por un cuarto de hora: si contiene agua se formará espuma y se condensarán gotículas de agua en la región fría del tubo.

2. **Determinación de la acidez.**—Es debida a ácidos minerales (ácido sulfúrico) provenientes de la destilación, o a ácidos orgánicos:

a) La acidez debida a los ácidos minerales se revela cualitativamente agitando 50-100 gr de aceite con el doble de su volumen de agua caliente; déjase separar el estrato acuoso, fíltrase con filtro humedecido con agua destilada, tómanse unos 30 cm^3 y se agrega alguna gota de solución de metilnaranja (0,3 por 1000): si existen ácidos minerales se obtendrá una coloración rosa.

b) La acidez debida a ácidos orgánicos se determina diferentemente según se trate de aceites claros u obscuros (1).

Si el aceite no es de color subido, se disuelven 10 gr en unos 150 cm^3 de una mezcla perfectamente neutra de 4 p. de éter y 1 p. de alcohol, y se valora con solución alcohólica decinormal de sosa cáustica en presencia de fenolftaleína. En cambio si el aceite está teñido demasiado intensamente para poder observar el cambio de color de la fenolftaleína, se agitan 10 gr de aceite con 100 cm^3 de alcohol absoluto, se deja separar el estrato alcohólico, y se valoran 50 cm^3 con sosa alcohólica decinormal, en presencia de fenolftaleína (2).

La acidez se expresa en anhídrido sulfúrico o en ácido oleico, o bien por el número de miligramos de potasa necesarios para saturar

---

(1) En el caso de haber resultado positivo el ensayo de la acidez inorgánica según *a*, se deberán someter primero los aceites a un lavado con agua caliente.

(2) Según H. Lorbell (*Chem. Zeit.*, 1911, 35, pág. 276) la acidez se determina sobre 10 cm^3 de aceite, tomando como disolvente una mezcla de alcohol-benzol (1:2), usando como indicador el azul alcalino y valorando con sosa cáustica decinormal.

1 gr de aceite. Ese número se llama *Indice de acidez* (o *Número de acidez*) del aceite. Entre estos tres modos de expresión existen las siguientes relaciones: 1 por 100 de anhídrido sulfúrico = 7,05 por 100 de ácido oleico = N. de acidez 14.

3. Reconocimiento de la alcalinidad.—Revélase la alcalinidad tomando otra parte alicuota del agua con que se ha agitado el aceite en la anterior investigación de los ácidos minerales y agregándole como indicador la fenolftaleína; si hay álcalis libres aparecerá una coloración rosada.

Al realizar esta investigación hay que tener presente que si en el aceite en examen existen jabones alcalinos, la alcalinidad hallada puede ser debida a la parcial descomposición del jabón en el agua (hidrolización).

4. Determinación de la parafina y del asfalto.—Se puede proceder según los métodos descritos para el petróleo bruto (V. Petróleo bruto, Ensayos químicos, n. 4 y 5).

5. Investigación de los aceites, grasas y ceras.—1) Reconocimiento cualitativo. Se lleva a cabo del siguiente modo: Pónense en un tubo de ensayo 5 cm³ del aceite mineral y un canutillo de sosa cáustica de unos 4 gr de peso; caliéntase directamente a la llama, o mejor en baño de parafina a 200-210° por un cuarto de hora, y luego se saca del baño y se deja enfriar. Si existen substancias grasas, aun en cantidad que no llegue a 1 ó 2 por 100, toda la masa, por enfriamiento queda sólida y de aspecto gelatinoso.

2) Determinación cuantitativa. Si el ensayo cualitativo ha dado resultado positivo, se puede determinar la cantidad de substancias grasas contenidas en el aceite mineral por uno cualquiera de los siguientes procedimientos:

a) Por el número de saponificación, que se halla como está descrito en Substancias grasas, pero advirtiendo que hay que emplear unos 5 gr de substancia y agregar además de la potasa alcohólica, una cantidad igual de benzol, y prolongar la calefacción con refrigerante de reflujo por una hora. El número de saponificación así obtenido se divide por 1,85 para obtener el tanto por ciento de substancias grasas calculadas sobre el promedio de sus números de saponificación.

Si existe grasa de lana o ceras, que generalmente se descubren por el olor o por la consistencia, los resultados no son exactos, por tener esas substancias números de saponificación distintos de los de las substancias grasas.

b) Por pesada directa, siguiendo las indicaciones de Armani y Rodano (1).

---

(1) *Ind. saponiera*, Milán, 1912, pág. 169; *Ann. Lab. chim. Centrale Gabelle*, volumen VII, pág. 278.

Pésanse en un matracito 5 gr del aceite en examen y se saponifican con una solución alcohólica de potasa (12 gr de potasa con 100 de alcohol) teniendo sumergido el matracito en un baño de agua hirviente. Como aparato de reflujo se usa un simple embudo adaptado al cuello del matracito; de tal manera, durante la saponificación no todo el alcohol refluye, sino que se evapora en gran parte, quedando la cantidad de alcohol suficiente para la saponificación. Así la saponificación se verifica muy rápidamente (en media hora aproximadamente).

Sin necesidad de evaporar todo el alcohol, se vierte entonces el contenido del matracito en un separador, lavando cuidadosamente varias veces el matracito, primero con pequeñas porciones de alcohol y al último con éter sulfúrico. En el separador se agrega una cantidad de agua suficiente para disolver el jabón formado y después éter sulfúrico para disolver el aceite mineral. El líquido alcalino casi se neutraliza mediante ácido acético, usando como indicador la fenolftaleína, se agita, y después de haberlo dejado en reposo se observa una separación perfecta entre el estrato etéreo que contiene el aceite mineral y la solución jabonosa. Sepárase el líquido etéreo, lávase con agua destilada hasta desaparición de la reacción alcalina y se destila en matraz tarado, expulsando los últimos vestigios de éter con una corriente de aire.

El residuo se deseca en estufa de aire a 105° por una hora y se pesa; multiplícase su peso por 20, y restando el producto de 100 resulta el tanto por ciento en peso de la substancia grasa.

Si se quiere examinar la naturaleza de la substancia grasa se trata con ácido sulfúrico diluído la solución jabonosa, se recogen los ácidos grasos, que se identifican por las reacciones cromáticas y por la determinación de sus caracteres (V. Cap. Substancias grasas). Si al aceite mineral se hubiesen añadido aceites insuflados u oxidados, los ácidos grasos serían pardos, tendrían olor de aceites vegetales, serían solubles en éter sulfúrico, de la solución etérea precipitarían en parte con éter de petróleo y la parte precipitada tendría aspecto peceño. Esos ácidos grasos podrían confundirse con los aceites de peces por alguno de sus caracteres, pero estos últimos tienen un olor bastante distinto y precipitan con el reactivo brómico de Halphen (V. Aceites de peces), mientras los ácidos grasos de los aceites oxidados no dan precipitado alguno con semejante reactivo.

A veces conviene examinar los caracteres del aceite mineral, los cuales pueden haber sido alterados por las operaciones precedentes, y en tales casos se verifica la saponificación en frío del siguiente modo:

En un embudo separador de llave se ponen 50 gr de aceite, 200 cm^3 de aceite de petróleo ligero y 200 cm^3 de potasa alcohólica al 10 por 100 (en alcohol de 95°) y se agita bien y con frecuencia por unas cuatro horas, pasadas las cuales se deja posar, y se separa el

estrato etéreo, que se lava varias veces por agitación con agua fría, se evapora al baño maría el éter de petróleo y queda de residuo el éter mineral. Alguna vez para tener la seguridad de haber eliminado toda la materia grasa se determina el número de saponificación del residuo, que debe resultar aproximadamente nulo.

6. Investigación de los jabones alcalinos o alcalinotérreos.— 1. RECONOCIMIENTO CUALITATIVO. Se puede proceder teniendo en cuenta que los jabones alcalinos se disuelven al agitar el aceite con el agua, y los jabones alcalinotérreos se descomponen al agitarlos con ácido clorhídrico, quedando las bases en disolución clorhídrica.

2. DETERMINACIÓN CUANTITATIVA. Pésanse unos 10 gr del aceite en examen y se disuelven en 50 cm^3 de éter; luego se agita con ácido clorhídrico diluído, en un embudo de separación; déjase separar la capa etérea, lávase repetidamente agitándola con agua, y luego, si el aceite es bastante claro, se agrega alcohol y se valora la acidez, de la cual se deducen los ácidos grasos (V. Substancias grasas). En cambio si el aceite es de color demasiado subido para la valoración directa, se destila el éter, se agita el residuo con 20 cm^3 de alcohol caliente y se valora la acidez en el estrato alcohólico. El examen de la solución acuosa clorhídrica permite luego reconocer la base del jabón.

7. Rebusca de los aceites de resina. — 1. RECONOCIMIENTO CUALITATIVO. Los aceites de resina se reconocen por el olor característico y por la reacción de Morawski, la cual se practica tratando en un tubo de ensayo una pequeña cantidad de aceite con anhídrido acético, y agregando una gota de ácido sulfúrico ($D = 1,53$). La aparición de un color violeta fugaz revela la presencia del aceite de resina.

Los aceites de resina se reconocen también agitando el aceite (privado, si las contuviere, de las materias saponificables) con un volumen igual de acetona y dejando separar los dos líquidos: en el líquido acetónico está contenido muy poco aceite mineral y casi completamente el aceite de resina; evaporando el disolvente se puede caracterizar en el residuo el aceite de resina por el color rojo que comunica a un volumen igual de ácido sulfúrico ($D = 1,6$), por el elevado peso específico (0,970-0,980) y por el poder rotatorio.

2. DETERMINACIÓN CUANTITATIVA. Se aplica el método de Storch. Trátanse en un matracito a suave calor y agitando, 10 gr de éter (privado de las substancias saponificables, si las contenía) con 50 gr de alcohol de 96°; pásase el líquido alcohólico, una vez frío, a un vasito tarado, y se lava el residuo aceitoso con un poco de alcohol, que se pasa también al vaso. Evapórase el alcohol al baño maría y pésase el residuo (*A*). Este residuo se trata nuevamente con alcohol (10 veces su peso), y por evaporación de la solución alcohólica quedará otro residuo (*B*). El aceite mineral presente en este

residuo se calcula con la fórmula $\frac{A-B}{a-b}\,b$, en la cual A y B son los pesos de los residuos antes indicados, y a y b las cantidades de alcohol empleadas en los dos tratamientos. Restando del peso del residuo B la cantidad de aceite mineral calculada con la fórmula anterior, se tendrá la cantidad de aceite de resina.

EJEMPLO: 10 gr del aceite en examen tratados primero con 50 gr de alcohol, han dejado un residuo A de 1,51 gr, residuo que tratado con 15,1 gr de alcohol ha dejado a su vez un residuo B de 1,15 gr. Se tiene

$$50 - 15{,}1 : 1{,}51 - 1{,}15 = 15{,}1 : x$$

de donde $x = 0{,}155$. Esta cantidad restada del residuo $B = 1{,}15$ da 0,995 que es la cantidad de aceite de resina contenida en los 10 gr del aceite examinado.

8. Rebusca de los aceites de alquitrán.—La presencia de aceites pesados de alquitrán se descubre, además de por su color característico, por la propiedad que tienen de reaccionar enérgicamente con el ácido nítrico (D = 1,45), dando origen a la formación de nitroderivados, por ser solubles en ácido sulfúrico concentrado al baño maría formando compuestos solubles en agua, y por dar generalmente la reacción de los fenoles (V. Aceites de alquitrán, Acido fénico).

9. Rebusca de substancias desfluorescentes y odorantes.—Para quitar a los aceites pesados la fluorescencia, se emplea ordinariamente la α-nitronaftalina, y para eliminar el olor desagradable de grasa se agrega nitrobenzol. Este se reconoce fácilmente por el olor, semejante al de almendras amargas, que comunica al aceite, mientras que la nitronaftalina, inodora, se reconoce de la manera siguiente: Procédese a un ensayo preliminar, según Holde, calentando 1-2 cm^3 de aceite por breve tiempo (½ a 1 ½ minutos) con 2-3 cm^3 de potasa alcohólica, aproximadamente doblenormal: en presencia de nitroderivados aparece una coloración entre rojo sanguínea y rojo violeta. Para identificar luego la α-nitronaftalina se procede, según Leonard (1), del siguiente modo:

Caliéntase suavemente una pequeña cantidad de aceite con polvo de zinc y ácido clorhídrico diluído, agitando de vez en cuando. Si existe α-nitronaftalina, quedará convertida en α-naftilamina, reconocible por su olor desagradable característico. Si se quiere identificar por vía química, se separa mediante un embudo separador el líquido ácido, se alcaliniza con sosa, se extrae con éter, se evapora la solución etérea, se trata el residuo con un poco de alcohol y se agrega una gota de solución de nitrito de sodio acidulada con ácido acético: la aparición de una coloración amarilla que vira al carmesí indica la presencia de α-naftilamina.

---

(1) *Chem. News*, 1893, pág. 297.

* * *

Los *aceites minerales pesados* tienen un peso específico que varía ordinariamente entre 0,840 y 0,930, y alguna rara vez llega hasta 0,960. No deben contener cantidades notables de aceites que destilen por debajo de 300°, y deben tener una temperatura de inflamabilidad no inferior a los límites prescritos según los casos, en relación con el uso a que van destinados; ordinariamente esta temperatura es superior a los 140°, y a menudo bastante más elevada. Los aceites pesados se clasifican en numerosos tipos, que presentan los siguientes caracteres:

Aceites ligeros para máquinas, transmisiones, motores, dinamos, etc., que tienen una viscosidad generalmente comprendida entre 13-25 (a 20°) y un punto de inflamabilidad de 180°-220°.

Aceites para husos, muy flúidos; viscosidad 3,5-15 (a 20°); punto de inflamabilidad 160°-200°.

Aceites para compresores y máquinas frigoríficas, aun más flúidos que los precedentes; viscosidad 5-7 (a 20°); punto de inflamabilidad 140°-180°; deben tener un punto de solidificación inferior a — 20°.

Aceites para automóviles (cilindros), de viscosidad variable entre 20 y 85 (a 20°) según las estaciones, y con punto de inflamabilidad de 185°-215°.

Aceites pesados claros para máquinas y transmisiones, viscosos, de viscosidad 25-45 y aun mayor (a 20°); punto de inflamabilidad de 190°-220°.

Aceites pesados obscuros para locomotoras y vagones, de viscosidad 25-60 (a 20°) y de consistencia variable con las estaciones en que se deben emplear.

Aceites para cilindros de máquinas de vapor, con punto de ebullición bastante elevado, muy viscosos (23-60 a 50°), bastante consistentes, con punto de inflamabilidad de 240°-315°, y en algunas clases (*aceites hipotérmicos*), hasta de 350 y más grados todavía. Subdivídense los aceites de esta categoría en aceites para cilindros de baja presión y aceites para cilindros de alta presión.

Otro tipo de aceites pesados es el empleado para los *transformadores* eléctricos. Estos aceites no pueden contener agua, ni ácidos minerales (han de tener reacción neutra); no han de ser volátiles; calentados a 100° por algunas horas no han de descomponerse (especialmente, no han de dar origen a productos sólidos, ni volverse ácidos); deben mantenerse suficientemente flúidos a la temperatura de — 15°; deben tener una temperatura de inflamabilidad elevada. Por ejemplo, los requisitos que debe satisfacer un aceite mineral tipo para transformadores son los siguientes: viscosidad a 20°C 9,8 (Engler); peso específico 0,8825; punto de inflamabilidad (Pensky) 185°; volatilidad determinada calentando el aceite por 5 horas a 100°, no debe exceder de 0,06 por 100 y calentándolo por 2 horas a 170° no debe exceder de 1 por 100.

Todas estas clases de aceites se subdividen en numerosísimos tipos, designados por números o letras, o se entregan al comercio con marcas especiales.

Los aceites que se usan al aire libre o en locales fríos no deben enturbiarse ni solidificarse a una temperatura inferior a la mínima a que podrán hallarse expuestos. En general los aceites pesados americanos se solidifican ya a 0° o algo por debajo; en cambio, los rusos no se solidifican antes de — 10° y a menudo hasta a — 20° o a menos todavía.

En los aceites claros refinados no se halla por lo común acidez o todo lo más vestigios de ella (hasta 0,03 por 100 en ácido sulfúrico). En los acei-

tes obscuros puede llegar hasta 0,3 por 100, y excepcionalmente a 0,5 por 100, pero por lo común no pasa de 0,15 por 100. No deben existir ácidos minerales.

RESIDUOS

Los residuos bituminosos o pecientos de la destilación de los aceites minerales (*Masut*, *Astaki*, *Naftetina*, *Pakura*, etc.) son negruzcos, poco transparentes, de consistencia variable, de olor bituminoso característico debido a productos de descomposición de los hidrocarburos difícilmente volátiles.

Los reconocimientos y determinaciones que de ordinario se hacen sobre estos productos son los del agua, del peso específico, de la destilación, de la temperatura de inflamabilidad y de inflamación, de la viscosidad, de la parafina, de la pez y del asfalto, que se llevan a cabo por los métodos descritos para los Aceites pesados; las determinaciones del poder calorífico y del azufre se efectúan como está descrito en Petróleo bruto.

Respecto a la *destilación* hay que advertir que a menudo los residuos se descomponen por la calefacción a elevada temperatura, cediendo productos más volátiles; y por esto, destilándolos según el método indicado, se puede hallar un tanto por ciento de destilado superior al verdadero. Para obviar ese inconveniente, se destilan 100 gr de aceite a presión reducida (unos 30 mm) (1), empleando un matraz de medio litro, con el tubo lateral unido a un refrigerante descendente cuyo otro extremo está enlazado, mediante un buen tapón de corcho, al cuello de un matracito igual al descrito para la destilación del petróleo bruto, y con la tubuladura lateral en comunicación con la trompa de agua. Prosíguese la destilación hasta que el termómetro marca 220°, recogiendo el destilado en el segundo matraz; terminada la operación se da entrada al aire en el aparato, se separa el matracito que contiene el producto de la destilación, y se vuelve a destilar, en el mismo matraz, pero a la presión ordinaria, hasta 300°-310°.

Al determinar el *punto de inflamabilidaa* hay que observar que a menudo, a la temperatura de 100°, los productos forman espuma y rebosan del recipiente. En tal caso conviene purgarlos del agua como se ha descrito para los aceites pesados, y tener presente que la extinción de la llama en la proximidad de 100°, puede ser debida a los vestigios de agua retenidos por el producto en examen.

Cuando los *residuos* se emplean como combustibles, las determinaciones principales son la del poder calorífico y la del azufre. El poder calorífico de los residuos se puede estimar en unas 10000 calorías.

---

(1) NASINI Y VILLAVECCHIA: *Relazione sulle analisi e sulle ricerche eseguite nel Lab. chim. Centrale delle Gabelle*, Roma, 1890, págs. 104-106.

VASELINA

Hállanse en el comercio dos clases de *Vaselinas*: las *naturales*, constituídas por hidrocarburos semisólidos a la temperatura ordinaria, y que presentan un color variable del blanco al amarillo pardusco, casi siempre con ligera fluorescencia, y que son translúcidas, un poco pegadizas y ahilantes; y las *artificiales*, constituídas por una solución de hidrocarburos sólidos (parafina o ceresina) en aceite de parafina, y que ordinariamente son blancas, pero a veces también amarillas más o menos pardas, no fluorescentes, opacas, no pegadizas, algo granulosas, que abandonan fácilmente a baja temperatura aceite de parafina.

El examen de las vaselinas se hace para reconocer la calidad, la pureza, y también para distinguir si se trata de vaselinas naturales o artificiales. Los ensayos que pueden verificarse son los siguientes:

1. **Rebusca de las impurezas en suspensión.**—Reconócense por el aspecto, y se separan fundiendo el producto en examen y filtrándolo en la estufa.

2. **Rebusca de las substancias minerales.**—Quémanse 0,5-1 gr de vaselina en una cápsula de platino, y se observa si dejan residuo ponderable. Al realizar esta operación obsérvese también si en la combustión se desprenden olores a resina o a substancias grasas quemadas.

3. **Solubilidad en el alcohol-Reacción.**—Agítase un volumen de vaselina con dos volúmenes de alcohol; se separa el alcohol y se ensaya si presenta reacción ácida o alcalina, y si se enturbia al diluirlo en agua.

4. **Acción del ácido sulfúrico.**—Caliéntanse al baño maría, por una hora y agitando continuamente 10 gr de vaselina fundida, con 2,5 cm^3 de una mezcla de 5 partes de agua y 15 partes de ácido sulfúrico concentrado; y se observa si el ácido o la vaselina pardean.

5. **Rebusca de las grasas.**—2 gr de vaselina se hacen hervir con algunos cm^3 de solución de sosa cáustica; déjase enfriar, fíltrase el estrato acuoso y se acidifica con ácido clorhídrico; un enturbiamiento o una separación de substancias sólidas revelará la presencia de grasas.

6. **Rebusca de la resina.**—Se ensaya con la reacción de Morawski (V. Aceites pesados, Ensayos químicos, n. 7).

7. **Viscosidad.**—Determínase con el viscosímetro de Engler (V. Aceites pesados, Ensayos físicos, n. 7), operando a 60° C y manteniendo también caliente el recipiente en que cae el líquido.

8. **Determinación de la parafina.**—En una probeta de vidrio de paredes delgadas, de 20 cm de longitud y 3 ½ de ancho, se pesa aproximadamente medio gramo de vaselina; disuélvese en caliente en

3 cm³ de éter; y se agregan 50 cm³ de alcohol de 98°; enfríase a 0° por una hora y se filtra por filtro mantenido también a 0°, lavando luego con alcohol de 98° mantenido a 0°, del que se emplearán 150 cm³ (V. fig. 42 en la pág. 454). El residuo insoluble se disuelve sobre el filtro con benzol caliente, recibiendo la solución en una cápsula de vidrio tarada; evapórase el disolvente y se pesa el residuo. Si el precipitado formado en el tubo por adición del alcohol a la solución etérea de vaselina no se separa bien del vidrio (lo que sucede especialmente en las vaselinas naturales y en las que contienen ceresina), la parte que queda adherida ha de disolverse también en el benzol, y agregar la solución a la anteriormente obtenida.

* * *

Una *vaselina pura* ha de dar por fusión un líquido límpido, no ha de contener substancias minerales, no ha de disolverse sensiblemente en el alcohol frío, ni tener reacción ácida o alcalina; no debe pardear al ácido sulfúrico. Según la farmacopea italiana, la vaselina pura, para uso farmacéutico, ha de ser completamente neutra, ha de estar enteramente exenta de grasas y no ha de dar cenizas. [La farmacopea española atribuye a la vaselina un punto de fusión de 30°-38° y una densidad de 0,84-0,86; y que lavada con agua destilada, el líquido resultante ha de ser neutro.]

Las vaselinas *naturales* tienen una viscosidad que varía entre 4,5 y 7,5 a 60° (referida a la del agua a 20° y determinada con el aparato de Engler), mientras la viscosidad de las vaselinas *artificiales* es generalmente algo superior a 1, y la de las mezclas de vaselinas naturales y artificiales rara vez llega a 3,5. Las vaselinas naturales contienen de 63 a 80 por 100 de parafina insoluble en el alcohol, mientras que las artificiales contienen sólo 11 a 35 por 100. Las mezclas de parafinas naturales y artificiales pueden contener cantidades intermedias de parafina. Hay que advertir por fin que la solución etérea de las vaselinas naturales precipita con el alcohol en forma de masas pegadizas, caseosas, y el líquido queda turbio; y la de las vaselinas artificiales precipita en copos dejando el líquido límpido.

PARAFINA

La *Parafina bruta* es de color más o menos subido, entre amarillo y pardo; la *refinada* es sólida, blanca o ligeramente amarillenta y translúcida. El análisis de estos productos se refiere al reconocimiento de su pureza y de sus propiedades y comprende los siguientes ensayos:

1. Impurezas en suspensión-Reacción-Acción del ácido sulfúrico.—Estos ensayos se verifican como en la Vaselina (n. 1, 3, 4).

2. Punto de fusión y de solidificación.—Determínase el punto de fusión de la parafina por el método indicado para las grasas, es decir, empleando un tubo capilar en cuyo punto medio se ha soplado una pequeña bola, y se ha doblado por debajo de ésta después de

haber introducido la substancia en ensayo (V. Cap. Substancias grasas, n. 4).

El punto de solidificación se determina con el aparato de Shukoff (1) representado en la figura 49 y constituído por un frasco de cuello ancho en el que está fijado, mediante un tapón, un tubo o probeta, de las dimensiones señaladas en la figura, y cerrada por un tapón que lleva un termómetro dividido en décimas de grado.

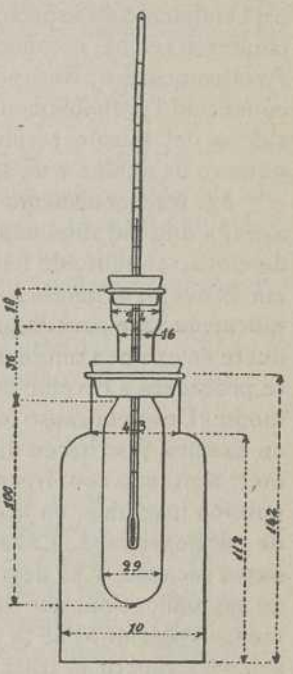


Fig. 49.

Para el ensayo se funden 30-40 gr del producto en examen en la probeta interna. Cuando la temperatura de la masa fundida ha llegado a unos 5° por encima del punto de solidificación, se agita el aparato enérgica y regularmente, hasta que el contenido aparezca decididamente turbio y opaco. Obsérvase entonces, sin agitar más el termómetro, o bien aquel punto a que la temperatura se fija, o aquel otro a que se eleva después de fijarse.

Considérase como punto de solidificación la temperatura a que el termómetro se mantiene estacionario durante el enfriamiento de la parafina fundida, o bien la temperatura máxima a que se eleva el termómetro después de haber dejado de descender por corto tiempo. Cuando no existe una gran cantidad de ácido esteárico, se observa solamente la temperatura a que el termómetro se estaciona.

3. Determinación de la parafina (en la parafina bruta).—Se procede por el método de Holde.

Disuélvense 0,5-1 gr de substancia, en la cantidad necesaria de éter, se agrega un volumen igual de alcohol absoluto, se enfría a — 20° y se procede luego como se ha descrito para el petróleo bruto (Ensayos químicos, n. 4). Al tanto por ciento hallado se agrega el 1 por 100, para tener en cuenta las pérdidas debidas a la parafina disuelta en los disolventes empleados.

Este método da resultados menos exactos en las parafinas blandas, aunque comparables entre sí.

4. Reconocimiento de la resina y de los ácidos grasos.—La parafina puede hallarse sobre todo mezclada con colofonia y ácido

(1) *Chem. Zeit.*, 1901, n. 99, pág. 1111.

esteárico. De la presencia de estas substancias se tendrá un indicio determinando el índice de acidez, que para la parafina pura es cero. Por esto cuando el producto en examen tiene un número de acidez, se hacen digerir en frío 5-10 gr de substancia, finamente desmenuzados, con unos 200 cm^3 de alcohol de unos 95°, agitando reiteradamente; fíltrase, evapórase el alcohol y se examina el residuo, observando especialmente su aspecto: si es amarillo o pardo será probable que contenga resina, reconocible por las mismas reacciones señaladas en Aceites pesados, Ensayos químicos, n. 7; si es blanco está en cambio constituído probablemente por ácido esteárico. En todo caso, la naturaleza del mismo residuo puede ser reconocida determinando su número de acidez y de saponificación.

5. **Reconocimiento de la cera carnauba.**—En muchos casos se agrega a la parafina una pequeña cantidad de cera carnauba, a fin de elevar el punto de fusión. Indicio de la presencia de esa substancia es el olor aromático característico, así como el número de saponificación, que para la parafina pura es nulo. Por esto, cuando el producto en examen tenga un número de saponificación, aunque pequeño, se procederá a revelar la presencia de la cera carnauba del siguiente modo: Desmenúzanse lo más finamente posible 10 gr de la parafina en examen y se hacen digerir por algunas horas con unos 500 cm^3 de éter, agitando con frecuencia. Se filtra, recogiendo en el filtro la porción insoluble, en la cual estará concentrada una mayor cantidad de cera carnauba. Lávase este residuo con éter, exprímese entre papel secante, y se deja secar al aire; luego se determina su índice de saponificación, que en presencia de cera carnauba será notablemente superior al de la substancia primitiva. En casos muy dudosos, se podrá repetir el tratamiento con éter sobre la porción que quedó por disolver en la primera operación, para tener un residuo más rico aún en cera carnauba.

De la porción que no se ha disuelto en el éter, además del índice de saponificación, se determinará también el punto de fusión, el cual será notablemente más elevado que el de la substancia primitiva, en el caso de existir cera carnauba. Por fin se podrá identificar la cera carnauba descomponiendo con un ácido el jabón obtenido, y determinando el punto de fusión de los ácidos grasos separados.

6. **Reconocimiento de los colores de alquitrán.**—Si la parafina tiene color, puede surgir la sospecha de la presencia de colores de alquitrán. Para comprobarla, se extrae con alcohol el producto en examen, y se somete la solución alcohólica a los ensayos que sirven comúnmente para revelar los colores de alquitrán (Véase).

* * *

La *parafina refinada* debe ser blanca o ligeramente amarillenta, neutra, exenta de impurezas en suspensión, y no debe pardear sensiblemente

el ácido sulfúrico. El punto de fusión es bastante variable: las parafinas ordinarias duras funden generalmente entre 50° y 60°; en cambio, las parafinas blandas funden a menos de 50° y a veces hasta a 30°. Hállanse también, aunque raramente, parafinas que funden a más de 60°, como por ejemplo la parafina de Java; pero en general se consideran como parafinas los productos que funden a menos de 60°, y como mezcla de parafina y ceresina los que funden entre 60 y 66°. Hay que advertir, no obstante, que los límites señalados no son válidos si la parafina contiene cera carnauba, porque el 5 por 100 de ésta basta para elevar en algunos grados el punto de fusión.

CERESINA

La ceresina bruta (*Ozoquerita*) está más o menos colorada de amarillo obscuro a pardo; la ceresina es blanca o ligeramente amarillenta, opaca, y de aspecto semejante al de la cera blanca.

El análisis de estos productos se refiere a la determinación de las propiedades y requiere los siguientes ensayos:

1. Impurezas en suspensión - Reacción - Acción del ácido sulfúrico.—Estos ensayos se practican como en la Vaselina (n. 1, 3, 4).

2. Punto de fusión y de solidificación.—V. Parafina, n. 2.

3. Reconocimiento y determinación de la parafina.—*a)* Por el examen microscópico. Trátase un poco de substancia con alcohol en caliente; déjase enfriar, fíltrase y se dejan evaporar algunas gotas del filtrado sobre un portaobjetos. Examinando al microscopio el residuo de la evaporación, si éste tiene apariencia cristalina, se tendrá indicio de la presencia de una notable cantidad de parafina.

b) Reconocimiento y determinación con disolventes (*según el método de Armani y Rodano*) (1). Este método está basado en la diferente solubilidad de la parafina y de la ceresina en una mezcla en partes iguales de alcohol absoluto y de benzol.



Fig. 50.

Para el experimento se emplea el aparato representado en la figura 50, que está constituído por un simple tubo de ensayo cerrado con un tapón acanalado para permitir el paso del aire y atravesado por un termómetro dividido en medios grados; ese tubo está rodeado por otro y por una probeta de vidrio. Disuélvense en caliente en el tubo de ensayo 0,1 gr del producto en 10 cm³ del disolvente, y después de haberlo instalado en su sitio se deja enfriar lentamente

(1) *Ann. Labor. chim. centrale Gabelle*, vol. VI, pág. 109.

y se nota la temperatura a que ocurre la precipitación de la substancia disuelta, precipitación caracterizada por el enturbiamiento del líquido, o también, en el caso de tratarse de parafina o ceresina pura, por la formación de una ligera capa cristalina. Existiendo entre la temperatura de precipitación de la parafina (25°) y la de la ceresina (50°) una diferencia de 25°, se puede advertir la presencia de pequeñas cantidades de parafina, y determinar aproximadamente el tanto por ciento, sirviéndose de la siguiente tabla:

Parafina %	Ceresina %	Temperatura de precipitación	Parafina %	Ceresina %	Temperatura de precipitación
0	100	50°	70	30	40°
10	90	48°	75	25	38°
20	80	47°,5	80	20	36°,5
30	70	47°	90	10	30°
40	60	44°,5	95	5	27°
50	50	43°	100	—	25°
60	40	41°,5			

4. Rebusca de las resinas y de los ácidos grasos.—V. Parafina, n. 4.

5. Rebusca de la cera carnauba.—V. Parafina, n. 5.

6. Rebusca de los colores de alquitrán.—V. Parafina, n. 6.

7. Rebusca de las substancias minerales adicionadas.—Esas substancias pueden ser talco, caolín, yeso, etc. Revélanse disolviendo el producto en bencina y examinando el residuo con arreglo a los ordinarios métodos analíticos.

***

La *ceresina refinada* ha de ser blanca o apenas amarillenta, neutra, exenta de impurezas en suspensión, y no ha de pardear sensiblemente al ácido sulfúrico. El punto de fusión de la ceresina está comprendido entre 61° y 78°, y aun a veces es superior. En general se consideran como ceresina pura los productos con punto de fusión superior a 66°. Tales límites dejan de ser válidos cuando la ceresina contiene cera carnauba.

CERA MONTANA
(Cera de monte)

La *cera montana* se obtiene de los lignitos de Sajonia; por su aspecto puede asemejarse a la ozoquerita o cera mineral, pero la composición es enteramente distinta.

La *cera montana bruta* tiene color entre negro y pardo obscuro; la *purificada* es entre blanca y amarillenta, de apariencia cristalina fibriforme.

Las determinaciones que se hacen sobre este producto son generalmente las siguientes:

1. **Punto de fusión.**—Determínase como se ha indicado para la Parafina (n. 2).

2. **Determinación de la acidez.**—Según Holde se determina disolviendo el producto a suave calor en una mezcla de alcohol etílico y amílico (1 : 2), valorando luego con solución de potasa decinormal en presencia de fenolftaleína.

3. **Número de saponificación.**—Se tratan unos 2 gr de cera con 40 cm^3 de benzol y 25 cm^3 de potasa seminormal, hirviéndolo todo por 6 horas con refrigerante de reflujo. El exceso de potasa se determina valorándola con ácido seminormal.

4. **Determinación de las substancias insaponificables.**—Sapoonifícanse 2 gr de cera como antes se ha indicado; a la solución se agregan 30 gr de arena granulada, y después se evapora a sequedad en baño maría. El residuo se extrae en aparato Soxhlet con éter de petróleo.

La cera montana bruta funde a 80°-84°, su número de acidez es 18-28, el de saponificación 80-90; el producto purificado funde a 83°-84°, su número de acidez es 93-100, el de saponificación 94-106.

LUBRIFICANTES

Además de los aceites minerales pesados y de los aceites y grasas vegetales y animales (V. los correspondientes capítulos), se usan también como lubrificantes mezclas de aceites minerales con aceites grasos (V. Aceites minerales pesados) y mezclas complejas en que pueden entrar grasas, resinas, jabones alcalinos y alcalinotérreos, aceites minerales, de resina y de alquitrán, y además agua y substancias minerales (cal, talco, grafito, etc.).

Los principales de estos lubrificantes complejos son los *Lubrificantes consistentes*, a los que pertenecen los *Untos para carruajes*, y que contienen generalmente aceites minerales o de resina, con jabones de cal y con substancias minerales; y los *Lubrificantes emulsivos*, formados por aceites minerales claros, con jabones alcalinos o de amoníaco o con sulforricinatos.

1. Lubrificantes consistentes

Son productos sólidos o semisólidos, de aspecto muy diverso. Además de la observación del color, de la consistencia, de la homogeneidad y del olor, se someten usualmente estos lubrificantes a los siguientes ensayos:

1. **Ensayos preliminares.**—Tienen por objeto orientar respecto a la composición del producto en examen. Pruébase ante todo si el lubrificante se disuelve completamente en el éter y en la bencina de petróleo, y si quemado sobre lámina de platino no deja residuo; en tal caso queda excluída la presencia de substancias minerales y de jabones. Si con la bencina resulta una solución opalescente, que se vuelve límpida por adición de un poco de alcohol absoluto, quedará probada la existencia de agua. El olor desarrollado al quemar la substancia sobre lámina de platino da indicios sobre la presencia de aceites minerales, resinas, grasas. Si la substancia deja cenizas, se trata un poco de ella con una mezcla en partes iguales de bencina de petróleo y alcohol absoluto, y al cabo de algunas horas de reposo se filtra; en el residuo insoluble se buscan la cal y las demás substancias minerales extrañas, que se pueden identificar luego con las reacciones comunes.

2. **Punto de fusión.**—Determínase empírica y aproximadamente del siguiente modo: Se embadurna el depósito cilíndrico de un termómetro con la substancia en examen, sin calentarla y lo suficiente para que deje de verse la superficie brillante del mercurio. El termómetro atraviesa el tapón de un tubo de ensayo de unos 18 mm de diámetro, y el tubo se sumerge en un baño de agua que se calienta gradualmente. Los resultados del ensayo se expresan indicando la temperatura a que la substancia empieza a fundir en la superficie, y aquella a la cual una gota de la substancia fundida se desprende del termómetro para caer en el tubo de ensayo.

3. **Determinación del agua.**—Calientánse al baño maría hirviente 3-5 gr del lubrificante en una cápsula tarada de vidrio, con 10-15 cm^3 de alcohol absoluto, y se agita hasta que deja de formarse espuma y el líquido queda límpido. Déjase enfriar y pésase otra vez: la pérdida de peso representa el agua.

El agua puede determinarse también por el método de Marcusson (V. Petróleo bruto).

4. **Determinación de la acidez.**—Hállase raramente en los lubrificantes consistentes, los cuales por lo general contienen exceso de álcali; en el caso de presentar acidez, se determina según Marcusson del siguiente modo: caliéntanse 10 gr de lubrificante con 50-100 cm^3 de una mezcla neutra de 90 partes de bencina y 10 de alcohol de 96° en aparato de reflujo; si existe un resíduo insoluble se filtra en caliente y se lava con la misma mezcla. Al líquido filtrado se agregan 30 cm^3 de alcohol de 50°, y se valora la acidez agitando y calentando con sosa cáustica decinormal en presencia de fenolftaleína.

5. **Reconocimiento y determinación de los jabones.**—En un embudo separador de 250 cm^3 de capacidad, se tratan 10-12 gr de lubri-

ficante con 25 cm^3 de ácido clorhídrico diluído y 50 cm^3 de éter; agítase fuertemente por largo tiempo, hasta que por el reposo se forman dos estratos límpidos y bien separados. Es necesario asegurarse, con el papel de tornasol azul, de que ambos estratos tienen reacción marcadamente ácida; en caso contrario hay que agregar más ácido clorhídrico y agitar de nuevo. Sepárase entonces la solución clorhídrica, y en ella se revelan con los métodos comunes las bases, especialmente la cal y los álcalis, que formaban parte de los jabones existentes en el lubrificante.

El estrato etéreo separado en la operación precedente se lava, agitándolo varias veces con agua destilada, hasta que ésta se separa neutra; luego se filtra a traves de un filtro seco, recogiéndolo en un matraz exactamente pesado de 200 cm^3 al menos; lávase el embudo separador y el filtro con éter, que se une al líquido etéreo ya filtrado; evapórase el éter al baño maría, recogiéndolo en su mayor parte por medio de un refrigerante. Si en el fondo del matraz quedan algunas gotas de agua, se agregan, para eliminarlas, algunos cm^3 de alcohol y se calienta en baño maría hirviente. Una vez frío vuelve a pesarse el matraz; el aumento da los ácidos grasos y las resinas que existían libres o combinados en forma de jabones, más las grasas neutras y los aceites no saponificables, en el peso de substancia empleado. Con una proporción se obtiene el tanto por ciento total de estas substancias, que representaremos por a. Sobre todo el estrato etéreo, en el mismo matracito, se determina el número de acidez, que multiplicado por $\frac{a}{200}$ da el tanto por ciento de ácidos grasos (o resínicos) que se hallan en el producto examinado en estado libre o en estado de jabones, que indicaremos por b. Restando de él los ácidos libres que se hayan hallado en 4 (y calculados con el mismo coeficiente), se tienen los ácidos de los jabones, de los cuales se deduce la cantidad de jabón según las bases halladas en la solución clorhídrica mencionada.

6. **Reconocimiento y determinación de los aceites y grasas animales y vegetales neutras.**—Al líquido que queda en el matracito, después de haber determinado su acidez en el número precedente, se agrega un exceso de potasa alcohólica, se calienta al baño maría por 1 hora aproximadamente y luego se valora el exceso de potasa; así se obtiene el número de saponificación de las grasas neutras contenidas en la substancia en examen. Multiplicando este número por $\frac{a}{200}$ se tendrá el tanto por ciento de grasas neutras contenidas en el lubrificante en examen, que indicaremos con c.

7. **Rebusca de las substancias insaponificables.**—Pueden deducirse de los datos precedentemente obtenidos (n. 5 y 6), es decir, restando de a la suma $b + c$.

Mas cuando interese separarlas para examinarlas, se procederá de modo distinto según existan o no resinas o jabones de resina.

Si estas substancias no existen, se toman unos 50 gr del lubrificante en examen, se tratan en embudo separador con 200 cm^3 al menos de éter, agitando enérgicamente hasta haberse disuelto los aceites Fórmase así una suerte de emulsión que tiene en suspensión los jabones. Fíltrase en un gran filtro de pliegues, y se obtiene la solución etérea límpida, que contiene además de los aceites minerales, de resina, y a veces de alquitrán, las grasas que el lubrificante contuviere. Destílase el éter, evapóranse en baño maría hirviente los últimos vestigios y sobre una porción del residuo se determina el número de saponificación: si se obtiene número de saponificación existirán grasas. En tal caso los aceites no saponificables se separan mediante la saponificación en frío (V. Aceites pesados, Ensayos químicos, n. 5), y se procede luego a reconocer los aceites minerales, de resina y de alquitrán por los métodos ya indicados para los aceites minerales pesados.

En cambio en el caso de existir resinas o jabones de resina, para separar los aceites no saponificables, se extrae la substancia con éter ácido, como se ha dicho en el n. 5, se evapora el éter, se lava el residuo con alcohol de 90° para disolver la resina, se saponifica en frío el residuo insoluble (V. Aceites pesados, Ensayos químicos, n. 5) y luego se procede al reconocimiento de los aceites minerales, de resina y de alquitrán por los métodos ya indicados para los aceites minerales pesados.

Cuando en los lubrificantes exista grasa de lana, se obtendrá un residuo insaponificable que puede confundirse con los aceites minerales; distínguese de ellos, no obstante, determinando en ese residuo el poder rotatorio y el número de yodo. En los aceites minerales la rotación específica no excede generalmente de $[\alpha_D] = 3$; y el número de yodo generalmente es inferior a 6 y casi nunca superior a 14. En la grasa de lana, el residuo insaponificable tiene la rotación específica de + 15 a + 16, y excepcionalmente + 10; el número de yodo no es inferior a 55. Si se trata de una mezcla de aceite mineral con las substancias insaponificables de la grasa de lana, se tendrán para el poder rotatorio y para el número de yodo valores intermedios. Pero hay que advertir que cuando el residuo insaponificable contenga aceites de resina, el poder rotatorio y el número de yodo dejan de dar indicios de la presencia de grasa de lana, por tener también esos aceites poder rotatorio y absorber yodo; en tal caso deberá tenerse en cuenta el peso específico, que en los aceites de resina es muy elevado (0,970-0,990).

8. Reconocimiento y determinación de la cal libre y otras substancias minerales.—Unos 10 gr de lubrificante se tratan en caliente en aparato de reflujo con 50 cm^3 de bencina y 5 cm^3 de alcohol, por $^1/_4$ de hora; el residuo insoluble se recoge en un filtro, y una vez lavado con la mezcla de bencina y alcohol, se pesa y se examina por los métodos usuales, para buscar si contiene cal, carbo-

nato de calcio, sulfato de barita, talco, grafito y otras substancias minerales.

* * *

Los *lubrificantes consistentes* (*grasas consistentes*) tienen composición diversa según el uso a que están destinados. Los lubrificantes para los prensaestopas de los cilindros de las máquinas de vapor están compuestos por una grasa sólida (sebo), o por una mezcla de sebo con cera y aceite. Los lubrificantes para cuerdas contienen grasas sólidas, cera, aceite, talco, etc. Los lubrificantes para cadenas de grúa, de ascensores, etc., tienen composición análoga a los precedentes. Los lubrificantes para laminadores empleados en siderurgia deben tener un punto de fusión superior a 100°. Algunos están compuestos de pez de las grasas o mezclas de ésta con pez del petróleo bruto. Los lubrificantes a base de grasa de lana consisten en grasa de lana parcialmente saponificada, con o sin adición de resina o aceite de resina ácido. Los *ladrillos o pastillas de vaselina* que sirven también para los laminadores están formados por aceite mineral y jabón de sosa.

Los lubrificantes para engranajes están formados por una grasa consistente cargada de grafito o talco. Se agregan también: aceites, alquitrán, resina, cera, parafina, y ceresina.

Los lubrificantes destinados a mantener la flexibilidad de las correas de transmisión están compuestos por aceites de peces, mezclados con una grasa sólida (sebo, grasa de lana, cera).

Los lubrificantes adhesivos para correas contienen además de las grasas mencionadas, resina, aceite de resina, grasa de lana, etc.

Los lubrificantes para los ejes de las ruedas de los vehículos contienen a menudo en lugar de aceite mineral, aceite de alquitrán o de resina y en lugar de jabón de cal y ácidos grasos, jabón mixto de cal y resina.

2. Lubrificantes emulsivos

Son líquidos, incoloros, amarillentos o rojizos, a menudo fluorescentes, conocidos también con el nombre de *Grasas* o *Aceites para taladros*, que se mezclan con el agua para formar una suerte de emulsión; hay que observar que a veces se hallan en el comercio ya emulsionados con el agua, y entonces tienen el aspecto de líquidos lechosos. Además de la observación del color, de la transparencia y del olor, y de las determinaciones de la temperatura de inflamabilidad, de la viscosidad, de la acción de la baja temperatura (V. Aceites pesados, Ensayos físicos, n. 5, 7, 8), se someten estos aceites a las siguientes investigaciones (V. Aceite para rojo turco, Cap. X).

1. **Emulsionabilidad.**—El aceite, agitado con el agua en cualquier proporción, ha de dar una emulsión lechosa, que ni aun por un largo reposo ha de abandonar gotas aceitosas en la superficie. Operando con 5 gr de aceite y 100 gr de agua, y abandonando la emulsión a la temperatura ordinaria y por un día, no ha de observarse alteración alguna, o cuando más deben separarse copos caseosos amarillentos.

2. Determinación del agua y de los disolventes volátiles. — Los aceites emulsivos pueden contener disolventes volátiles (alcohol, bencina), que se reconocen por el olor, y mejor todavía destilando la substancia en examen al baño maría y examinando el destilado. La cantidad de disolventes volátiles y de agua, o sólo del agua en ausencia de los primeros, puede determinarse como se ha indicado para los Lubrificantes consistentes (n. 3).

3. Rebusca y determinación de los jabones (Ácidos grasos y álcalis). — Se procede diversamente según contengan amoníaco o álcalis fijos, y esto se reconoce con un examen preliminar. Caliéntanse en una cápsula algunos gramos del aceite en examen: el amoníaco se revela por el olor y por la reacción de los vapores. Prosíguese calentando, quemando el aceite y calcinando por último ligeramente: un residuo indica la presencia de álcalis fijos.

a) En presencia de amoníaco. Determínase el amoníaco valorando la emulsión acuosa del aceite con ácido clorhídrico seminormal, empleando como indicador el anaranjado de metilo. Del amoníaco hallado se deduce la cantidad de ácidos grasos combinados con él, considerándolos como ácido oleico (1 gr de NH_3 corresponde a 16,542 gr de $C_{18}H_{34}O_2$).

Determínanse luego los ácidos grasos totales, agregando a la emulsión del aceite un exceso conocido de hidrato sódico decinormal. hirviendo y valorando luego el exceso de álcali con ácido decinormal. Del álcali consumido se deducen los ácidos grasos, calculándolos también como ácido oleico. Por diferencia entre los ácidos grasos totales y los combinados resultan los ácidos grasos libres,

b) En presencia de álcalis fijos. Determínanse los ácidos libres valorando directamente la acidez del modo usual; y los ácidos grasos totales descomponiendo los jabones con ácido clorhídrico, extrayendo los ácidos grasos con éter y valorando la acidez del estrato etéreo después de haberlo lavado con agua, hasta purgarlo completamente del ácido clorhídrico. Por diferencia resultan los ácidos grasos combinados. En el estrato acuoso se pueden investigar cualitativamente los álcalis (V. Lubrificantes consistentes, n. 5).

c) En presencia de amoníaco y álcalis fijos. Determínanse el amoníaco, los ácidos grasos combinados con él, y los ácidos grasos libres como en *a*; los ácidos grasos totales como en *b*; por diferencia se obtienen los ácidos grasos combinados con los álcalis fijos.

4. Rebusca de las substancias insaponificables. — V. Lubrificantes consistentes, n. 7.

CAPÍTULO IX

SUBSTANCIAS GRASAS

Las substancias grasas están esencialmente constituídas por combinaciones de varios ácidos de la serie grasa con la glicerina. Obtiénense de los vegetales (especialmente de semillas y frutas) y de diversas partes de los animales. Las que son líquidas a la temperatura ordinaria se llaman *Aceites*, las sólidas *Grasas* o *Mantecas*.

Los métodos de análisis de las substancias grasas comprenden la determinación de algunas propiedades físicas y químicas de las substancias en cuestión, llamadas comúnmente *Constantes*, aunque sólo lo sean entre ciertos límites, y otras varias investigaciones. En la primera parte de este capítulo (Métodos generales), se describen las determinaciones y los reconocimientos más importantes que se llevan a cabo de la misma manera sobre todas las materias grasas; en la segunda parte (Parte especial), se trata en particular de las materias grasas más importantes, primero de los aceites, luego de las grasas vegetales, después de las de los animales terrestres, y por fin de las que se obtienen de peces y de otros animales marinos. A continuación del estudio de cada una de esas categorías de substancias grasas, se hallarán reunidos en tablas los más importantes datos relativos a los caracteres de las grasas que con más frecuencia se hallan en el comercio.

Muy análogas a las substancias grasas son las *Ceras*, las cuales se distinguen de las grasas por estar constituídas por combinaciones de ácidos con alcoholes superiores, en lugar de glicerina; mas por ser sus métodos generales de análisis los mismos que los de las grasas, se tratará también en este capítulo, después de las grasas, de las ceras.

De los más importantes productos industriales que derivan de las substancias grasas, como la estearina, la oleína, la glicerina, los jabones, las bujías, etc., se tratará en el capítulo siguiente.

MÉTODOS GENERALES

1. Preparación de la muestra y determinaciones preliminares

Antes de proceder al análisis de una substancia grasa hay que privarla de las impurezas groseras y del agua que puede contener. A tal fin, una porción de la muestra en examen se deja en reposo por algún tiempo, en una estufa calentada a unos 60°, para que se clarifique, si es líquida, y funda completamente, si es sólida; luego se filtra a través de uno o varios filtros, evitando el dejar caer en el filtro el agua que se haya podido recoger debajo de la grasa.

En algunas grasas, especialmente en las industriales, hay que determinar también el contenido en agua y en otras materias extrañas (substancias mucilaginosas, residuos de tejidos vegetales o animales, substancias minerales) y en substancia grasa total; se procede con arreglo a los métodos siguientes.

A) DETERMINACIÓN DEL AGUA. En una capsulita de fondo plano se ponen unos 25 gr de arena silícea gruesa, previamente encandecida, y una varilla de vidrio; se deseca todo a 100°-105° y se pesa. Luego se pesan exactamente en la misma cápsula unos 10 gr de la muestra en examen, se amasan bien con la arena y se vuelve a colocar todo en la estufa a 100°-105°. Cada hora se pesa de nuevo hasta que entre dos pesadas consecutivas no haya diferencia sensible. De la pérdida de peso se deduce el agua. El residuo seco se utiliza para la determinación *C*.

B) DETERMINACIÓN DE LAS IMPUREZAS EXTRAÑAS (NO GRASA). Pésanse exactamente en un vaso 10 a 20 gr de substancia, y se disuelven en éter de petróleo hirviente por debajo de 70°, calentando con cuidado al baño maría; fíltrase luego con un filtro desecado a 100°-105° y tarado, se recoge en el filtro la porción insoluble, se lava con éter de petróleo hasta que algunas gotas del filtrado no dejen residuo por evaporación, se vuelve a desecar el filtro con su contenido, a 100°-105° y se pesa de nuevo. Del aumento de peso del filtro se deduce la *no-grasa*.

También se puede calcular ésta por diferencia, restando de 100 la suma de tantos por ciento del agua y de la grasa total.

C) DETERMINACIÓN DE LA SUBSTANCIA GRASA TOTAL: El residuo seco que queda de la determinación del agua (*A*) se introduce en un cucurucho o dedal de papel de filtro y se extrae con éter de petróleo (punto de ebullición inferior a 70°) en un aparato extractor cualquiera. La solución etérea, recogida en cápsula tarada, se evapora al baño maría y el residuo se deseca a 100° y se pesa.

Cuando se trata de grasas en parte saponificadas (residuos de refinación y productos semejantes), para tener la substancia grasa total, hay que tratar con éter, agitar con ácido sulfúrico diluído, para descomponer los jabones, lavar luego el residuo etéreo con agua, filtrarlo, evaporarlo, desecar el residuo a 100° y pesar. También se puede en tales casos seguir el procedimiento indicado en Aceite para rojo turco, n. 2 (V. Capítulo siguiente).

Si se quiere conocer las respectivas cantidades de grasa libre y saponificada, se extrae primero la substancia con éter de petróleo, y después se repite la extracción en presencia de un ácido.

2. Caracteres organolépticos

Los caracteres organolépticos tienen importancia en el análisis de las grasas, porque por el estado físico, por el color, por el olor, se puede ya comprender con qué substancia se trabaja. Por ejemplo, por el olor ya se puede saber si se trata de un aceite de olivas o de semillas, de un sebo, de una grasa de palma o de una grasa de lana, etc.

3. Peso específico

El peso específico de las substancias grasas se puede determinar con la balanza de Westphal o con un picnómetro, a la temperatura de 15° si se trata de grasas líquidas, o a temperatura superior si se trata de grasas sólidas. Para estas últimas es especialmente cómodo hacer la determinación a 100° a cuyo fin se pone la grasa en un ancho tubo de ensayo sumergido en un baño de parafina calentado a 100°: cuando la grasa ha alcanzado la temperatura de 98° a 100° se sumerge en ella un densímetro, o bien el flotador de una balanza de Westphal.

Los *Métodos oficiales italianos* (*dei Lab. del Min. di A. I. e C.*) prescriben la determinación del peso específico de los aceites con el picnómetro o con la balanza hidrostática comprobada hasta la cuarta cifra decimal, a la temperatura de 15°. Para temperaturas diversas de 15° se multiplica por 0,00064 la diferencia entre el grado de temperatura a que se ha determinado el peso específico y 15°, y el producto se suma al peso específico hallado si se ha operado a temperatura superior a 15°. y se resta si se ha operado a temperatura inferior a 15°.

La determinación del peso específico puede dar indicios acerca de la naturaleza de un aceite o de una grasa. y especialmente sirve para distinguir el aceite de ricino de los otros aceites, las grasas de las ceras, y puede también confirmar si un aceite es o no es puro.

4. Puntos de fusión y de solidificación

El método más sencillo y práctico para la determinación de estos caracteres es el siguiente. En un tubito de vidrio de paredes delga-

dísimas e hinchado en forma de bola *A* hacia su mitad (fig. 51), se aspira grasa fundida en cantidad suficiente para llenar la bola hasta la mitad; se deja cuajar la grasa, y luego se dobla en U la rama *b* del tubito libre de grasa, fundiéndola ligeramente al calor de una llamecita; déjase en reposo por un tiempo bastante largo (a ser posible por 24 horas) y, si la grasa funde a baja temperatura, manteniéndolo en un lugar fresco. En seguida se aplica el tubito, por medio de un alambre de platino o de un aro de goma elástica, a un termómetro (fig. 52), de modo que la grasa venga a hallarse en la parte superior de la bola, y se sumerge el conjunto en un gran vaso de agua que se va calentando lentamente. A cierta temperatura, la grasa comienza a fundir (entonces se suspende la calefacción del baño) y escurre a lo largo de las paredes de la bola, pasando a recogerse en la parte inferior. Léense las temperaturas indicadas por el termómetro cuando la grasa comienza a fundir y cuando se ha recogido toda en la parte inferior de la bola. Estas temperaturas representan los límites de temperatura entre los cuales funde la grasa, es decir su *punto de fusión*.

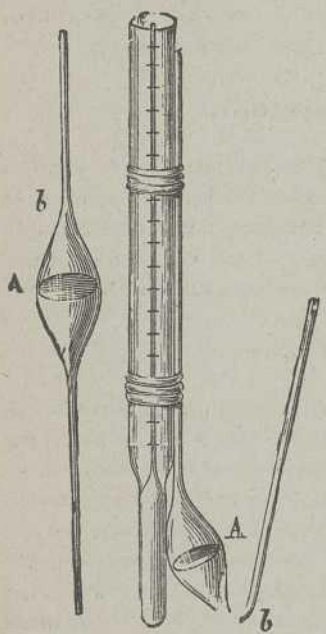


Fig. 51. Fig. 52.

Luego se deja enfriar lentamente y se lee la temperatura a que la grasa comienza a solidificarse y aquella a que ha quedado la grasa enteramente solidificada: así se tiene el *punto de solidificación*.

Pero el punto de solidificación de una grasa se determina más exactamente por el mismo método indicado para la determinación del punto de solidificación de los ácidos grasos (V. Sebo, n. 1, Título del sebo). Análogamente se puede determinar el punto de solidificación de las grasas que son líquidas a la temperatura ordinaria y de las que se vuelven sólidas a temperaturas muy bajas, pero en tales casos hay que enfriar exteriormente con agua y hielo, con hielo solo, o con una mezcla frigorífica de nieve y sal.

Los puntos de fusión y solidificación se determinan, de la manera descrita, no sólo en las grasas, sino también sobre los ácidos grasos obtenidos de una grasa cualquiera por su saponificación (V. n. 5).

El método antes indicado es el prescrito en Italia por los *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.*

La determinación de los puntos de fusión y de solidificación, especial-

mente de los ácidos grasos obtenidos de las diversas substancias grasas, sirve para caracterizar muchas de ellas y para dar indicios acerca de su pureza (Véanse más adelante las tablas de los caracteres de las diversas materias grasas). Además la determinación del punto de solidificación es muy importante para la determinación del llamado *título* de las grasas (V. Sebo).

5. Saponificación

Esta operación tiene por fin desdoblar las grasas en sus componentes, es decir en ácidos y glicerina (o alcoholes superiores, si se trata de ceras). Verifícase del siguiente modo: En un matraz cónico, o también en una cápsula de porcelana, se ponen 20 gr de la substancia grasa que se ha de saponificar, 15 cm^3 de solución acuosa de potasa cáustica al 50 por 100 y 30-40 cm^3 de alcohol de 95°; luego se calienta al baño maría, agitando a menudo, hasta que el líquido queda homogéneo y límpido, lo que ocurre de ordinario al cabo de media hora de calefacción.

Mas a este respecto hay que advertir lo siguiente: Si se trata de substancias que contengan alcoholes superiores (grasa de lana, ceras) o mezcladas con substancias insaponificables (aceites minerales, materias extrañas diversas), no se obtiene un líquido límpido, porque por la acción de la potasa se separan los alcoholes superiores, los hidrocarburos y otras substancias insaponificables, generalmente insolubles en las condiciones en que se opera. En tal caso conviene prolongar el caldeo por una hora o más, agitando frecuentemente, para asegurar una saponificación completa. En algunos casos, como por ejemplo para la grasa de lana y para las ceras, es también necesario operar bajo alguna presión. A tal fin se lleva a cabo la saponificación en un matraz de fondo redondo, que se cierra con un tapón provisto de tubo de seguridad de dos bolas, que contengan mercurio, o bien de un tubo doblado que se hunda 5-6 cm en el mercurio contenido en una copa. En algunos casos, como por ejemplo para investigaciones especiales sobre las substancias insaponificables, se puede proceder también a la *Saponificación en frío,* que se produce disolviendo en éter o en éter de petróleo la substancia que se ha de saponificar, agregando un notable exceso de solución alcohólica de potasa cáustica y agitando largo tiempo.

Terminada la saponificación, se puede utilizar el producto (jabón) para diversas investigaciones, es decir, para la rebusca de substancias insaponificables o de alcoholes superiores (V. n. 19, Substancias insaponificables), para la determinación de la glicerina (V. artículo Glicerina), para la separación de los ácidos grasos.

A este último fin, el producto de la saponificación se purga primero del alcohol mediante prolongada calefacción al baño maría, después de lo cual se disuelve el residuo en un poco de agua caliente;

BIBLIOTECA PÚBLICA PROVINCIAL BURGOS

a la solución acuosa caliente se agrega un exceso de ácido sulfúrico diluído, se agita bien, luego se deja en reposo al baño maría hasta que los ácidos grasos se hayan recogido en la superficie del líquido acuoso formando una capa límpida. Con un sifón se quita el agua de debajo de los ácidos grasos y se substituye por otra porción de agua caliente, se agita, se deja en reposo, y se repite el lavado tres o cuatro veces. En lugar de sifonar las aguas se pueden también decantar aguas y ácidos grasos en un filtro mojado, y lavar los ácidos con agua caliente sobre el mismo filtro, hasta que el agua que filtra deje de dar la reacción del ácido sulfúrico. Los ácidos grasos lavados se ponen en una cápsula plana y se mantienen por algún tiempo (aproximadamente una hora) en una estufa de agua hirviente; luego se filtran a través de un filtro seco. Los ácidos grasos así obtenidos quedan preparados para diversas investigaciones, como determinaciones de los puntos de fusión y de solidificación, del número de acidez, del número de yodo, de los ácidos sólidos y líquidos.

6. Acción de los disolventes

Los disolventes comunes de las materias grasas son el éter, el benzol, el sulfuro y el tetracloruro de carbono, el cloroformo, los éteres de petróleo. Todas las grasas se disuelven en estos líquidos (sólo el aceite de ricino es casi insoluble en el éter de petróleo). En el alcohol las materias grasas son más o menos solubles, según su naturaleza y las circunstancias; así también sucede con el ácido acético glacial.

El ensayo de solubilidad en los disolventes comunes, por ejemplo en el éter, sirve para reconocer si una substancia grasa es pura o está mezclada con substancias extrañas insolubles en aquel disolvente. El ensayo de solubilidad en el alcohol puede servir para distinguir el aceite de ricino y los ácidos grasos en general (fácilmente solubles aun en frío) de la mayor parte de los demás aceites y grasas, en general muy poco solubles, especialmente en frío.

7. Número de acidez
(Índice de acidez)

Entiéndese por número de acidez el número de miligramos de hidrato potásico KOH necesario para saturar los ácidos grasos libres contenidos en 1 gr de la substancia dada. De este número se puede deducir la cantidad de los ácidos grasos libres contenidos en una grasa.

La determinación se practica del modo siguiente:

En un matracito de fondo plano se pesan exactamente alrededor de 5 gr de substancia grasa, se agregan 50-60 cm^3 de alcohol

de 96° (1); se calienta al baño maría, agitando bien hasta que el alcohol empieza a hervir; se agregan 7-8 gotas de solución alcohólica de fenolftaleína (al 1 por 100 en alcohol de 95°), y se valora con una solución decinormal de potasa, agregándola gota a gota, mientras se agita sin cesar el matracito, hasta desaparición del color rojo persistente. Si durante la valoración se deposita grasa sólida (cuando se trata de grasas concretas) se vuelve por algún tiempo el matracito al baño maría, hasta que la grasa se haya fundido. De los centímetros cúbicos de solución alcohólica empleados se deduce el índice de acidez (1 cm^3 de potasa decinormal = 0,00561 gr de KOH).

Del número de acidez así obtenido se puede deducir también el tanto por ciento de ácidos libres contenidos en una grasa, valor que se acostumbra expresar en ácido oleico, cuyo peso molecular es 282 (correspondiente a 56,1 de KOH).

Para obtener directamente, de los centímetros cúbicos de potasa decinormal empleados, el ácido oleico, basta hacer uso de la fórmula:

$$x = \frac{n \times 0{,}0282}{p} \times 100$$

n = número de centímetros cúbicos de KOH decinormal empleados; p = peso de la substancia; x = ácido oleico por cien de substancia.

Algunos expresan también los ácidos libres contenidos en una grasa en anhídrido sulfúrico (SO_3). Para el correspondiente cálculo úsase la fórmula:

$$x = \frac{n \times 0{,}004}{p} \times 100$$

(n y p como arriba; $x = SO_3$ por cien de substancia).

Ejemplo: Para 5,223 gr de substancia grasa se han empleado 4,2 cm^3 de KOH decinormal. Como 1 cm^3 de potasa corresponde a 0,00561 gr de KOH, es decir, a 5,61 mg, el número de acidez, o sea los miligramos de KOH por 1 gr de substancia, será:

$$\frac{5{,}61 \times 4{,}2}{5{,}223} = 4{,}51.$$

---

(1) El alcohol debe haberse neutralizado previamente mediante solución decinormal de potasa, en presencia de fenolftaleína. Si la substancia grasa es muy poco soluble en alcohol, y especialmente si da con este líquido una solución de color muy subido, hay que añadir 100 a 150 cm^3 de alcohol, o bien pesar menor cantidad de substancia, por ejemplo unos 2 gr y tratarla con 50 a 100 cm^3 de alcohol. En lugar de alcohol solo se puede emplear también como disolvente una mezcla de 1 vol. de alcohol y 4 vol. de éter, o mejor de 1 vol. de alcohol absoluto y 2 vol. de alcohol amílico, sin calentar.

Aplicando las fórmulas establecidas, se obtendrá el contenido en ácido oleico o en anhídrido sulfúrico:

$$\text{Ácido oleico } \% = \frac{4{,}2 \times 0{,}0282}{5{,}223} \times 100 = 2{,}267$$

$$SO_3\,\% = \frac{4{,}2 \times 0{,}004}{5{,}223} \times 100 = 0{,}321$$

La acidez de una grasa se expresa también en *Grados*, que se distinguen en *Grados de Köttstorfer* y en *Grados Burnstyn*. Los primeros representan los centímetros cúbicos de KOH normal necesarios para neutralizar la acidez libre de 100 gr de una substancia grasa.

Los grados Burnstyn (especialmente usados en el pasado, para expresar la acidez de los aceites lubrificantes) representan el número de centímetros cúbicos de KOH normal necesarios para neutralizar la acidez de 100 cm^3 de aceite, pero procediendo al ensayo como sigue: 100 cm^3 de aceite se sacuden con 100 cm^3 de alcohol de 90°; cuando el alcohol se ha separado y ha quedado límpido, se toman de él 25 cm^3 y se valoran con KOH normal, usando como indicador la tintura de cúrcuma o la fenolftaleína. El número de centímetros cúbicos de solución potásica empleados, multiplicado por 4, representa el grado de acidez del aceite, según Burnstyn (1).

He aquí una tabla de equivalencias entre los números de acidez expresados según los diversos modos señalados:

Núm. de acidez (mgr de KOH por 1 gr de substancia)	Ácido oleico por cien gr de substancia	Anhídrido sulfúrico por cien gr de substancia	Grados de Köttstorfer (cm^3 KOH normal por 100 gr de substancia)
1	0,5027	0,0713	1,782
1,9893	1	0,1418	3,546
14,0250	7,0500	1	25,000
0,5610	0,2820	0,0400	1

El método señalado es el prescrito por los Métodos oficiales italianos (*dei Lab. del Min. di A. I. e C.*), según los cuales, la *acidez media* de los aceites se expresa en los certificados como ácido oleico por ciento.

El número de acidez de las substancias grasas es muy variable. Generalmente las grasas frescas, es decir recién preparadas, no contienen ácidos libres o los contienen en pequeña cantidad; al envejecer, especialmente si no han estado preservadas de la acción simultánea del aire y la luz, su acidez crece, lentamente al principio y con cierta rapidez después. La determinación del número de acidez tiene importancia especial para formar juicio sobre los aceites comestibles, así como sobre los lubrificantes, porque ni unos ni otros pueden contener ácidos libres más allá de un límite dado.

(1) La acidez de un aceite determinada por este método resulta siempre notablemente inferior a la determinada por los métodos precedentes.

8. Número de saponificación

(Índice de saponificación)

Por número de saponificación se entiende el número de miligramos de hidrato potásico KOH necesarios para saponificar completamente 1 gr de substancia grasa. De este número se puede deducir la cantidad de los ácidos totales, así estén en estado libre como en el de combinación, contenidos en una grasa.

Esta determinación se practica del siguiente modo:

REACTIVOS. Precisan los siguientes líquidos:

1. *Solución alcohólica de potasa cáustica* (aproximadamente seminormal). Prepárase disolviendo en un poco de agua unos 32 gr de potasa cáustica purísima y diluyendo hasta 1 litro con alcohol de 95° exento de fusel (1). Consérvase en una botella cerrada con tapón de goma atravesado por el tubo de una pipeta de 25 cm^3.

2. *Ácido clorhídrico seminormal.*

3. *Solución alcohólica de fenolftaleína* (al 1 por 100 en alcohol de 95°).

MODO DE OPERAR. En un matraz cónico de 150 a 200 cm^3 se pesan 1-2 gr de substancia grasa; agréganse 25 cm^3 de la solución alcohólica de potasa, procurando dejar caer de la pipeta, una vez vacía, siempre el mismo número de gotas para todos los ensayos; se cierra el matraz con un tapón atravesado por un tubo de vidrio de 1 m aproximadamente de longitud, que desempeña el papel de refrigerante de reflujo; pónese el matraz en un baño maría en ebullición y se deja, agitando de vez en cuando, por media hora o algo más (V. Saponificación en el n. 5).

Sepárase el matraz del baño, se agregan 8-10 gotas de la solución de fenolftaleína y se valora el exceso de potasa que queda libre mediante el ácido clorhídrico seminormal (2).

Simultáneamente con la determinación descrita se lleva a cabo

---

(1) Si se emplea alcohol común, la solución, al cabo de algún tiempo, toma color pardo: Para tener alcohol de calidad conveniente hay que tomar un buen alcohol comercial de 95°, agregarle, agitando, permanganato potásico en polvo hasta coloración roja persistente, abandonarlo por algunas horas, y luego agregar un poco de carbonato de calcio en polvo, y después destilar, haciendo uso de un desflemador y regulando la destilación de modo que pasen 50 cm^3 de alcohol en 20 minutos. El alcohol destilado se ensaya tomando 10 cm^3, hirviéndolos con 1 cm^3 de potasa cáustica al 50 por 100, dejándolo en reposo, y observando el color que ha tomado al cabo de 20 minutos; si el alcohol no ha tomado color es bueno para la preparación de la potasa alcohólica; en caso contrario habrá que repetir el tratamiento con permanganato.

(2) Cuando la substancia grasa dé con la potasa alcohólica un líquido de color muy subido, para apreciar bien el punto de neutralidad, es decir, la desaparición del color rojo de la fenolftaleína, hay que diluir mucho el líquido con alcohol neutro.

otra como *testigo*, es decir, con 25 cm³ de potasa alcohólica, sin adición de substancia grasa, operando en idénticas condiciones (1).

De la diferencia entre la cantidad de ácido clorhídrico seminormal empleado en la prueba testigo, y el empleado en la prueba con la materia grasa, se deduce la cantidad de potasa necesaria para la saponificación completa de la substancia grasa; calculando luego tal cantidad de potasa en miligramos por gramo de substancia grasa, se tendrá el número de saponificación.

EJEMPLO. Se han saponificado 1,524 gr de substancia grasa con 25 cm³ de potasa alcohólica. Se han necesitado luego 11,9 cm³ de ácido clorhídrico seminormal para saturar el exceso de potasa. En la prueba testigo se han necesitado 22,5 cm³ de ácido para los 25 cm³ de potasa alcohólica. 1 cm³ de H Cl $\frac{N}{2}$ = 0,02805 gr de KOH. Dedúcese que (22,5—11,9)× × 0,02805 = 0,2973 gr de KOH son necesarios para saponificar los 1,524 de grasa, y por lo tanto 1 gr exige

$$\frac{0,2973}{1,524} = 0,195.$$

Se tiene pues que por 1 gr de substancia se necesitan 195 mg de hidrato potásico, o sea que el número de saponificación de la substancia ensayada es 195,0.

El método indicado es el prescrito por los Métodos oficiales italianos.

La determinación del número de saponificación es importante para la distinción de las diversas substancias grasas y de las ceras, y más todavía para el análisis de las mezclas de substancias grasas con substancias no saponificables (aceites minerales, aceites de resina, etc.).

La mayor parte de substancias grasas tiene un número de saponificación que puede variar entre 190 y 200. Los aceites de crucíferas (colza, nabina, etc.), los de ricino, de pepitas de uva, y algún otro, tienen números de saponificación inferiores a 190.

El aceite de coco, el de nuez de palma, alguna otra grasa vegetal y la manteca tienen números de saponificación superiores a 200. Las ceras tienen un número de saponificación muy bajo (inferior a 100).

9. Número de los éteres

Por número de los éteres (o número de éter) se entiende la cantidad en miligramos de hidrato potásico necesario para la saponificación de la grasa neutra (éteres neutros) contenida en 1 gr de substancia grasa. Este número da por lo tanto la medida de los ácidos contenidos en estado de combinación en una materia grasa. Para las grasas que no contiene ácidos libres, el número de los éteres es igual

(1) Hay que advertir que se debe proceder a dos ensayos testigos y a otros dos con la substancia grasa, y tomar el promedio de los resultados, siempre que no discrepen mucho uno de otro.

al número de saponificación, mas cuando en una grasa hay ácidos libres, el número de los éteres viene dado por la diferencia entre el número de acidez y el de saponificación.

El número de éteres tiene importancia especialmente para el análisis de la cera de abejas.

10. Número de los ácidos volátiles

(Número o índice de Reichert-Meissl)

Por número o índice de los ácidos volátiles se entiende el número de centímetros cúbicos de álcali decinormal necesarios para neutralizar los ácidos volátiles solubles en el agua, obtenidos de 5 gr de una substancia grasa, en determinadas condiciones.

El método primitivo propuesto por Reichert para la determinación de este índice ha sido objeto de diversas modificaciones. Actualmente se sigue preferentemente el método modificado según las indicaciones de Leffmann-Beam y de Polenske, que es el siguiente:

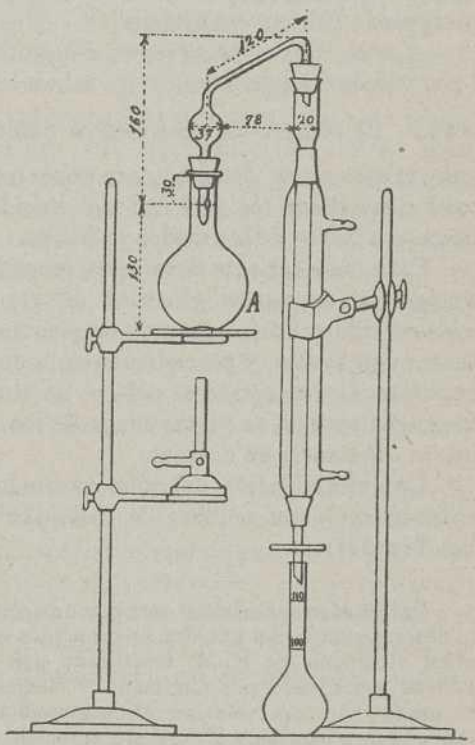


Fig. 53.

En un matracito de fondo plano (*A*) de buen vidrio resistente y de 300 cm³, se pesan 5 gr exactos de substancia grasa (aceite o grasa fundida y filtrada); agréganse 20 gr de glicerina pura y 2 cm³ de solución de sosa cáustica (100 gr de hidrato sódico purísimo disueltos en 100 gr de agua); luego se calienta sobre una llamecita hasta que el líquido no da espuma y la mezcla se vuelve límpida y homogénea (5-8 minutos). El jabón líquido así obtenido se deja enfriar a 80°-90°, se agregan 90 cm³ de agua destilada recién hervida y tomada a la misma temperatura de 80°-90°, se agita hasta disolución completa, calentando algo si fuese necesario; agréganse en seguida 50 cm³ de

ácido sulfúrico diluído (25 cm³ de ácido puro concentrado por litro) y 0,6-0,7 gr de pómez en polvo grueso, y se destila recogiendo el líquido destilado en un matraz de 110 cm³.

Para esta destilación se emplea un refrigerante vertical con accesorios de la forma y las dimensiones señaladas en la figura 53. El matraz destilador debe apoyarse sobre un cartón de amianto sostenido por un aro de 6,5 cm de diámetro. La llama ha de ser de tal magnitud, que en unos 19-21 minutos se recojan 110 cm³ de destilado.

Cuando el destilado ha alcanzado la señal de 110 cm³ en el matracito receptor, se apaga la llama, se quita el matracito de debajo del refrigerante, substituyéndolo por otro recipiente, y se introduce, sin agitar, en agua a 15°, dejándolo por 10 minutos. Quítase del baño, ciérrase con tapón de vidrio, vuélvese dos o tres veces boca abajo para revolver el líquido, aunque evitando una agitación demasiado enérgica, y se filtra por filtro seco de 8 cm de diámetro, recogiendo 100 cm³ del filtrado.

A estos 100 cm³ se agregan 3-4 gotas de solución alcohólica al 1 por 100 de fenolftaleína, y se valora con solución decinormal de potasa. El número de centímetros cúbicos de álcali $\frac{N}{10}$ necesarios, aumentados en un décimo (para tener en cuenta el álcali necesario para neutralizar los 110 cm³ del líquido destilado), representa el número o índice de los ácidos volátiles.

Para cada serie de determinaciones hay que hacer una prueba testigo con la misma glicerina (20 gr), la misma sosa (2 cm³), el mismo ácido sulfúrico (50 cm³) empleados en las pruebas con la substancia en examen, y procediendo en todo exactamente de la manera expuesta. Los centímetros cúbicos de álcali decinormal empleados en la prueba testigo, se restan luego de los consumidos en las pruebas con la substancia en examen.

La determinación del número de los ácidos volátiles se puede enlazar con la del número de Polenske (V. Manteca, n. 15, Cap. II del Tomo II).

En los *Métodos oficiales italianos* (*dei Lab. del Min. di A. I. e C.*), para la determinación del número de los ácidos volátiles en los aceites se prescribe el método de R.-M. modificado por Wollny, y en la manteca el método modificado por Leffmann y Beam, que difiere del descrito por el empleo de una solución glicerinosódica preparada preventivamente (125 cm³ de glicerina y 25 cm³ de solución de hidrato sódico al 5 por 100 calentados hasta eliminación del agua) en lugar de glicerina y sosa separadas, y por algún otro detalle.

La determinación del número de los ácidos volátiles tiene notable importancia sólo para el análisis de un número limitado de substancias grasas, principalmente para el análisis de la manteca. La mayor parte de los aceites y de las grasas tiene un número de a. v. inferior a 1; los aceites

de coco, de nuez de palma, de crotontiglio, de cacao y algunos otros lo tienen superior a 1 (hasta 14); la manteca lo tiene aproximadamente de 28. Algunos aceites de peces y de otros animales marinos (delfines, ballenas) tienen un número de a. v. variable, a veces muy elevado.

11. Número de acetilo

(Índice de acetilo)

Entiéndese por número de acetilo la cantidad, en miligramos, de hidrato potásico KOH, correspondiente a la cantidad de acetilo (C_2H_3O) combinado con 1 gr de grasa o cera, o bien más comúnmente con 1 gr de ácidos grasos o de alcoholes superiores (substancias insaponificables) obtenidos de una substancia grasa o cera.

Para la determinación de este índice se procede del siguiente modo: unos 20 gr de la substancia sin preparación alguna, o bien de los ácidos grasos libres obtenidos del modo indicado en Saponificación (V. n. 5), o de substancias insaponificables (alcoholes superiores, etc.) obtenidas como está indicado en Substancias no saponificables (n. 19), se hacen hervir con un volumen igual de anhídrido acético, por 2 horas, en un matraz provisto de refrigerante de reflujo; viértese luego la mezcla en un vaso, agréganse 500 cm³ de agua caliente, hiérvese por media hora; quítase con un sifón el agua subyacente al estrato graso, y se repite del mismo modo este lavado hasta que el agua deje de tomar reacción ácida, lo que sucede al cabo de cuatro o cinco lociones. El producto acetilado se filtra en una estufa a 100°, con filtro seco, y sobre este producto se determina el número de acidez, que en tal caso especial se llama *Número* o *Índice de acetilacidez*, y el número de saponificación (*Número* o *Indice de acetilsaponificación*). El número de acetilo viene dado por la diferencia entre el número de acetilacidez y el de acetilsaponificación.

Para verificar tales determinaciones se disuelven 3-5 gr del producto acetilado en 50 cm³ de alcohol de 90°, se agrega fenolftaleína, y se valora con solución seminormal de potasa hasta coloración roja; así se obtiene el número de acetilacidez. Luego se agrega un exceso de potasa seminormal y algo de alcohol y se calienta por poco tiempo a la ebullición en baño maría, y se valora el exceso de potasa con ácido clorhídrico seminormal; así se obtiene el número de acetilsaponificación.

EJEMPLO: Para ser neutralizados 3,402 gr de ácidos grasos provenientes de aceite de ricino, requirieron 17,3 cm³ de potasa seminormal o sea $17{,}3 \times 0{,}02805 = 0{,}4852$ gr de KOH, y de aquí que el número de acetilacidez sea

$$\frac{485{,}2}{3{,}402} = 142{,}6.$$

Luego se agregaron otros 30 cm^3 de potasa seminormal, y después de calentar, se necesitaron 11,5 cm^3 de ácido clorhídrico seminormal para saturar el exceso de potasa; de aquí que la potasa consumida para la saponificación de los compuestos acetílicos fué de $30 - 11,5 = 18,5$ cm^3, o sea $18,5 \times 0,02805 = 0,5189$ gr de KOH, y por lo tanto por 1 gr de ácidos acetilados

$$\frac{518,9}{3,402} = 152,5.$$

El número de acetilo es por lo tanto 152,5, y el número de acetilsaponificación sería en el presente caso $142,6 + 152,5 = 295,1$.

El método expuesto es el prescrito por los métodos oficiales italianos.

El número de acetilo está en relación con la cantidad de ácidos hidroxilados u oxiácidos y con los alcoholes superiores contenidos en las substancias grasas, que se hallan en notable cantidad, especialmente en el aceite de ricino, en el de pepita de uva, en las ceras, y en los aceites oxidados o insuflados; por esto tiene alguna importancia para la identificación de estas grasas y para el análisis de las ceras.

12. Número de yodo

(Índice de yodo - Índice de yodo relativo o externo)

Por número de yodo se entiende la cantidad en gramos de yodo que puede ser fijada por 100 gr de una substancia grasa, en determinadas condiciones.

La determinación de esta constante se puede realizar según los dos métodos siguientes:

A) **Método de Hübl.**—Reactivos: Se necesitan los siguientes líquidos:

1. *Solución de yodo.* Disuélvense 25 gr de yodo en 500 cm^3 de alcohol de 95° purísimo. En otros 500 cm^3 de alcohol de la misma graduación se disuelven 30 gr de cloruro mercúrico y se filtra, si es necesario. Los dos líquidos se conservan separados en botellas bien cerradas, en sitio fresco y obscuro, y se mezclan luego en volúmenes iguales, en la cantidad necesaria para el número de ensayos que se deben practicar, unas 48 horas antes de emplearlos.

2. *Solución de yoduro de potasio.* Disuélvense 10 gr de yoduro de potasio purísimo, completamente exento de yodatos, en 100 cm^3 de agua.

3. *Solución de almidón.* Desliese en un poco de agua fría 1 gr de almidón, y se vierte sobre unos 300 cm^3 de agua hirviente; se agita y se deja en reposo. Una vez frío se decanta la porción límpida superior para utilizarla como indicador en la valoración del yodo. Puede usarse también ventajosamente el *almidón soluble*, preparado haciendo digerir durante una semana fécula de patatas con ácido clorhídrico diluído ($D = 1,05$), lavando luego con agua, por decantación, hasta que las aguas dejan de contener vestigios de

ácido clorhídrico, y secando luego el almidón entre papel secante, a una temperatura moderada. Disuélvese, para el uso, 1 gr de este almidón en 100 cm³ de agua caliente.

4. *Solución de tiosulfato sódico.* Disuélvense en agua destilada 25 gr de tiosulfato sódico cristalizado purísimo, y se diluye luego el líquido hasta 1 litro. Determínase el título de esta solución respecto al yodo, por el método de Volhard, de la manera siguiente: Prepárase una solución acuosa de 3,863 gr exactos de bicromato potásico purísimo por litro; tómanse 20 cm³ de esta solución, agréganse 10 cm³ de solución acuosa de yoduro potásico al 10 por 100 y 5 cm³ de ácido clorhídrico de D = 1,10; agítase, agréganse otros 100-150 cm³ de agua, y luego se valora el yodo liberado mediante la solución de tiosulfato en prueba. Hacia el fin de la valoración se agrega un poco de engrudo de almidón, y se deja de agregar tiosulfato cuando una gota de él hace pasar el líquido del azul verdoso al verde claro marcado. Como 20 cm³ de la solución de bicromato ponen en libertad 0,2 gr de yodo del yoduro potásico, en presencia de ácido clorhídrico, el número de centímetros cúbicos de tiosulfato empleados corresponde a 0,2 gr de yodo; de aquí se puede deducir fácilmente a cuánto yodo corresponde 1 cm³ de tiosulfato (1).

5. *Cloroformo.* Ha de ser purísimo.

Modo de operar. Se procede del siguiente modo. En una ampolla de vidrio delgado se pesa la substancia grasa en examen (previamente fundida si fuere sólida, mas en todo caso previamente desaguada y filtrada: V. n. 1, Preparación de la muestra), en cantidad de 0,1-0,2 gr si se trata de un aceite secante, de 0,2-0,3 gr si de un aceite semisecante, de 0,3-0,4 gr si de un aceite no secante, de 0,4-0,8 gr si de una grasa concreta. Pónese la ampollita en un frasco de vidrio de ½ litro con tapón esmerilado de cierre hermético, y sacudiendo el frasco con un golpe seco, manteniéndolo en posición inclinada, se rompe la ampolla. Agréganse 15 cm³ de cloroformo, que disuelve la substancia grasa, y luego 25 cm³ de la mezcla en volúmenes iguales de las dos soluciones de yodo y cloruro mercúrico, preparada unas 48 horas antes, procurando dejar caer de la pipeta, una vez vacía, siempre el mismo número de gotas (por ejemplo, tres) en todos los ensayos que se practiquen. Agítase con cuidado, ciérrase el frasco y se guarda en un sitio obscuro y fresco (temperatura 15°-18°) por unas 4-6 horas si se trata de aceites y grasas no secantes o semisecantes, por 18-24 horas si se trata de aceites secantes. Transcurrido este tiempo, se introducen en el frasco 15-20 cm³ de la solución de yoduro potásico, lavando con ella el tapón, cuello y las

(1) Si en una prueba se han empleado 16,5 cm³ de tiosulfato, se tendrá que 16,5 cm³ corresponden a 0,2 gr de yodo, y por lo tanto 1 cm³ de tiosulfato a 0,01212 de yodo.

BIBLIOTECA PÚBLICA PROVINCIAL

paredes de la vasija; y a continuación unos 200 cm^3 de agua destilada, con la que se prosigue el mismo lavado. Luego se valora el exceso de yodo con la solución de tiosulfato, dejándola caer por pequeñas porciones de una bureta, mientras se agita continuamente el contenido del frasco, hasta que el líquido acuoso y el cloroformo subyacente aparezcan sólo levemente colorados por el yodo que tienen en disolución. En tal momento se agregan unos 5 cm^3 de la solución de almidón y se prosigue la valoración, la cual se dará por terminada cuando una gota de tiosulfato determine la desaparición del último vestigio de color azul en el líquido.

Al mismo tiempo que se procede a la prueba con la substancia grasa, operación que deberá hacerse siempre por duplicado, se verifican dos pruebas en blanco o *testigos*, en las mismas proporciones y en condiciones idénticas a las señaladas, pero sin substancia grasa. Las valoraciones del yodo de las dos pruebas testigo se llevan a cabo una antes y otra después de las valoraciones con la substancia grasa, y se toma el promedio de los dos resultados como título de la solución de yodo.

La diferencia entre la cantidad media de tiosulfato consumido en las dos pruebas testigos, y la media consumida en las dos pruebas con la grasa, referida a la correspondiente cantidad de yodo, da la cantidad de yodo absorbido por la grasa sometida al ensayo, de la cual se deduce luego el tanto por ciento de yodo absorbido por la misma grasa, es decir, el número de yodo.

B) **Método de De Vijs.**—En este método, en vez de la solución alcohólica de yodo y cloruro mercúrico, se usa una *solución acética de monocloruro de yodo* que se prepara del siguiente modo:

8 gr de tricloruro de yodo puro y 8,5 gr de yodo se disuelven separadamente en ácido acético glacial (al 99 por 100) purísimo, calentando al baño maría, en recipientes bien secos y cerrados para evitar toda absorción de humedad; déjase enfriar, pásanse las dos soluciones a un matraz único de 1 litro, y se añade hasta enrase ácido glacial purísimo.

Hay que asegurarse de que el ácido acético es al menos de 99 por 100 y puro (calentado con bicromato potásico y ácido sulfúrico concentrado no ha de teñirse de verde ni aun al cabo de mucho tiempo).

Además, para disolver la substancia grasa se usa el *tetracloruro de carbono* puro (también debe ensayarse con bicromato y ácido sulfúrico, como el ácido acético) en lugar de cloroformo.

Úsanse, por fin, las mismas soluciones 4, 2 y 3 (tiosulfato sódico, yoduro potásico y almidón) del método de Hübl.

El modo de proceder para la determinación del número de yodo es idéntico al del método de Hübl, con la sola diferencia de que la duración del contacto entre la substancia grasa y la solución yódica

se reduce a una hora aproximadamente para los aceites y grasas no secantes o poco secantes y a unas 2 horas para los aceites secantes. El cálculo del tanto por ciento de yodo absorbido se verifica del mismo modo expuesto para el método de Hübl.

EJEMPLO: Para 0,352 gr de aceite de oliva se han necesitado 24,90 cm^3 de tiosulfato. En la prueba testigo se han necesitado 48,80 de tiosulfato. Los centímetros cúbicos de tiosulfato empleados en decolorar el exceso de yodo habrán sido $48,80 - 24,90 = 23,90$ cm^3.

Habiéndose hallado por otra parte que por 0,2 gr de yodo se necesitan 16,5 cm^3 de tiosulfato, y por lo tanto que 1 cm^3 de tiosulfato corresponde a 0,01212 gr de yodo, se tendrá que $23,90 \times 0,01212 = 0,2896$ gr de yodo, es decir, que la cantidad absorbida por 0,352 gr de aceite es de 0,2896 gr, y por 100 gr de aceite:

$$\frac{0,2896 \times 100}{0,325} = 82,27.$$

Por lo tanto el número de yodo del aceite de oliva ensayado es 82,27.

Hay que observar que los n. de yodo determinados por el segundo método (De Vijs) resultan algo más elevados que los determinados por el primero (Hübl).

Los Métodos oficiales italianos (*dei Lab. del Min. di A. I. e C.*) prescriben el método de Hübl.

La determinación del número de yodo tiene gran importancia para el análisis de las substancias grasas, porque sirve para caracterizar a muchas de ellas y para descubrir si están o no mezcladas unas con otras. Los aceites secantes (linaza, cáñamo, nuez, adormidera, madia, madera del Japón, etc.) y los de peces (de sardinas, de boquerones, de arenques, de bacalao), tienen números de yodo muy elevados, que generalmente pasan de 120. Los aceites no secantes (de oliva, cacahuete, almendras) tienen números de yodo inferiores a 100. Los aceites semisecantes (de colza, algodón, sésamo, maíz), tienen números de yodo intermedios. Las grasas vegetales tienen ordinariamente números de yodo comprendidos entre 30 y 60, exceptuadas las grasas de coco y de palmisto y algunas de las llamadas ceras vegetales (de mirica, del Japón), cuyo número de yodo es inferior a 11. Las grasas animales tienen también un número de yodo poco elevado, de ordinario inferior a 90.

Para cada substancia grasa en particular el número de yodo puede oscilar entre límites bastante distantes, que pueden depender del modo de preparación de la grasa, del grado de madurez de los frutos o semillas de que se extrajo, del modo de conservación de la grasa, del tiempo transcurrido desde su preparación; pero los límites extremos son de ordinario excepcionales y en la mayor parte de casos el número de yodo se mantiene hasta cierto punto constante (V. por ejemplo Aceite de oliva), pudiendo llegar a servir para determinar aproximadamente las cantidades respectivas de las grasas contenidas en una mezcla de dos de ellas cuya naturaleza sea conocida. En tal caso, siendo x el tanto por ciento de una de las dos grasas contenidas en la mezcla e y la cantidad de la otra grasa, se tendrá $x + y = 100$; y dado el número I de yodo de la mezcla, siendo m el número de yodo medio de la grasa pura x, y n el de la grasa pura y, se tendrá

$$x = \frac{100\,(I - n)}{m - n}$$

$$y = 100 - x.$$

Las causas que pueden hacer variar notablemente el número de yodo de una grasa son de diversa naturaleza, como antes se ha indicado, pero ejercen especial importancia la edad y el modo de conservación de las grasas. Generalmente las grasas viejas y mal conservadas (enranciadas) tienen un número de yodo inferior al de las mismas grasas frescas o bien conservadas; y esto se verifica especialmente para los aceites secantes, los cuales absorben fácilmente el oxígeno del aire.

13. Número de yodo absoluto o interno

(Índice de yodo absoluto o interno)

Por número de yodo absoluto se entiende el peso de yodo que puede ser absorbido por 100 partes de ácidos grasos líquidos obtenidos de una substancia grasa (1).

La determinación de este índice se verifica sobre los ácidos grasos líquidos separados mediante el procedimiento de Tortelli y Ruggeri descrito más adelante (n. 18).

De los ácidos líquidos, en cuanto se acaban de preparar, se pesan 10-15 gotas en una ampollita de vidrio delgado, y se procede a la determinación del número de yodo según los mismos métodos descritos en el número precedente.

El número de yodo absoluto de las substancias grasas presenta las mismas variaciones que el relativo: es muy elevado en los aceites secantes (más de 150) y en los aceites semisecantes (120-155); es menor en los aceites no secantes (alrededor de 100).

El número de yodo absoluto de las grasas animales oscila generalmente entre 90 y 100 y rara vez pasa un poco de 100 (en algunas mantecas de cerdo americanas).

La determinación de este índice tiene especial importancia para el análisis de las mantecas de cerdo y de sus sucedáneos (V. Grasa de cerdo).

14. Número de los ácidos insolubles y fijos

(Indice de Hehner)

Este número representa la cantidad de ácidos grasos insolubles (en el agua) y no volátiles, contenida en 100 gr de una substancia grasa. Su determinación se lleva a cabo del siguiente modo:

En un matraz cónico se pesan 5 gr de substancia grasa; se agregan 50 cm^3 de alcohol de 90° y 5 cm^3 de solución de potasa cáustica al 50 por 100; se aplica a la boca del matraz un tapón con un largo tubo de vidrio que desempeña el papel de refrigerante de reflujo, y se

(1) Es precisamente en la porción líquida de los ácidos grasos, separada del modo que se describe más adelante, donde se hallan los ácidos grasos no saturados (ácido oleico, linoleico, linolénico, etc.), los cuales tienen la propiedad de fijar el yodo, y por esto el número de yodo de esta porción líquida se llama propiamente índice de yodo absoluto.

calienta al baño maría hasta saponificación completa (½ a 1 hora) agitando con frecuencia. Luego se separa el tapón, se expulsa el alcohol por destilación, y al fin manteniendo por algún tiempo el matraz abierto sumergido en el agua hirviente. Se disuelve el jabón en 150 cm^3 de agua caliente, y se descompone con un ligero exceso de ácido sulfúrico diluído. Vuélvese el matraz al baño maría y en él se mantiene hasta que los ácidos grasos hayan pasado a formar en la superficie del líquido una capa homogénea; déjase enfriar un poco, y se introduce el matraz en agua fría, mantenida a 10°-15°, por una hora aproximadamente, de modo que los ácidos grasos se aglomeren formando una masa sólida. Fíltrase el líquido acuoso a través de un filtro liso de papel grueso, previamente secado a 100° y colocado en un pesafiltros, y se vierten en el matraz otros 200 cm^3 de agua caliente; agítase, pásase otra vez al baño maría por un cuarto de hora, se deja enfriar un poco, se sumerge en el agua fría, se filtra el líquido acuoso y se repite el mismo tratamiento por otras 5 ó 6 veces, es decir, hasta que el agua filtrada ya no enrojezca el papel de tornasol sumergido en ella por 10 minutos. Después se vierte en el matraz un poco de agua hirviente, para fundir completamente los ácidos grasos, y se vierte todo en el filtro, haciendo que pasen a él las últimas porciones de los ácidos mediante sucesivas pequeñas cantidades de agua caliente, con las cuales se lava perfectamente el matraz, teniendo cuidado de que en el filtro quede siempre alguna gota de agua debajo de los ácidos grasos fundidos. Cuando todos los ácidos se han recogido en el filtro, se deja agotar toda el agua, y en seguida se introduce con precaución el filtro en el pesafiltros. Desécase por ½ hora a 100° y se pesa; y vuelve a secarse y a pesarse de media en media hora, hasta que la diminución de peso no llegue a 1 miligramo. El peso de los ácidos grasos así obtenidos, referido a 100 gr de substancia, da el número de ácidos insolubles fijos buscado (1).

El mismo método prescriben los *Met. uff. dei Lab. del Min. di A. I. e C.* italianos.

El número de a. i. f. varía poco para la mayor parte de los aceites y de las grasas; de ordinario está comprendido entre 95 y 96,5 para los aceites y entre 94,5 y 97 para las grasas. Sin embargo, hay que exceptuar algunos aceites y grasas vegetales y animales, especialmente si son ricos en ácidos grasos volátiles o solubles. Por ejemplo, los aceites de crotontiglio, de piñones de Indias, de pepitas de uva, de Macassar, de nuez de palma, de cacao, de coco, de tiburón, de delfín (de la cabeza), tienen un

(1) Cuando se trata de grasas muy averiadas, las cuales pueden contener cantidades no despreciables de oxiácidos, o de grasas que pueden contener substancias gomosas o gelatinosas, etc. (como los aceites de orujo, las grasas de hueso), conviene tratar los ácidos grasos insolubles con sulfuro de carbono o éter de petróleo en frío, para separar los oxiácidos y demás substancias extrañas, como recomienda GIANOLI (V. *Annuario Soc. chim. di Milano*, 1902, pág. 155).

número de a. i. f. variable entre 87 y 94; los aceites de delfín (de las mandíbulas), de espermaceti, la grasa de lana, lo tienen de 59 a 66; la manteca lo tiene de 86 a 90. Las ceras tienen también un número de ácidos i. f. relativamente muy bajo.

15. Oxiácidos

Para determinar la cantidad de oxiácidos contenidos en una substancia grasa se sigue el método de Fahrion, que se funda en la insolubilidad de los oxiácidos en el éter de petróleo, mientras los demás ácidos grasos son solubles en el.

Saponifícanse 3-5 gr de substancia grasa por el método usual (V. n. 5, Saponificación); se evapora el alcohol, se disuelve el jabón en 50-70 cm^3 de agua caliente, se pasa el líquido a un embudo de llave, se descompone con ácido clorhídrico diluído, se sacude bien con 100 cm^3 de éter de petróleo (que hierva a menos de 80°) y se abandona hasta que los dos estratos queden perfectamente límpidos. Déjase salir el estrato acuoso y luego el éter de petróleo, mientras los oxiácidos insolubles quedan adheridos a las paredes del embudo; éstos se lavan dos o tres veces con éter de petróleo y se disuelven en alcohol hirviente. La solución se pasa a una cápsula tarada, se evapora el alcohol, se deseca el residuo a 100° y se pesa.

Con el método descrito se pueden determinar los oxiácidos producidos por la oxidación, sea natural o artificial, de un aceite o de una grasa. Esa determinación tiene importancia especial para el análisis del aceite de linaza cocido y de los llamados aceites insuflados, los cuales son ricos en oxiácidos.

16. Lactonas o Anhidridos internos

El método más sencillo para determinar el contenido en anhídridos internos de una mezcla de ácidos grasos está fundado en el siguiente principio: en una mezcla de ácidos grasos insolubles puros se encuentra que el número de acidez es igual al número de saponificación, y por lo tanto es nulo el número de éter; en cambio, si junto con los ácidos grasos existen anhídridos lactónicos, resultará un número de saponificación distinto del de acidez y por lo tanto habrá un número de éter. Débese esto a que los ácidos grasos son saturados en seguida, en frío, por la potasa, mientras las lactonas han de ser hervidas con un exceso de potasa alcohólica para ser saturadas por la potasa.

Por lo tanto, para conocer el contenido en lactonas de una mezcla de ácidos grasos, basta determinar en ella por los métodos comunes el número de acidez y el número de saponificación, y deducir el número de los éteres; de este último se puede deducir luego el contenido en lactona, cuando se conozca el peso molecular, de que dedu-

cir su número de éter (generalmente el contenido en lactonas se calcula como estearolactona).

Para no confundir los números de acidez, de saponificación, y de éteres de los ácidos grasos, con los respectivos números de las substancias grasas en general, se ha propuesto designar los primeros con los nombres de: *Número de acidez constante*, *Número de saponificación constante* y *Número de los éteres constante*.

EJEMPLO: Si en una mezcla de ácidos grasos se halla como número de acidez constante 160, y como número de saponificación constante 195, se tendrá como número de los éteres constante 35.

Sabiendo que el número de éter de la estearolactona es 198,09 se tendrá que la mezcla examinada contiene:

$$\frac{100 \times 35}{198{,}09} = 17{,}66 \text{ por } 100$$

de estearolactona.

La determinación de las lactonas tiene cierta importancia para algunos productos industriales de las materias grasas, como por ejemplo el aceite para rojoturco y la estearina de destilación, la cual es especialmente rica en estearolactona, es decir, en anhídrido interno del ácido oxiesteárico.

17. Determinación de la glicerina

Para reconocer si una substancia contiene glicerina, el medio más sencillo consiste en calentar una pequeña cantidad con algún cristalito de bisulfato potásico hasta la ebullición: en presencia de glicerina, se desarrolla olor desagradable irritante de acroleína; además, una tirita de papel secante impregnada de solución concentrada de nitroprusiato sódico adicionado de algunas gotas de piperidina, y aproximada a la boca del tubo de ensayo, se tiñe de azul intenso.

La determinación de la glicerina en las substancias grasas se puede hacer por un *Método indirecto*, sabiendo que en la saponificación de las grasas neutras, a cada 3 moléculas de hidrato potásico corresponde 1 molécula de glicerina; y por lo tanto a 168,3 gr de hidrato potásico ($56{,}1 \times 3$) corresponden 92 gr de glicerina. Para conocer el contenido en glicerina basta conocer el número de los éteres de la grasa (V. n. 9); multiplicando este número de los éteres por 0,05466 resulta el contenido en glicerina.

Pero este método es solamente aplicable cuando no existen en la grasa alcoholes superiores, substancias insaponificables, etc.

Para determinar *directamente* la glicerina hay que saponificar la substancia grasa (20 gr) del modo usual (V. n. 5, Saponificación), descomponer luego el jabón con un ácido, separar por filtración los ácidos grasos, y por fin determinar la glicerina en el líquido acuoso filtrado, mediante uno de los métodos expuestos en el capítulo siguiente para el análisis cuantitativo de la glicerina.

18. Determinación de los ácidos grasos sólidos y líquidos

Los ácidos grasos fijos (o insolubles) que entran en la composición de las substancias grasas se pueden dividir en dos grupos principales: ácidos sólidos, saturados, pertenecientes a la serie acética y representados especialmente por los ácidos esteárico y palmítico (a veces también por los ácidos aráquico y lignocerínico); y ácidos grasos líquidos, no saturados, pertenecientes a la serie acrílica y otras series menos hidrogenadas, y representados especialmente por el ácido oleico, y a menudo también por los ácidos linoleico, linolénico, ricinoleico.

El método mejor para separar los dos citados grupos de ácidos está fundado en la diversa solubilidad de sus sales de plomo en el éter, pues las sales plúmbicas de los ácidos sólidos son insolubles en este disolvente, mientras que las sales plúmbicas de los ácidos líquidos se disuelven en él fácilmente. Hay además métodos especiales para separar entre sí los ácidos sólidos y los ácidos líquidos, y para determinarlos aisladamente.

1. Separación y determinación de los ácidos sólidos y líquidos en general.—Para tal separación se sigue el siguiente procedimiento de Tortelli y Ruggeri.

Saponifícanse del modo habitual 20 gr de substancia grasa (V. Saponificación); el jabón se disuelve en agua y se neutraliza con ácido acético, sirviendo como indicador algunas gotas de solución de fenolftaleína. Entretanto, en un matraz cónico, se ponen a hervir 300 cm^3 de una solución acuosa de acetato neutro de plomo al 7 por 100, y sobre este líquido hirviente se vierte la solución del jabón, en forma de delgado chorro líquido, mientras el líquido plúmbeo se mantiene en continua agitación. Hecho esto, se sumerge el matraz en agua fría, manteniéndolo en ella, sin dejar de agitar, unos 10 minutos, con lo que el jabón de plomo se pega al fondo y a las paredes del matraz, y el líquido queda límpido. Decántase el líquido, y se lava el jabón por tres veces con 200 cm^3 de agua caliente (a 70°-80°) cada vez; déjase escurrir toda el agua, enfríase bien, quítanse, con un papel de filtro, las gruesas gotas de agua que han quedado adheridas al jabón, y se vierten en el matraz 220 cm^3 de éter. Habiendo agitado bien, se enlaza el matraz a un refrigerante de reflujo y se calienta a suave ebullición, en baño maría, por 20 minutos, agitando de vez en cuando. Sumérgese el matraz en agua fría, a 4°-5°, por dos horas. Fíltrase el éter límpido a través de un filtro, recogiendo el filtrado en un embudo separador (1), procurando dejar

(1) Para determinaciones muy exactas, conviene enfriar exteriormente el embudo con hielo.

caer en el filtro la menor cantidad posible de jabón por disolver; viértense en el matraz otros 100 cm³ de éter, repítese el caldeo, con refrigerante de reflujo, por 20 minutos, y luego se cierra el matraz y se deja aparte sumergido en agua fría.

Entretanto se lava el filtro con un poco de éter muy frío, que se deja caer en el embudo separador para unirlo al líquido etéreo ya filtrado; se *deja aparte el filtro* bien tapado, y al líquido etéreo contenido en el embudo separador se agregan 150 cm³ de ácido clorhídrico al 20 por 100, para descomponer el jabón plúmbico de los ácidos líquidos. Agítase fuertemente, y se deja en reposo. Cuando el éter se ha acumulado en la superficie en forma de un estrato límpido, se da salida al estrato acuoso subyacente, junto con el cloruro de plomo que se ha precipitado. Repítese el mismo tratamiento con otros 100 cm³ de ácido clorhídrico, y luego se lava por tres veces la solución etérea con agua destilada (150 cm³ cada vez). Por fin se destila la mayor parte del éter y se expulsan las últimas porciones calentando al baño maría mientras se hace pasar una corriente de anhídrido carbónico.

Los ácidos grasos líquidos así obtenidos se pesan y se refieren a 100 gr de la substancia en examen. Los mismos ácidos líquidos, con tal de que se conserven fuera del contacto del aire, se pueden utilizar para la rebusca de los aceites de algodón y de sésamo (Véanse éstos) y para la determinación del número de yodo absoluto (V. n. 13).

El jabón plúmbico de los ácidos grasos sólidos, que ha quedado sin disolver en el matraz que se ha dejado sumergido en el agua fría, se recoge en el filtro que se dejó aparte como se ha dicho; lávase bien con éter muy frío, y luego se hace caer en un embudo separador, donde se agita con éter y ácido clorhídrico, del mismo modo que se ha hecho para separar los ácidos líquidos.

La solución etérea de los ácidos grasos sólidos se destila; el residuo se deseca en estufa a 100° y se pesa. Para mayor exactitud, se puede agregar al peso hallado la cantidad de ácidos sólidos (esteárico y palmítico) correspondiente a la porción de su jabón de plomo que se ha disuelto en el éter, sabiendo que 50 cm³ de éter anhidro, a la temperatura ordinaria, disuelven 0,0074 gr de estearato y 0,0092 gramos de palmitato de plomo, correspondientes a 0,0054 gr de ácido esteárico y a 0,0065 gr de ácido palmítico. Los ácidos sólidos así separados se pueden aprovechar después para otras investigaciones, p. ej. de los acidos aráquico y lignocerínico (V. Aceite de cacahuete).

Otros métodos ponderales para la separación cuantitativa de los ácidos grasos sólidos y de los líquidos son los de *David* (1) y de *Falciola* (2), basados en la solubilidad en alcohol de las sales amonia-

(1) *Ann. de chim. analyt.*, 1911, pág. 8.
(2) *Gazz. chim. ital.*, 1910, II, págs. 217 y 425.

cales de los ácidos grasos (las sales amónicas de los ácidos solidos son insolubles, las de los ácidos líquidos son solubles), y el método de *Fachini y Dorta* (1) basado en la insolubilidad de los ácidos grasos sólidos y de sus sales alcalinas, en la acetona fría; por medio de este disolvente se pueden también separar los ácidos esteárico y palmítico del mirístico y del laurínico.

El contenido en ácidos líquidos y sólidos de una substancia grasa puede deducirse también de los números de yodo absoluto y relativo. Sea Ir el número de yodo relativo, o sea el de la misma grasa, y Ia el número de yodo absoluto, o sea el de los ácidos grasos líquidos extraídos de la grasa; correspondiendo Ia a 100 partes en peso de ácidos líquidos, 1 parte en peso de yodo corresponderá a $\frac{100}{Ia}$ partes en peso de ácidos líquidos. A la cantidad de yodo Ir absorbida por 100 p. de la grasa, corresponden por lo tanto $\frac{100\ Ir}{Ia}$ partes de ácidos grasos líquidos, y por lo tanto la razón $\frac{100\ Ir}{Ia}$ da el tanto por ciento de ácidos líquidos contenidos en la substancia grasa.

Cuando se trate de una mezcla exclusivamente formada por ácidos palmítico, esteárico y oleico, se puede calcular el contenido en ácido oleico, partiendo solamente del índice de yodo relativo de la mezcla dada, sabiendo que el número de yodo teórico del ácido oleico es 90,07.

Por ejemplo, llamando I el número de yodo relativo de la mezcla y O el tanto por ciento de ácido oleico buscado, se tendrá

$$O = \frac{100}{90{,}07} \times I = 1{,}1102 \times I.$$

Por fin, debe observarse que en las mezclas de los tres ácidos mencionados, también se puede determinar el contenido en ácidos sólidos y líquidos mediante el punto de solidificación de la misma mezcla, haciendo uso de la tabla de Dalican (V. Sebo y Estearina, n. 1).

En los Métodos oficiales italianos (*del Min. di A. I. e C.*) para la separación de los ácidos grasos líquidos de los sólidos se prescribe el método de Tortelli-Ruggeri

2. Determinación del ácido esteárico.—Cuando en una mezcla de ácidos grasos obtenida por saponificación de una grasa, se quiere determinar el contenido en ácido esteárico, se puede seguir el procedimiento de Hehner y Mitchell, fundado en que el ácido esteárico es muy poco soluble en alcohol a 0°, mientras el ácido palmítico es

(1) *Rend. Soc. chim. ital.*, 1912, pág. 51.

mucho más soluble, y los ácidos líquidos son solubilísimos en el mismo disolvente.

0,5 a 1 gr de ácidos grasos, si son sólidos, ó 5 gr si son líquidos, se disuelven en 100 cm³ de alcohol de D = 0,8183 (alcohol de 94°,4) ya saturado a 0° con ácido esteárico puro; enfríase la solución a 0°, fíltrase, lávase el residuo con alcohol saturado de ácido esteárico, siempre operando a 0°, y por fin se pesa el ácido esteárico que queda insoluble.

Este método es especialmente aplicable a las mezclas de ácido esteárico con ácido palmítico y oleico, que por lo demás son las más corrientes, pero con mezclas más complejas, no da resultados satisfactorios (1).

3. Determinación de los ácidos esteárico y palmítico.—Cuando se tiene una mezcla de ácidos grasos sólidos, exenta de ácidos líquidos, y formada, como en el caso precedente, de ácidos esteárico y palmítico, se pueden determinar las proporciones respectivas de estos dos ácidos, ya deduciéndolas del número de acidez, ya del punto de fusión de la mezcla.

La siguiente tabla, de Mangold y Marazza, da las proporciones de ácido esteárico y palmítico de una mezcla de dos ácidos, a base del número de acidez de la mezcla.

TABLA XLII.

Acido esteárico y palmítico deducidos del número de acidez

Número de acidez (mgr de KOH por 1 gr de la mezcla)	100 p. de la mezcla contienen		Número de acidez (mgr de KOH por 1 gr de la mezcla)	100 p. de la mezcla contienen	
	ácido esteárico	ácido palmítico		ácido esteárico	ácido palmítico
197,50	100	—	208,86	45	55
198,50	95	5	209,95	40	60
199,50	90	10	211,06	35	65
200,50	85	15	212,18	30	70
201,50	80	20	213,30	25	75
202,50	75	25	214,45	20	80
203,50	70	30	215,60	15	85
204,60	65	35	216,77	10	90
205,60	60	40	217,95	5	95
206,70	55	45	219,13	0	100
207,77	50	50			

(1) Sobre la solubilidad de los diversos ácidos en el alcohol, véase también una memoria de KREIS y HAFNER, acerca del método descrito, en *Zeit. Unt. Nahr. u. Genussmittel*, 1903, pág. 22, como también otras memorias de HEIDUSCHKA y BURGER y de SERGER en *Zeitschr. f. off. Chem.*, 1913, pág. 87 y 131.

La tabla siguiente da el ácido esteárico y el ácido palmítico contenidos en una mezcla de estos dos ácidos, a base del punto de fusión de la mezcla, según Heintz y según Hehner.

TABLA XLIII.

Acido palmítico y esteárico, deducidos del punto de fusión

Punto de fusión		Punto de solidificación	Ácido palmítico %	Ácido esteárico %
Heintz	Hehner			
62,0	61,8	—	100	0
60,1	59,0	54,5	90	10
57,5	56,5	53,8	80	20
55,1	54,2	54,0	70	30
56,3	55,5	54,5	60	40
56,6	55,6	55,0	50	50
60,3	59,4	56,5	40	60
62,9	61,5	59,3	30	70
65,3	64,2	60,3	20	80
67,2	66,5	62,5	10	90
69,2	68,5	—	—	100

19. Substancias no saponificables

Por substancias insaponificables, en las materias grasas, se entiende generalmente tanto las substancias que no son atacadas por los álcalis cuando se verifica la saponificación, como serían los aceites minerales, los de resina, la parafina, la ceresina, etc., y que son substancias no saponificables en el recto sentido de la palabra, como las substancias que se liberan por el mismo proceso de la saponificación, y se separan por ser poco solubles en las condiciones en que la saponificación se lleva a cabo, como serían los alcoholes superiores (alcohol cerílico, alcohol miricílico, colesterinas, fitosterinas).

Estas últimas substancias forman parte integrante, es decir entran en la constitución de muchas substancias grasas y de las ceras; en cambio las primeras (aceites minerales y análogas) se pueden hallar en las grasas si han sido agregadas artificialmente.

Para separar de la grasa las substancias no saponificables basta proceder a la saponificación del modo habitual (V. n. 5), disolver el jabón en el agua y agitar la solución con éter o con éter de petróleo (que hierva a menos de 80°), separar los dos líquidos y evaporar la solución etérea, la cual abandona a las substancias no saponificables. Para evitar el emulsionamiento que a menudo ocurre al agitar una solución de jabón alcalina con el éter, se puede agregar un poco de alcohol, y emplear mayor cantidad de éter.

Si se desea determinar cuantitativamente las substancias insaponificables, es más cómodo y exacto operar de la manera siguiente:

Saponifícanse 20 gr de la substancia en examen con 15 cm³ de sosa cáustica al 50 por 100 y 50 cm³ de alcohol de 95°, haciendo hervir por media hora aproximadamente; pásase el líquido a una cápsula y se evapora el alcohol, agregando poco a poco, y siempre revolviendo, 8-10 gr de bicarbonato sódico (para transformar el exceso de álcali cáustico en carbonato) y 70-80 gr de arena silícea. Cuando todo está bien seco, se pone en un dedal de papel de filtro grueso, que se coloca en un aparato extractor y se extrae con éter de petróleo (que hierva a menos de 80°). Terminada la extracción, se evapora el disolvente, y el residuo secado a 100° y pesado, da la cantidad de substancia no saponificable contenida en la grasa en examen.

1. Alcoholes superiores.—Distínguense en alcoholes superiores alifáticos (alcohol cetílico, cerílico, miricílico) y alcoholes de la serie aromática (colesterina, fitosterina). Los primeros, que se hallan especialmente en las ceras, son sólidos y funden a temperatura bastante alta (el alcohol cetílico a 50°; el alcohol cerílico a 79°; el alcohol miricílico a 85°); son solubles en el alcohol y en su seno pueden cristalizar fácilmente; hervidos con anhídrido acético, se disuelven combinándose con él, y dejada enfriar la solución queda límpida, con tal haya suficiente exceso de anhídrido acético.



Fig. 54.

Los alcoholes superiores aromáticos se hallan en casi todas las substancias grasas, aunque a menudo en cantidad muy exigua.

La *Colesterina* se encuentra en las grasas de origen animal; se disuelve en el alcohol caliente, y en él cristaliza, por enfriamiento, en escamas nacaradas, que al microscopio aparecen formadas por tablas rómbicas (fig. 54), fusibles a 145°-150°; hervida con anhídrido acético, se disuelve combinándose, y la solución, al enfriarse, se enturbia por separación de un compuesto acetílico sólido, el cual, convenientemente purificado y recristalizado en el alcohol, funde a 114°-115°. Si se disuelve una pequeña cantidad de colesterina en 2 cm³ de cloroformo, se agrega un volumen igual de ácido sulfúrico concentrado y se agita, el líquido clorofórmico se tiñe de rojo, que pasa en breve al rojo cereza, después al rojo violáceo, y se mantiene así por varios días, mientras el líquido ácido se colora en rojo obscuro; si se vierten luego algunas gotas de la solución clorofórmica

en una cápsula de porcelana, y se agita, su color pasa rápidamente al azul, y después al verde y al amarillo sucio.

La *Fitosterina* (*Colesterina de los vegetales*), se halla en las substancias grasas de origen vegetal; también se disuelve en el alcohol, y en él cristaliza en agujas anchas, con los extremos puntiagudos, agrupadas en haces y que al microscopio aparecen formadas por tablas alargadas, con los extremos puntiagudos (fig. 55), fusibles a 135°-144°. Hervida con anhídrido acético, la fitosterina se comporta como la colesterina; su compuesto acetílico (purificado y cristalizado) funde a 125°-137°. Con cloroformo y ácido sulfúrico se comporta de modo muy análogo a la colesterina.

Si se tiene una mezcla de colesterina y fitosterina, como se puede obtener de una mezcla de aceites o grasas animales y vegetales, y se



Fig. 55.

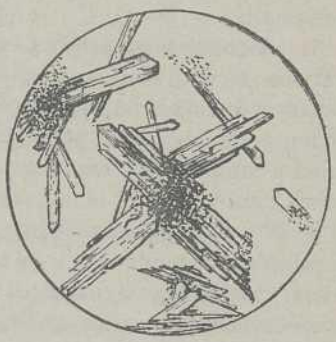


Fig. 56.

hace cristalizar en el alcohol, los cristales que se obtienen tienden a tomar preferentemente las formas de la fitosterina (fig. 56), pero la mezcla funde a temperaturas intermedias entre las de la colesterina y las de la fitosterina (V. también Grasa de cerdo).

2. Parafina - Ceresina.—Son sólidas, insolubles en el alcohol, en la anilina y en el anhídrido acético (1), distinguiéndose así de los alcoholes superiores.

3. Aceites minerales, de alquitrán, de resina.—Son líquidos y se reconocen fácilmente por su aspecto y olor. Además, los aceites de resina se pueden caracterizar mediante la reacción con ácido sulfúrico (V. Aceites de resina) o el poder rotatorio (en tubo de 200 mm determinan una rotación de $+30°$ a $+50°$) y los aceites minerales por su insolubilidad en el alcohol y en la anilina, mientras los aceites de alquitrán y los de resina son solubles en tales disolventes.

---

(1) Si se hierve mucho tiempo el anhídrido acético con parafina o ceresina, estas últimas se disuelven, pero en cuanto se aleja la llama, el líquido se enturbia.

El método antes indicado es también el prescrito por los Métodos oficiales italianos (*dei Lab. del Min. di A. I. e C.*).

20. Reconocimiento y determinación de la resina

La resina (1) (colofonia) puede hallarse a menudo mezclada con las substancias grasas (especialmente con el aceite de lino cocido para barnices y preparaciones análogas), con las ceras y especialmente con los jabones.

1. Reconocimiento cualitativo.—Si se trata de aceites o grasas neutras, de ácidos grasos o de ceras, a 5-10 gr de substancia se agregan otros tantos gramos de alcohol de 70°, se calienta hasta la ebullición por algunos instantes, se deja enfriar, se filtra el líquido alcohólico y se evapora; la colofonia, que es fácilmente soluble en el alcohol, queda como residuo de la evaporación del líquido alcohólico y se puede identificar por sus caracteres genéricos y por medio de la siguiente reacción de Morawski:

Una pequeña cantidad de colofonia disuelta en 1-2 cm^3 de anhídrido acético y tratada con 1-2 gotas de ácido sulfúrico de D = 1,53 (34,7 cm^3 de ácido de 66° Bé y 35,7 cm^3 de agua), da una hermosa coloración fugaz rojo-violácea.

Una reacción semejante da también la colesterina, p. ej., cuando existe en la grasa de lana. En tal caso, el residuo de la evaporación del líquido alcohólico se trata con solución diluída de potasa (que disuelve fácilmente la colofonia), se agita con éter (que disuelve las colesterinas), y se acidifica la solución acuosa alcalina, y sobre los ácidos resinosos así obtenidos se ensaya la reacción de Morawski.

Si se trata de jabones, se disuelven unos 5 gr en el agua, se agita la solución con éter, se acidifica la solución acuosa, y sobre los ácidos grasos se ensaya la reacción de Morawski.

2. Determinación cuantitativa.—Para determinar cuantitativamente la colofonia en sus mezclas con las substancias grasas y en los jabones se puede seguir el *Método de Twitchell*, fundado en que los ácidos de la resina, en solución alcohólica, no se eterifican con ácido clorhídrico gaseoso, mientras los ácidos grasos en las mismas condiciones se convierten fácilmente en éteres etílicos. Se procede así:

Saponifícase la mezcla de grasas y resina del modo acostumbrado y se separan los ácidos grasos acidificando la solución jabonosa. Si se trata de jabones, basta disolver la substancia en agua, filtrar si es necesario, y luego descomponer con un ácido. En las

(1) Para sus caracteres, véase Colofonia en el Cap. IX del tomo II.

mezclas que contienen substancias insaponificables, después de la saponificación, hay que agotar el líquido con benzol o con éter de petróleo para expulsar las substancias insaponificables, y descomponer después con un ácido la solución acuosa. De los ácidos grasos y resinosos así obtenidos, y bien lavados y secados, se toman 2-3 gr, se disuelven en 50 cm^3 de alcohol absoluto, y se hace pasar por la solución una corriente de gas ácido clorhídrico seco, mientras se enfría exteriormente con agua y hielo a unos 10°. Al cabo de hora y media la eterificación se ha completado y se interrumpe la corriente de ácido clorhídrico; déjase por una hora en reposo, dilúyese con 5 volúmenes de agua y se hierve hasta que los éteres, mezclados con los ácidos resinosos, flotan formando una capa límpida, y el alcohol ha sido eliminado.

En este punto, para determinar los ácidos resinosos, se puede proceder por vía volumétrica o por pesada.

a) *Volumétricamente.* El producto de la eterificación se disuelve en éter, y se lava repetidamente con agua, para eliminar el ácido mineral, luego se diluye con 50 cm^3 de alcohol neutro y se valora con potasa $\frac{N}{10}$ en presencia de fenolftaleína. 1 cm^3 de potasa $\frac{N}{10} = 0{,}0346$ gr de resina.

b) *Por pesada.* El producto de la eterificación se disuelve en 50 cm^3 de éter de petróleo (que hierva a menos de 80°), se agita bien, y se separa el líquido acuoso ácido; lávase con agua la solución petrólica y se agita con 50 cm^3 de una solución acuosa que contenga 0,5 gr de potasa y 5 cm^3 de alcohol. Con esto los ácidos resinosos pasan a la solución acuosa alcalina, mientras los éteres grasos se mantienen disueltos en el éter de petróleo. Sepárase el líquido acuoso alcalino, se acidifica, y así se tienen los ácidos resinosos, que se separan agitando el líquido con éter y evaporando el disolvente, y por fin se pesan, una vez secados a 100°.

El método descrito da solamente resultados aproximados: por exceso volumétricamente; por defecto gravimétricamente. Se han propuesto modificaciones por FAHRION (1) y por WOLFF y SCHOLZE (2), pero comúnmente se sigue en la forma original. Para determinaciones más exactas conviene seguir el método mixto TWITCHELL-GLADDING, según las normas señaladas por HOLDE y MARCUSSON (3). Otro método para la determinación de la resina, basado en la solubilidad de los resinatos alcalinos en la acetona, ha sido propuesto por LEISTE y STIEPEL (4).

---

(1) *Chem. Rev. Fett. Ind.*, 1911, pág. 239.
(2) *Chem. Zeit.*, 1914, pág. 369.
(3) *Mitt. aus dem Kgl. Materialpr. Amt,* 1902, pág. 40.
(4) *Chem. Z. Blatt*, 1914, I, pág. 577.

21. Grado termosulfúrico
(Índice termosulfúrico - Índice de Maumené)

Entiéndese por grado termosulfúrico de una substancia grasa el aumento de temperatura que se produce al mezclar la substancia grasa con ácido sulfúrico concentrado, en determinadas condiciones.

Para determinar este aumento de temperatura se propusieron varios métodos, derivados del originario de Maumené. Actualmente se usan aparatitos especiales llamados *Termoleómetros*, como el de Jean (1) y el siguiente de Tortelli:

El *Termoleómetro de Tortelli* está constituído por un pequeño recipiente de vidrio (*A*) (fig. 57) de dobles paredes y entre ellas el vacío, y de un termómetro agitador (*B*) provisto de dos aletas de vidrio próximas al depósito. En el recipiente se introducen por medio de una pipeta 20 cm³ del aceite en examen, se introduce el termómetro, se agita por un minuto y se toma la temperatura (t) inicial del ensayo; luego, con otra pipeta, se dejan caer sobre el aceite 5 cm³ de ácido sulfúrico de D=1,8413 (exacta), mientras se agita imprimiendo al termómetro un movimiento de rotación, alternativamente hacia la derecha y hacia la izquierda, siempre manteniéndolo en ligero contacto con el fondo del recipiente. Prosíguese luego agitando aun después de haberse agotado todo el ácido de la pipeta, hasta que la temperatura, alcanzado el máximo, se fija y queda estacionaria por algún minuto, y se lee esta temperatura máxima (t_1) final del ensayo. La diferencia entre la t_1 final y la t inicial expresa el índice o grado térmico del aceite en ensayo.

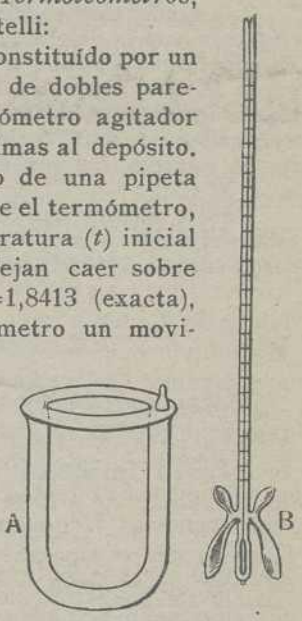


Fig. 57.

Para obtener resultados constantes o comparables hay que operar siempre exactamente del modo descrito, y sobre todo, emplear ácido sulfúrico de la densidad prescrita (1,8413), que se puede también comprobar haciendo el ensayo con 20 cm³ de agua destilada, en lugar del aceite, en cuyo caso se debe obtener un índice térmico de 50°. También hay que tener cuidado, antes de proceder al ensayo, de mantener por algún tiempo (aproximadamente ½ hora) el aceite y el ácido en el mismo local, para que adquieran igual temperatura.

Si se trata de aceites secantes es conveniente diluir el aceite en ensayo con aceite de olivas de grado térmico conocido, teniéndolo después en cuenta en el cálculo.

---

(1) V. Jean F.: *Chimie analytique des matières grasses.*

Las grasas concretas se emplean en estado fundido, aunque usando el ácido a la temperatura ordinaria; en el cálculo se tienen en cuenta los calores específicos (1).

En los Métodos oficiales italianos (*dei Lab. del Min. di A. I. e C.*) se prescriben para la determinación del grado térmico los métodos de Maumené y de Jean.

Los grados térmicos de los aceites no secantes o semisecantes, determinados con el aparato Tortelli, resultan más altos (en 8°-10°) que los determinados con el aparato Jean.

Los grados térmicos de las substancias grasas varían según el método empleado para la determinación y con la naturaleza de las substancias. En general, no obstante, se puede decir que los aceites secantes tienen un grado térmico superior a 100°, y así también los aceites de peces y de hígado de peces; los aceites semisecantes y los no secantes tienen grado térmico inferior a 100° (generalmente de 30° a 90°) y así también los aceites de cetáceos; las grasas animales tienen un grado térmico también bajo (30°-35°).

Débese advertir que los aceites viejos, los enranciados y los que han estado expuestos al aire o calentados, dan un grado térmico diferente del de los mismos aceites frescos.

22. Secantividad de los aceites

Algunos aceites fijos, cuando se exponen a la acción del aire, se densifican y desecan gradualmente, formando películas transparentes y elásticas, semejantes a la goma elástica. Los aceites que poseen esta propiedad se llaman *secantes*. Por el contrario, otros aceites, aun expuestos largo tiempo a la acción del aire, se mantienen flúidos o sólo se espesan un poco, y éstos se llaman *no secantes*. En fin, hay aceites *semisecantes*, que se densifican y desecan menos completamente que los verdaderos aceites secantes.

La secantividad de un aceite depende de la propiedad de absorber más o menos rápidamente el oxígeno atmosférico; por esto se puede medir la potencia secante (secantividad) de un aceite por la cantidad de oxígeno absorbido por el mismo aceite. Y dicha potencia no sólo es tanto mayor cuanto mayor es la cantidad del oxígeno absorbido, sino también cuanto más rápidamente se verifica la absorción.

Para determinar la absorción de oxígeno por un aceite, y por lo tanto su potencia secante, existen varios métodos, pero los más usados son los de Livache y de Bishop.

1. Método de Livache. Conviene ante todo preparar plomo precipitado, sumergiendo una lámina de zinc en una solución de acetato de plomo al 10 por 100, acidulada con ácido nítrico, lavando

(1) Tortelli: El termoleómetro y su aplicación al análisis de las grasas líquidas (extracto del *Boll. uff. del Min. di A. I. e C.*, Roma 1909).

luego sucesivamente con agua, alcohol y éter el precipitado de plomo formado, y por fin desecándolo al vacío sobre ácido sulfúrico. Aproximadamente 1 gr del plomo así obtenido se dispone sobre un vidrio de reloj y se pesa, y luego se deja caer sobre el plomo, gota a gota, unos 0,5 gr del aceite en ensayo, procurando que las diversas gotas no se junten, y se vuelve a pesar. El vidrio con su contenido se expone al aire en un local bien aireado e iluminado y a temperatura constante. Luego, de vez en cuando, se vuelve a pesar, hasta que el peso deja de aumentar. El aumento máximo de peso representa la cantidad de oxígeno absorbida por el aceite en examen durante el tiempo transcurrido entre la exposición al aire del mismo aceite y la última pesada.

JUNTA DE INTERCAMBIO Y DOTACIÓN DE REVISTAS PARA BIBLIOTECAS PÚBLICAS

2. Método Bishop. Conviene ante todo preparar resinato de manganeso puro, tratando el comercial con éter de petróleo, filtrando, destilando el disolvente, secando el residuo al baño maría y pulverizándolo. Se mezclan 0,2 gr del resinato así obtenido con 10 gr del aceite en ensayo, calentando al baño maría hasta que todo el resinato quede disuelto. Entretanto se pone en una cápsula 1 gr de sílice precipitada y una varilla de vidrio para agitar, y se tara el conjunto; déjase caer sobre la sílice, gota a gota, 1,02 gr del aceite preparado del modo antedicho, y se pesa el conjunto. La masa se revuelve bien, y se deja expuesta al aire a una temperatura de 17° a 25° para los aceites secantes, y de 20°-30° para los demás aceites. A las 6 horas se vuelve a pesar, y después cada doce horas (revolviendo cada vez la masa) hasta peso constante. El máximo incremento de peso hallado, multiplicado por 100, da lo que Bishop llama el *Grado de oxidación* del aceite en examen.

Los aceites secantes absorben generalmente el oxígeno con facilidad y en breve tiempo, de manera que a los 2 ó 3 días de exposición al aire han absorbido una cantidad de oxígeno muy próxima a la máxima que pueden absorber aun expuestos al aire por 8 ó 10 días. En cambio los aceites no secantes en los primeros días de exposición al aire no aumentan de peso, y sólo al cabo de 5-6 días comienzan a absorber una pequeña cantidad de oxígeno.

Según Livache, la cantidad máxima de oxígeno absorbida, por 100 gr de aceite de linaza, es de 14 aproximadamente; para los aceites de nuez, adormidera, algodón, haya, es de 8 a 5. Los aceites de oliva, cacahuete, sésamo, colza, absorben solamente 1 a 3 por 100 de oxígeno.

Según el método Bishop se obtiene un grado de oxidación medio, igual para el aceite de linaza a 17; para los de cañamones, adormideras, nuez, a 13-15; para los de algodón, sésamo y cacahuete, a 6-9.

23. Reacciones cromáticas

Las diversas substancias grasas, pero más especialmente los aceites grasos, dan coloraciones especiales (reacciones cromáticas) con varios reactivos, como ácidos, álcalis, sales diversas. Algunas

de estas reacciones sirven para distinguir ciertos grupos de aceites, otras sirven para caracterizar determinado aceite, cuando son exclusivamente específicas del aceite en cuestión. De estas últimas se trata en la Parte especial, es decir, en los párrafos en que se estudian las reacciones de los distintos aceites (V. Aceite de algodón, Aceite de sésamo). Aquí se describen solamente algunas reacciones que son las más generalmente usadas para distinguir varios grupos de aceites vegetales (para los aceites animales, V. Aceites de peces).

1. Reacción de Heydenreich. En una cápsula de porcelana de fondo plano se vierten unos 5 cm^3 de ácido sulfúrico purísimo de 66° Bé, y sobre él se dejan caer, por medio de una pipeta, 5 ó 6 gotas del aceite en examen. Al poco tiempo las gotas de aceite se esparcen en la superficie del ácido, y al cabo de unos tres minutos forman una capa delgadísima. Hay que observar la coloración que se produce en este tiempo en la zona de contacto entre el aceite y el ácido.

Con los aceites de oliva, de cacahuete, de almendra, no se observa cambio alguno de color sensible, es decir, el aceite sigue presentando color amarillo claro o amarillo. Pero a veces el aceite de oliva toma un color amarillo verdoso. Adviértese que en los aceites muy viejos o rancios se pueden apreciar coloraciones que tiendan al anaranjado o al pardo.

Con los aceites de semillas semisecantes resultan coloraciones anaranjadas y hasta pardas.

Con los aceites secantes aparecen coloraciones pardas o negras y el aceite se cuaja en una película espesa (V. también los diversos aceites).

2. Reacción de Hauchecorne. Agítanse fuertemente en un tubo de ensayo 6 cm^3 de aceite con 2 cm^3 de ácido nítrico preparado con 3 volúmenes de ácido nítrico purísimo de 40° Bé y 1 volumen de agua. Obsérvase la coloración que toma el aceite agitado con el ácido por unos dos minutos, y luego la coloración del mismo aceite después de haber mantenido la mezcla por 20 minutos en un baño de agua hirviente.

Los aceites de oliva, de almendras, de avellana, de cacahuete, conservan su color natural o palidecen algo. El aceite de oliva toma a veces un color verdoso, especialmente en frío. Pero los mismos aceites enranciados pueden adquirir una coloración anaranjada.

Los aceites de sésamo, de algodón, de haya, de linaza, de nuez, de colza, de mostaza, etc., se tiñen de anaranjado hasta rojo obscuro.

3. Reacción de Brullé. En un tubo de ensayo se vierten 10 cm^3 de aceite, 0,1 gr de albúmina de huevo seca, en polvo finísimo, y 2 cm^3 de ácido nítrico purísimo preparado como para la reacción de Hauchecorne. Caliéntase cuidadosamente el conjunto de un modo uniforme, hasta que el ácido comienza a hervir, y

entonces se agita un poco, y se sigue calentando hasta que la albúmina se haya disuelto completamente, lo cual se consigue en pocos segundos.

El aceite de oliva, durante la ebullición con el ácido y la albúmina, se decolora casi del todo, y una vez frío se presenta como un líquido más o menos turbio, de color amarillo pajizo, que se mantiene así largo tiempo; al cabo de 24 horas se aglomera en una masa sólida del mismo color. De modo análogo se comportan los aceites de cacahuete, de almendras, de avellanas.

Los aceites de otras semillas se tiñen, en cambio, de amarillo subido (colza, sésamo), o de anaranjado hasta pardo (algodón, adormidera, maíz, fabuco, linaza, etc.).

4. Reacción de Bellier. En una probeta de vidrio graduada y con tapón esmerilado, se introducen 5 cm^3 de aceite o de grasa fundida y filtrada, 5 cm^3 de ácido nítrico puro, incoloro, de D = 1,4 y 5 cm^3 de una solución saturada en frío de resorcina en el benzol, y se agita durante 10 segundos, observando el color que toma la mezcla durante la agitación, y en seguida después de ella, es decir, antes de transcurrir 10-15 segundos.

En lugar de la solución benzólica de resorcina se puede emplear una solución etérea al 1 por 1000 de floroglucina (*Kreis*).

Los aceites de semillas en general, y especialmente los de sésamo, algodón, adormidera, linaza, maíz, soja, colza, dan coloraciones variables entre rosa y rojo, o violáceo, o pardo (con la floroglucina más marcadamente rojas).

Esta reacción sirve en particular para descubrir los aceites vegetales de semillas en las grasas animales (grasa de cerdo), en el aceite de lardo, en el de pies, y también en el aceite de oliva, porque estas grasas y aceites animales y el aceite de oliva no dan coloración sensible, por lo menos en el intervalo de 5 a 20 segundos. Pasado este tiempo, todos los aceites y grasas dan algunas coloraciones.

Para apreciar bien esta reacción, y en especial para distinguir los aceites y las grasas puras, de las mezclas, precisa cierta práctica, que se puede adquirir ensayando repetidamente el reactivo con aceites y grasas de origen seguro.

Hay que advertir además que la reacción falla aplicada a aceites que hayan estado expuestos por mucho tiempo a la luz, o calentados al aire.

Los métodos oficiales italianos (*dei Lab. del Min. di A. I. e C.*) prescriben las reacciones de Heydenreich, de Hauchecorne y de Brullé descritas en los n. 1, 2, 3.

24. Ensayo elaidínico

Viértense en un tubo de ensayo 10 gr de aceite y 5 cm^3 de ácido nítrico de D = 1,40; agítase por 2 minutos, agrégase 1 gr de mercurio, que se hace disolver agitando de nuevo enérgicamente, y se deja todo en reposo por media hora aproximadamente.

Con aceite de oliva puro se obtiene una masa sólida blanca o amarillenta. Asimismo se comportan los aceites de cacahuete, de almendras, de lardo. Los aceites de pies, de mostaza, de colza y nabina, de sésamo, de algodón, y otros semisecantes, de animales marinos, dan una masa más o menos semisólida o pastosa y colorada. Los aceites secantes dan un producto líquido entre anaranjado y pardo.

El ensayo elaidínico está prescrito también en los métodos oficiales italianos (*dei Lab. del Min. di A. I. e C.*).

PARTE ESPECIAL

Aceites vegetales

Entiéndese por Aceites vegetales las substancias grasas que se extraen del reino vegetal y son líquidas a la temperatura ordinaria. Estos aceites son muy numerosos, pero los de uso común están en número relativamente limitado; entre ellos deben citarse principalmente los aceites de oliva, de almendras, de cacahuete, de colza, de algodón, de linaza, de sésamo y de ricino, de los cuales se tratará en seguida en particular. En la tabla XLIV se hallarán expuestos los caracteres principales de estos aceites y de otros varios aceites vegetales importantes.

ACEITE DE ALGODÓN

De las semillas del Gossypium herbaceum. Es amarillo o dorado y si no está bien refinado, amarillo ligeramente rojizo; su olor y su sabor son poco marcados, pero bastante característicos. Es algo soluble en el alcohol; 1000 cm^3 de alcohol absoluto disuelven unos 18 gr de aceite a la temperatura de 15°. Los demás caracteres físicos y químicos se hallan expuestos en la tabla XLIV.

Con el reactivo de Heydenreich se tiñe de anaranjado subido. Con los reactivos de Hauchecorne y de Brullé toma color rojo obscuro.

El aceite de algodón tiene algunas reacciones características que deben ensayarse según los métodos siguientes:

1. Reacción de Milliau modificada por Armani.—Saponifícanse de la manera usual 10 gr de aceite. Disuélvese el jabón en agua y la solución se vierte en un embudo separador, donde se le adiciona

100 cm³ de éter y se agita luego con 30 cm³ de ácido clorhídrico al 10 por 100. Después de haberlo dejado en reposo, se separa el estrato acuoso ácido, se lava la solución etérea de los ácidos grasos agitándola varias veces con agua, hasta que este líquido deje de manifestar reacción ácida, y se evapora el éter. Los ácidos grasos así obtenidos se disuelven en 15 cm³ de alcohol de 90° purísimo (1), se agregan 1-2 cm³ de solución alcohólica de nitrato de plata y se calienta en baño de agua a 80°-90°.

Con el aceite de algodón puro aparece una coloración pardo intensa casi inmediatamente, y después hasta un precipitado negro. Con las mezclas de aceites o grasas que contengan aceite de algodón aparece una coloración pardo-violácea, que a los pocos minutos de calefacción se vuelve pardo intensa, formándose a veces también un precipitado negro. También con mezclas que contengan 1 por 100 de aceite de algodón se observa una coloración parda débil a los 5-10 minutos de calefacción, mientras con aceites y con grasas que no contengan aceite de algodón no se obtienen coloraciones sensibles.

2. Reacción de Milliau modificada por Tortelli y Ruggeri.—De 20 gr de aceite se obtienen los ácidos grasos por el método de las sales de plomo de Tortelli-Ruggeri (V. Métodos generales, n. 18, 1). En un tubo de ensayo se vierten 5 cm³ de los ácidos líquidos, disuélvense en 10 cm³ de alcohol de 90° purísimo, agrégase 1 cm³ de solución acuosa de nitrato de plata al 5 por 100, se revuelve bien el conjunto y se pone a calentar en un baño de agua a 70°-80°.

Con el aceite de algodón puro el líquido toma casi de pronto una coloración rojiza, que en breve pasa al rojo obscuro, luego se enturbia y, por transparencia, aparece teñido de azul violáceo, ocurriendo esto a los 5-10 minutos de caldeo. Con los aceites y las grasas enteramente privadas de aceite de algodón no se observa coloración alguna, ni aun al cabo de media hora de caldeo. Con mezclas que contengan aceite de algodón, aun sólo en la proporción de 1 por 100. aparece en breve tiempo la coloración pardo obscura.

3. Reacción de Halphen.—Según las últimas prescripciones del autor (2), se procede al ensayo del modo siguiente: Viértese en un

---

(1) Para esta reacción, como en general para todas las reacciones con el nitrato de plata, hay que emplear alcohol muy puro, que no pardee en lo más mínimo calentándolo mucho tiempo con nitrato de plata. Se puede purificar el alcohol absoluto del comercio según las indicaciones de Tortelli y Ruggeri. A 1 litro de alcohol se agregan 3 cm³ de solución de nitrato argéntico al 5 por 100: se calienta por 1 hora con refrigerante de reflujo, y después se destila. Al destilado se le agrega permanganato potásico hasta color rojo persistente; abandónase por 24 horas, agitando de vez en cuando, se filtra, al filtrado se agregan 2 gr de potasa cáustica pura, se calienta por una hora con refrigerante de reflujo, y al fin se destila, y el destilado se diluye hasta el grado requerido con agua destilada.

(2) G. Halphen: *Huiles et Graisses végétales comestibles* (París, 1912), página 340.

tubo de ensayo 1 cm³ del aceite en ensayo y 2 cm³ de reactivo sulfocarbónico, preparado disolviendo 1 gr de azufre refinado pulverizado en 100 cm³ de sulfuro de carbono y diluyendo con 100 cm³ de alcohol amílico. Inmérgese el tubo por dos tercios en un baño de agua salada y se calienta a la ebullición que se mantiene por 1 hora; agréganse otros 2 cm³ de reactivo y se calienta por otros 30-40 minutos. En presencia de aceite de algodón se manifiesta, más o menos pronto, una coloración roja, rosada, o anaranjado-rosada, según la cantidad de aceite de algodón presente (hasta 1 por 100 aproximadamente al menos).

El agua impide la reacción, y por esto hay que usar un tubo de ensayo bien seco y desaguar reactivos y aceite (este último se filtra con un doble filtro seco).

Con algunos aceites de algodón que se han sometido a tratamientos especiales, en vez de una coloración roja decidida, se manifiesta un tinte pardo de fondo anaranjado, que se percibe bien mirando de arriba abajo el tubo colocado sobre un fondo blanco.

Con los aceites de oliva verdes o verdosos que contienen poco aceite de algodón, la reacción es insegura; en tales casos conviene decolorar previamente el aceite calentándolo a unos 50° con negro animal y filtrando a la misma temperatura.

4. Reacción de Halphen modificada por Gastaldi.—Viértense en un tubo de ensayo 5 cm³ del aceite en examen, 1 gota de piridina y 4 cm³ de una solución al 1 por 100 de azufre en sulfuro de carbono. Caliéntase en baño de agua hirviente durante ½ a 1 hora. En presencia de aceite de algodón aparece una coloración roja, rosa o amarillo-rosada, según la cantidad de aceite de algodón presente, como con el reactivo de Halphen, pero mucho más marcada e intensa, y perceptible hasta con 0,5 por 100 de aceite de algodón.

A propósito de las reacciones señaladas, hay que tener presente que las de Halphen y Halphen-Gastaldi fallan con los aceites de algodón que hayan estado calentados a más de 200°, o bien tratados largo tiempo con anhídrido sulfuroso o con cloro; la reacción del nitrato de plata sobre los ácidos grasos líquidos (Tortelli-Ruggeri) se verifica aún, pero atenuada, con aceites calentados por 10-20 minutos a 250°. Mas en la práctica este hecho no tiene gran valor, porque el aceite de algodón sometido a los mencionados tratamientos deja de ser utilizable, por lo menos para mezclarlo con el aceite de oliva comestible.

Hay que observar además que los aceites de kapok y de baobab dan las mismas reacciones que el aceite de algodón, tanto con el nitrato de plata como con el reactivo sulfocarbónico, y aun las dan mucho más intensamente (con nitrato de plata, la reacción se verifica hasta en frío y con el reactivo de Halphen, el 1 por 100 de aceite de kapok mezclado con otro aceite da casi la misma coloración que el aceite de algodón puro). Según MILLIAU (1), se puede distinguir el aceite de kapok del de algodón por la acción del nitrato de plata sobre los ácidos grasos en frío; pero en realidad

(1) *Ann. de Chim. analyt.*, 1905, pág. 9.

también los ácidos grasos del aceite de algodón reducen lentamente en frío el nitrato de plata y cuando se trata de mezclas, la reacción tanto puede ser debida a un poco de aceite de kapok como a mucho aceite de algodón. Para un criterio menos inseguro es preciso valerse de otros datos: por ejemplo, tratándose de mezclas con aceite de oliva o de cacahuete, la determinación del número de yodo o de otras constantes podrá demostrar si el aceite extraño está en grande o pequeña proporción. Así un aceite de cacahuete que dé la reacción de Halphen marcada e intensa como un aceite de algodón puro, pero que tenga un número de yodo y un contenido normal en ácidos aráquico y lignocerínico, no podrá ciertamente contener una cantidad de aceite de algodón capaz de dar tan intensa reacción cromática; por lo tanto estará más probablemente impurificado por un poco de aceite de kapok y no sofisticado por mucho aceite de algodón.

* * *

El *aceite de algodón comestible* debe tener poco color, no presentar olor o sabor desagradables y no ser ácido. El *aceite industrial* ha de tener: D = 0,922-0,930; número de yodo = 103-110; punto de solidificación de los ácidos grasos = 32°-40°; grado térmico (Tortelli) = 78°,8 (Deliberaz. Un. sap. it., 1911).

Los *Residuos de la refinación del aceite de algodón* (*Soapstock*), que son pastosos, amarillo-parduscos y hasta casi negros, se evalúan a base del contenido en substancia grasa total (base 50 por 100), para cuya determinación Véase Métodos generales, n. 1, *A-C*.

La *Margarina* o *Estearina de algodón* es la parte sólida que se separa por enfriamiento del aceite, y de éste se obtiene por presión a 10°-11°; tiene la consistencia de la manteca (funde entre 16° y 32°), color blanco o amarillento; da las mismas reacciones cromáticas que el aceite de algodón. Peso específico a 100° = 0,864-0,868; número de saponificacion 194-195; número de yodo 95-96. Su valor depende del título (punto de solidificación de los ácidos grasos: V. Sebo) y del contenido en substancia grasa total (V. Métodos generales, n. 1, *A-C*).

ACEITE DE ALMENDRAS

De las semillas del Amygdalus communis o almendras comunes tanto dulces como amargas. Las dos variedades de almendras dan aceites muy semejantes por todas sus propiedades. El aceite de almendras es amarillo o dorado. Es poco soluble en el alcohol (unos 16 gr en 1000 cm^3 de alcohol absoluto).

Con los reactivos de Heydenreich, de Hauchecorne, de Brullé, queda de color amarillo claro o palidece un poco.

Los caracteres de este aceite se exponen más adelante en la tabla XLIV y se determinan por los métodos generales ya descritos.

Reconocimiento de las sofisticaciones.—Puede hallarse sofisticado con aceites de diversas semillas (de cacahuete, colza, algodón, nueces, sésamo, etc.), pero especialmente con aceites de almendras de melocotón, de albaricoque, de ciruela. Para descubrir tales sofisticaciones hay que determinar los diversos caracteres (especialmente: punto de solidificación del aceite y de los ácidos grasos,

número de saponificación y de yodo, grado térmico) y ensayar algunas reacciones cromáticas (V. además el n. 2).

Los diversos aceites extraños se pueden descubrir del modo siguiente:

1. ACEITES DE CACAHUETE, SÉSAMO, ALGODÓN, COLZA, etc. El primero se descubre revelando la existencia de los ácidos aráquico y lignocerínico, el segundo por la reacción del furfurol, el tercero por la de Halphen, y el de colza por los ensayos sobre los ácidos grasos (V. los respectivos artículos). La presencia de otros aceites de semillas, en general (excluídos los mencionados en 2) se pueden reconocer mediante las reacciones cromáticas de Heydenreich, de Hauchecorne, de Brullé, de Bellier (V. Métodos generales, n. 23), con las cuales el aceite de almendras no da coloraciones sensibles.

2. ACEITES DE ALMENDRAS DE MELOCOTÓN, DE ALBARICOQUE, DE CIRUELA. Úsanse muy comúnmente estos aceites para sofisticar y hasta para substituir el aceite de almendras; no alteran sensiblemente los caracteres del aceite de almendras: solamente el aceite de albaricoque eleva un poco el grado térmico (almendras 50°-51°; albaricoque 60°-70°). Para reconocerlos se puede recurrir a las dos reacciones.

Reacción de Bieber. Mézclanse partes iguales de ácido sulfúrico purísimo de 66° Bé, ácido nítrico concentrado (D = 1,42) y agua, luego se agita, en frío, un volumen de esta mezcla con 5 volúmenes de aceite. El aceite de almendras puro forma una emulsión amarillenta, que sólo al cabo de algún tiempo pasa al rojizo. Los aceites de albaricoque, de melocotón, de ciruela, forman una emulsión de color purpurino fugaz, que en breve pasa al anaranjado subido y después al pardo.

Reacción con ácido nítrico. 1 cm^3 de ácido nítrico fumante, 1 cm^3 de agua y 2 cm^3 de aceite se agitan fuertemente, a una temperatura de unos 10°: con aceite de almendras puro resulta una emulsión blanquecina que en el término de 2 y como máximo de 6 horas se cuaja en una masa sólida de gránulos compactos, blancos, y un poco de líquido subyacente incoloro. En presencia de aceites de albaricoque o de melocotón la emulsión se tiñe, casi en seguida, de un color más o menos rojizo. Si la masa sólida y el líquido se vuelven pardos queda también demostrada la presencia de otros aceites extraños (colza).

* * *

Para usos medicinales, las farmacopeas prescriben el aceite obtenido por presión de las almendras dulces.

La *Farmacopea oficial italiana* prescribe que el aceite de almendras dulces debe ser límpido, muy flúido, amarillo, casi inodoro, de sabor dulzaino; ha de tener D = 0,914-0,920; número de yodo = 94-100; número de saponificación = 190-195; debe ser incongelable a — 10°; debe dar con

el ácido nítrico la reacción antes descrita. [Según la *Farmacopea española*, el aceite de almendras dulces no ha de tomar coloración con el ácido nítrico de 35°, y con los vapores nitrosos se ha de solidificar o formar una masa granujienta blanquecina. Ha de formar una masa blanca homogénea cuando se agitan en un frasco nueve partes de aceite y una de amoníaco líquido.]

ACEITE DE CACAHUETE

De las semillas del Arachis hipogea. Es amarillo pálido; tiene olor poco marcado, sabor agradable; disuélvese algo en el alcohol (unos 15 gr en 1000 cm³ de alcohol absoluto, a 15°).

Con los reactivos de Heydenreich, de Hauchecorne, de Brullé, no da coloraciones sensibles; sólo con el reactivo de Hauchecorne en frío da una ligera coloración rosada.

Sus demás caracteres físicos y químicos más importantes se hallarán expuestos más adelante, en la tabla XLIV.

Es característico del aceite de cacahuete su contenido en ácidos aráquico y lignocerínico. La rebusca, y a veces la determinación, de estos ácidos sirve para identificar el aceite de cacahuete y para descubrir su presencia (y hasta su proporción) en las mezclas con otros aceites.

1. **Reconocimiento y determinación de los ácidos aráquico y lignocerínico.**—El método más conveniente a este objeto es el de Tortelli y Ruggeri (V. a continuación, n. 1), fundado en el mismo principio que el antiguo método de Renard, como lo están también otros varios métodos.

Para determinaciones preliminares y más rápidas, se pueden seguir también otros dos métodos que se describen en los n. 2 y 3 (1).

1. Método de Tortelli y Ruggeri. Saponifícanse 20 gr de aceite y se separan los ácidos grasos, de los cuales se obtienen los ácidos sólidos por el procedimiento de las sales de plomo (2) operando exactamente como se ha descrito en Métodos generales, n. 18 (método Tortelli y Ruggeri). Los ácidos grasos sólidos así obtenidos se recogen en un matraz, se les agregan 100 cm³ de alcohol de 90° y una gota de ácido clorhídrico diluído (aproximadamente normal); se cierra el matraz con un tapón atravesado por un termómetro, que quede hundido en el alcohol, y luego se calienta en baño maría, agitando suavemente, hasta haber obtenido una solución límpida, procurando no calentar a más de 60°; después de lo cual se deja enfriar el líquido. Cuando la temperatura es suficientemente baja, comienzan a for-

(1) Entre otros diversos métodos propuestos para el reconocimiento del aceite de cacahuete, se puede citar también el de Blarez, modificado por Torrini (*Ann. Lab. chim. Centrale Gabelle*, vol. VI, pág. 513).

(2) Según Guarnieri se puede abreviar la preparación de las sales de plomo saponificando el aceite con una solución concentrada de hidrato potásico en glicerina y precipitando luego el jabón plúmbico con una solución de acetato de plomo en glicerina (*Staz. sper. agr. it.*, 1909, pág. 408).

marse agujas delgadísimas, argentinas, que se reúnen rápidamente en grupos herbáceos (ácido lignocerínico) a cuyo lado van creciendo en gran número hojuelas brillantes nacaradas (ácido aráquico). Operando sobre ácidos grasos procedentes de aceite de cacahuete puro, la temperatura a que los cristales comienzan a formarse, en la solución alcohólica de los ácidos grasos que va enfriándose, es de 35°-38°. El punto de fusión de la mezcla de los ácidos obtenidos en esta primera cristalización es ordinariamente de 71°-73°.

Ningún otro aceite, en tales condiciones, da un precipitado cristalino, ni aun cuando la solución alcohólica de sus ácidos sólidos (siempre preparada en las condiciones señaladas) se enfríe a la temperatura ordinaria de unos 15°. Solamente el aceite de algodón y algún aceite de oliva tunecino, dan, en las mismas condiciones, un precipitado, pero muy diferente del debido a los ácidos aráquico y lignocerínico, porque es amorfo, granuloso, en masas mamelonares perfectamente opacas, fusible a temperatura inferior a 70°; además, ese precipitado ya no se forma en una segunda cristalización.

Si se quiere determinar exactamente la *cantidad* de ácido aráquico y lignocerínico, hay que recoger los cristales formados en el seno de la solución alcohólica de los ácidos grasos sólidos, del modo antedicho, lavarlos con 30 cm^3 de alcohol de 90°, tres veces seguidas, usando 10 cm^3 de alcohol cada vez, y luego lavarlos bien con alcohol de 70°; después hay que redisolverlos en 100 cm^3 de alcohol de 90° (o en menor volumen si están en pequeña cantidad) y repetir la precipitación del modo señalado. Los cristales obtenidos en la segunda cristalización se recogen en un filtro, se lavan con 20 cm^3 de alcohol de 90° en dos veces, luego con alcohol de 70°, hasta que éste no disuelva nada más; disuélvense luego en un poco de alcohol absoluto hirviente, recogiendo la solución en una cápsula tarada; se evapora el disolvente, se deseca a 100° el residuo por 1 hora aproximadamente y se pesa (1). Al peso hallado se debe agregar el peso de los ácidos aráquico y lignocerínico que se mantienen disueltos en el alcohol de 90° empleado para las diversas cristalizaciones y lociones descritas, empleando los siguientes coeficientes de solubilidad (Tortelli y Ruggeri):

PESO de los ácidos obtenidos. Gr	Cantidad disuelta por 100 cm^3 de alcohol de 90° a la temperatura de		
	15°	17°,5	20°
1,00 o más	0,071	0,081	0,091
0,70	0,068	0,078	0,089
0,50	0,064	0,075	0,084
0,25	0,052	0,060	0,067
0,05 o menos	0,031	0,040	0,045

(1) La mezcla de ácidos aráquico y lignocerínico así obtenida debe fundir a 74°-75°,5.

El aceite de cacahuete contiene, por termino medio, el 4,80 por 100 de ácido aráquico y lignocerínico en conjunto; por esto, de la cantidad de estos ácidos hallada por el método expuesto, se puede deducir si un aceite de cacahuete es o no puro. Además, por la presencia y por la cantidad de dichos ácidos se puede caracterizar y evaluar el aceite de cacahuete contenido en sus mezclas con aceite de oliva o con otros aceites. En estas mezclas, la cristalización de los ácidos aráquico y lignocerínico, de la solución alcohólica de los ácidos grasos sólidos, comienza a temperaturas tanto más bajas cuanto menor es la cantidad de aceite de cacahuete contenida en la mezcla.

De la temperatura a que comienzan a formarse los primeros cristales se puede también deducir con cierta aproximación el contenido de la mezcla en aceite de cacahuete, según la siguiente tabla:

Temperatura a que la precipitación comienza	35-38	31-33	28-30	25-26	22-24	20-22	18-20	16-17
Cantidad de aceite de cacahuete presente en la mezcla	100 %	60 %	50 %	40 %	30 %	20 %	10 %	5 %

Pero más exactamente, se puede calcular la cantidad de aceite de cacahuete existente en una mezcla, partiendo de la determinación cuantitativa de los ácidos aráquico y lignocerínico, recordando que ese aceite los contiene en proporción de 4,80 por 100. Por el procedimiento descrito puede revelarse la existencia del aceite de cacahuete en mezclas con otros aceites aunque sólo esté contenido en la proporción de 5 por 100 aproximadamente.

El método expuesto, limitado al reconocimiento cualitativo, está conforme con lo prescrito en los Métodos oficiales italianos (*dei Lab. del Min. di A. I. e C.*).

2. Método de Bellier (modificado) (1). En un matracito cónico de unos 100 cm³ se introduce, por medio de una pipeta, 1 cm³ del aceite en examen, y 5 cm³ de solución alcohólica de potasa cáustica al 8 por 100 aproximadamente (80 gr de hidrato potásico puro disueltos en 80 cm³ de agua, y diluído el líquido hasta 1 litro con alcohol de 90°); se cierra el matraz con un tapón atravesado por un tubo de vidrio de 80 cm de longitud (para evitar pérdidas de alcohol) y se calienta en baño maría hirviente, agitando constantemente, hasta saponificación completa (4-5 minutos). Luego se enfría hasta unos 25°; se agregan 1,5 cm³ (exactos) de ácido acético diluído (1 volumen de ácido acético glacial y 2 volúmenes de agua), y 3 gotas (no más) de ácido acético glacial, y luego 50 cm³ de alcohol de 70° y se agita. Si el líquido queda turbio (lo cual sucede ordinariamente en presencia de ácido aráquico en notable cantidad), se calienta suavemente hasta que la turbiedad desaparece; ciérrase el matraz con un tapón

(1) Las modificaciones introducidas en el método de Bellier (*Ann. de chim. analyt.*, 1899, 4) son debidas principalmente a Mansfeld (*Z. Unt. Nahr. Genussm.*, 1905, XVII, pág. 57), a Adler (*Id.*, 1912, XXIII, pág. 676), a Luers (*Id.*, 1912, XXIV, pág. 683), a Evers (*Analyst*, 1912, pág. 487).

atravesado por un termómetro cuyo depósito esté sumergido en el líquido y se enfría en baño de agua, agitando, de modo que el líquido adquiera exactamente la temperatura de 16°, a la cual se debe mantener, siempre agitando suavemente, por 5 minutos.

Si transcurrido este tiempo, el líquido se mantiene límpido, se baja la temperatura a 15°,5 y se espera otros 5 minutos. Si tampoco en estas condiciones se produce enturbiamiento, el aceite en examen no contiene aceite de cacahuete, o lo contiene en proporción inferior a 5 por 100. La aparición de un enturbiamiento a la temperatura de 15°,5 indica la presencia de aceite de cacahuete (aproximadamente 5 por 100). Para proporciones más elevadas de este aceite, el enturbiamiento se manifiesta muy intensamente hasta a 16°. Con el aceite de cacahuete puro el líquido comienza a enturbiarse a la temperatura de unos 40°.

Teniendo en cuenta la temperatura a que la solución alcohólica de los ácidos grasos, obtenida de la manera descrita, comienza a enturbiarse, también se puede aproximadamente deducir la cantidad de aceite de cacahuete existente en las mezclas con aceite de oliva, sirviéndose de la siguiente tabla:

	Temp. de enturbiamiento
Aceite de oliva puro	11,5-14,5
» + 5% aceite de cacahuete	16-17
» + 10 » »	19-20
» + 20 » »	25-26
» + 30 » »	29-30
» + 40 » »	31-32
» + 50 » »	33-34
» + 60 » »	35-36
» + 70 » »	36-37
» + 80 » »	38
» + 90 » »	39
Aceite de cacahuete puro	40

3. Método de Fachini y Dorta (1). Está fundado en la insolubilidad en la acetona de las sales potásicas de los ácidos grasos sólidos.

10 gr de ácidos grasos obtenidos del aceite en examen de la manera acostumbrada, se disuelven en 90 cm³ de acetona pura, a la ebullición; a la solución, aun hirviente, se agregan 10 cm³ de solución acuosa N de potasa cáustica y se deja enfriar el conjunto hasta unos 15°. Luego se recoge en filtro seco el precipitado formado, se purga del líquido por aspiración con una trompa, se lava con pequeñas porciones de acetona pura y luego se descompone con un ácido

(1) *Rend. Soc. chim. ital.*, 1910, pág. 248, y 1912, pág. 51; *Chem. Zeit.*, 1914, pág. 18.

diluído para poner en libertad los ácidos grasos, los cuales se disuelven en éter de petróleo. Se filtra, se evapora la solución petrólica, y por fin se reconocen el ácido aráquico y lignocerínico mediante cristalización en el seno del alcohol de 90°, de la manera expuesta en el método de Tortelli-Ruggeri.

2. Rebusca de las sofisticaciones. — El aceite de cacahuete del comercio puede hallarse sofisticado o impurificado con aceites de sésamo, de algodón, de colza, de adormidera y de otras semillas. Los aceites de sésamo y de algodón se descubren respectivamente con las reacciones de Villavecchia-Fabris y de Halphen (V. Aceite de sésamo y Aceite de algodón), el aceite de colza con la reacción de Tortelli-Fortini y con el descenso del núm. de saponificación (V. Aceite de colza); los aceites de adormidera y de otras semillas en general, con las reacciones cromáticas de Heydenreich, de Hauchecorne y de Brullé, y con el descenso del contenido en ácidos aráquico y lignocerínico.

* * *

El *aceite de cacahuete comestible*, fresco, debe contener solamente vestigios de ácidos libres. Los aceites viejos y los destinados a la industria son más o menos ácidos y pueden contener hasta 30 por 100 aproximadamente de ácidos libres (calculados como ácido oleico), pero de ordinario sólo alrededor de 20 por 100. El *aceite de cacahuete para jabones* debe contener no más de 1 por 100 entre humedad e impurezas extrañas, debe tener D = 0,919-0,921, núm. de yodo 87-100, punto solidificación de los ácidos grasos 28°-32°,5, grado térmico (Tortelli) 50°,6 (Deliber. Un. sap. it , 1911).

También se encuentra en el comercio la *Margarina de cacahuete*, producto de la presión en frío del aceite (punto de fusión 22°-25°, núm. de yodo 79-80), y las *Pastas de cacahuete*, producidas por la depuración con sosa de los aceites rancios, constituídas por jabón sódico, aceite neutro e impurezas varias; y los *Aceites de cacahuete n. 2*, producidos por la depuración de los aceites rancios con amoníaco. El valor comercial de la pasta y de los aceites n. 2 depende del contenido en substancia grasa total (V. Métodos generales, n. 1. *A-C.*).

ACEITES DE COLZA Y DE OTRAS CRUCÍFERAS

Los más comunes aceites de crucíferas son los de colza, y de nabina; menos comunes son los de yambo, de naba, de mostaza (blanca y negra), de rabaniza, de rafanistro, de berro; todos tienen caracteres y propiedades muy semejantes.

El aceite de colza y el de nabina (de las semillas de la Brassica campestris y de la B. napus Linn.), que son los más usados, tienen color amarillo, a veces con visos parduscos; olor más o menos marcado, especial, sabor ligeramente acre. Son poco solubles en el alcohol; 1000 cm^3 de alcohol absoluto disuelven unos 8 gr de aceite

BIBLIOTECA PÚBLICA PROVINCIAL

a la temperatura de 15°. Sus caracteres están expuestos en la Tabla XLIV.

Con el reactivo de Heydenreich dan color anaranjado con estrías pardas muy perceptibles, especialmente si se mueve lentamente la cápsula en que se hace el ensayo. Con los reactivos de Hauchecorne y de Brullé dan color anaranjado más o menos subido.

Característica de los aceites de colza y de nabina, como de las demás crucíferas mencionadas, es su bajo punto de saponificación (tabla XLIV) y su contenido en ácido erúcico. Mediante la determinación del número de saponificación y esencialmente mediante algunos ensayos sobre los ácidos grasos se identifican estos aceites y se descubre su presencia en las mezclas con otros aceites. Tales ensayos se llevan a cabo según el método aquí descrito (1).

1. Ensayo Tortelli-Fortini sobre los ácidos grasos.—Estos ensayos comprenden las determinaciones del punto de fusión y del número de yodo de los ácidos grasos sólidos, y la temperatura crítica de solubilidad del jabón sódico de los ácidos líquidos, caracteres especialmente influídos por la presencia del ácido erúcico. Debe procederse ante todo a la preparación de los ácidos grasos sólidos y de los líquidos (véase *a*) sobre los cuales se procede a las determinaciones indicadas (*b* y *c*).

a) *Preparación de los ácidos grasos sólidos y líquidos.* Saponifícanse con potasa alcohólica 20 gr de aceite, y luego se transforma el jabón potásico en jabón de plomo según el método Tortelli-Ruggeri (V. Métodos generales en el n. 18, 1). El jabón de plomo, enjugado con papel secante, se trata con 80 cm^3 de éter, se agita bien, se calienta por 20-30 minutos, con refrigerante de reflujo, agitando de vez en cuando, y luego se enfría todo en baño de agua a 15° por una hora. En seguida se decanta el líquido etéreo a través de un filtro, en un embudo separador, poniendo cuidado en que no caiga en el filtro más que la menor cantidad posible de residuo sólido. Este último se trata con otros 40 cm^3 de éter y se calienta de nuevo por 20 minutos con refrigerante de reflujo, y luego se enfría a 15° por una hora. Transcurrido este tiempo, se filtra y se recoge todo el residuo insoluble en el mismo filtro empleado anteriormente, dejando caer el éter en el mismo embudo separador, junto con el líquido etéreo precedente. Lávase matraz y residuo insoluble con otros 40 cm^3 de éter. El jabón de plomo insoluble en el éter, así obtenido y lavado, se pasa a otro embudo separador horadando el filtro y ayudándose de un frasco lavador con éter del cual se emplean 100 cm^3.

---

(1) Se puede seguir también útilmente el método de Holde y Marcusson (*Zeitschr. ang. Chem.*, 1910, pág. 1260), fundado en la solubilidad del ácido erúcico en el alcohol a baja temperatura.

Así se tienen, en los dos embudos separadores, dos diversas porciones: en uno está contenida la solución etérea de los jabones de plomo solubles en éter; en el otro los jabones insolubles, en suspensión en éter. En uno y otro embudo se vierten 150 cm^3 de ácido clorhídrico al 20 por 100, se agita fuertemente, se deja en reposo hasta que la capa etérea esté bien separada, y luego se da salida al líquido acuoso subyacente junto con el cloruro de plomo formado. Repítese el mismo tratamiento con otros 100 cm^3 de ácido clorhídrico, y si es preciso aún se vuelve a repetir. Lávanse las dos soluciones etéreas con 100-150 cm^3 de agua, por dos veces consecutivas, procurando no agitar demasiado fuertemente, y al fin se filtran las soluciones etéreas en cuestión, por filtros de pliegues, en dos cápsulas de vidrio donde se evapora el disolvente a la temperatura más baja posible. En una de las cápsulas quedan los ácidos sólidos (procedentes de la sal de plomo insoluble en éter), en la otra los ácidos líquidos del aceite en examen.

b) *Ensayos sobre los ácidos sólidos.* Determínase su *punto de fusión* con un tubito de bola (V. Métodos generales, n. 4), tomando como temperatura de fusión aquella a la cual la substancia cae al fondo de la bola; y el *número de yodo* (método Hübl).

Los ácidos grasos sólidos del aceite de colza puro funden a 41°-42° y tienen un número de yodo de 62; los de los demás aceites de semillas y del aceite de oliva funden a temperaturas más elevadas, y tienen número de yodo muy inferior.

c) *Ensayos sobre los ácidos líquidos.* Prepárase el correspondiente jabón sódico y de éste se determina la *temperatura crítica de solubilidad en el alcohol*. Para ello se disuelven los ácidos líquidos en 40 cm^3 de alcohol absoluto, se calienta moderadamente, se agrega una solución saturada de carbonato sódico en ligero exceso, se evapora casi a sequedad, y se acaba de desecar en el vacío sobre ácido sulfúrico. Luego se pulveriza el residuo seco y se purifica del exceso de carbonato sódico retenido, tratándolo por tres veces con 50, 40 y 30 cm^3, sucesivamente, de alcohol absoluto, al baño maría hasta ebullición y filtrando en caliente. De los filtrados (reunidos) se separa por enfriamiento el jabón sódico en forma de una masa caseosa blanca o pajiza que se filtra a la trompa y después se deseca al vacío sobre ácido sulfúrico. Al fin se pesan 0,5 gr del jabón sódico perfectamente seco y pulverizado, se introducen en un ancho tubo de ensayo, se agregan 20 cm^3 de alcohol absoluto, se suspende el tubo en un matraz lleno de agua, y en el tubo se introduce un termómetro de modo que el depósito se halle en el centro del líquido.

Caliéntase hasta obtener una solución límpida, y entretanto se va agitando con el termómetro; después se deja enfriar todo espontáneamente.

En cierto momento aparecen, en el seno de la solución alcohólica contenida en el tubo de ensayo, menudos cristales, primero poco perceptibles, pero que al poco tiempo se van haciendo cada vez más visibles y copiosos e invaden toda la masa del líquido. En el instante en que se observan los primeros cristales se lee la temperatura, y ésta es la que debe tomarse como temperatura crítica característica del ensayo.

Cuando la cristalización está en plena marcha, la columna termométrica queda por algún tiempo estacionaria, o al menos decrece mucho más lentamente que antes.

El jabón sodico de los ácidos grasos líquidos del aceite de colza tiene una temperatura crítica de solubilidad en alcohol de 50°-45°; para otros aceites de semillas y para el aceite de oliva esa temperatura es más baja.

Además, el jabón sódico del aceite de oliva y de otros varios aceites de semillas se separa en seguida con aspecto caseoso, coposo y aglutinado; en cambio el del aceite de colza es, por lo menos al principio, marcadamente cristalino.

Por el punto de fusión y por el número de yodo de los ácidos grasos sólidos y por la temperatura crítica de solubilidad del jabón sódico de los ácidos líquidos se puede reconocer y aproximadamente determinar el aceite de colza (o nabina) en las mezclas con otros aceites, teniendo en cuenta los siguientes datos de Tortelli y Fortini.

ACEITES	Punto de fusión de los ácidos sólidos	Núm. de yodo de los ácidos sólidos	Temp. de solubilidad del jabón sódico de los ácidos líquidos
	°		°
Aceite de colza	41-42	62	50-45
Aceite de oliva	58-59	7,8	24-20
Aceite de colza 50	47-48	32	40-35
» » oliva 50			
Aceite de colza 30	48-49	28	35-30
» » oliva 70			
Aceite de colza 20	50-51	22	35-30
» » oliva 80			
Aceite de colza 10	54-55	12,8	34-30
» » oliva 90			
Aceite de sésamo	55-56	9,2	20-18
Aceite de cacahuete	57-58	13	22-18
Aceite de algodón	57-58	19	16-14

2. Descubrimiento de las sofisticaciones.—El aceite de colza o de nabina puede hallarse mezclado con el aceite de oliva (V. Aceite de oliva), o bien estar sofisticado a su vez con otros aceites de semillas (linaza, adormideras, camelina, cañamones, etc.) y especialmente con aceites de peces o de otros animales marinos y con aceites minerales.

Las determinaciones de los diversos caracteres (especialmente

número de saponificación, núm. de yodo, grado térmico) y los ensayos para el ácido erúcico por el método descrito de Tortelli y Fortini demuestran fácilmente si el aceite es o no es puro. Los aceites de semillas en general y los aceites animales elevan el núm. de saponificación; los aceites de linaza, cañamones y adormideras elevan también el núm. de yodo y el grado térmico. Los aceites de peces y de otros animales marinos se descubren mediante el ensayo de los octobromocompuestos y la reacción de Tortelli-Jaffe (V. Aceites de peces). Los aceites minerales mediante la rebusca de las substancias insaponificables.

* * *

El *aceite de colza para uso comestible y para alumbrado* ha de estar bien refinado y no ácido.

El *aceite de nabina industrial* debe tener: D = 0,911-0,937; núm. de yodo = 103-108; núm. de saponificación = 175-178; índice de refracción (Zeiss) a 25°=68-71; grado térmico (Tortelli) = 60°,8 (Deliberaz. Un. sap. it., 1911).

ACEITE DE LINAZA

El aceite de lino o linaza (de las semillas del Linum usitatissimum) ordinario o crudo (para el Aceite de linaza cocido véase capítulo siguiente: Productos industriales derivados de las materias grasas), es amarillo o amarillo pardusco; de olor especial, sabor poco agradable. Es algo soluble en alcohol (en unas 40 p. de alcohol absoluto frío y en unas 5 p. del mismo alcohol hirviente). Sus caracteres físicos y químicos están expuestos en la tabla XLIV. Contiene cierta cantidad de substancias insaponificables (1-1,3 por 100).

Con el reactivo de Heydenreich se tiñe de anaranjado obscuro con estrías pardas, y en breve se aglomera en una película negra alquitranosa. Con los reactivos de Hauchecorne y de Brullé se tiñe en rojo obscuro intenso. Sobre este aceite, además de las determinaciones de los caracteres químicos y físicos, se debe proceder a las siguientes investigaciones especiales:

1. **Reacción de los exabromocompuestos.**—El aceite de lino da lugar con el bromo a la siguiente reacción: 5 cm^3 de aceite agitados fuertemente en una probeta de tapón esmerilado, con 100 cm^3 de una mezcla de 28 vol. de ácido acético glacial, 4 vol. de nitrobenzol y 1 vol. de bromo (*Reactivo brómico de Halphen*), dan un precipitado amarillo constituído por compuestos exabromurados del ácido linolénico. Este precipitado es soluble en el benzol hirviente y funde a 175-180° sin descomponerse (diferencia con los aceites de animales marinos. Véase Aceites de peces).

Los aceites secantes de nueces y de cañamones se comportan como el aceite de linaza; los demás aceites vegetales y animales

(excluídos los de animales marinos) no dan precipitado alguno con el reactivo brómico o sólo un ligero enturbiamiento.

2. **Secantividad.**—El aceite de linaza, siendo secante, absorbe fácilmente el oxígeno; su grado de secantividad es tanto más elevado cuanto más prontamente absorbe la cantidad máxima de oxígeno que puede fijar. Operando por el método de Livache (V. Métodos generales, n. 22, Secantividad de los aceites), resulta que un buen aceite de linaza absorbe aproximadamente 14 por 100 de oxígeno en dos días; operando según el método de Bishop la absorción máxima es de 17 por 100 aproximadamente en 24 horas.

3. Descubrimiento de las sofisticaciones.—El aceite de linaza puede hallarse sofisticado con otros aceites vegetales (especialmente de colza, algodón, sésamo, adormidera, camelina, cañamones y otros aceites secantes), o bien con aceites animales, aceites minerales, aceites de resina, que se revelan por los siguientes procedimientos:

1. Otros aceites vegetales. Una adición notable de otros aceites vegetales en general (especialmente si no son secantes) al aceite de lino, rebaja su núm. de yodo y su grado térmico: un aceite de lino con núm de yodo inferior a 165 y grado térmico inferior a 120° debe considerarse como sospechoso. En particular, la presencia de Aceite de colza se puede reconocer por el ensayo Tortelli-Fortini; la del Aceite de algodón por la reacción de Halphen y del nitrato de plata; la del Aceite de sésamo por la reacción del furfurol (Véanse los artículos correspondientes a los aceites citados). La presencia de los aceites secantes (adormidera, camelina y análogos) es bastante difícil de comprobar por no dar estos aceites reacciones cromáticas especiales.

2. Aceites de peces y de otros animales marinos. La presencia de estos aceites se puede advertir por el olor y puede ser comprobada mediante la prueba de los octobromocompuestos de Halphen-Marcusson y la reacción cromática de Tortelli-Jaffe (V. Aceites de peces).

3. Aceites minerales Reconócense porque rebajan la densidad, el número de yodo y el número de saponificación del aceite de lino; además se puede descubrir en la porción insaponificable (V. Métodos generales, n. 19, Substancias no saponificables).

4. Aceites de resina. Reconócense por el olor, la reacción cromática con el ácido sulfúrico (V. Aceites de resina) y por el poder rotatorio (el aceite de lino es casi inactivo para la luz polarizada; los aceites de resina son notablemente dextrógiros); además aumentan la densidad y rebajan el número de yodo y el de saponificación.

* * *

En el aceite de linaza puede tolerarse un contenido en ácidos libres (calculados como ácido oleico) hasta 7 por 100; en substancias insaponifi-

cables hasta 1,5 por 100; en humedad e impurezas varias hasta 1 por 100. Para el aceite genuino se admite: D = 0,930-0,934; núm. de yodo = 164-191; grado refractométrico Zeiss, a 25° = 87,5; punto de solidificación de los ácidos grasos = 13°,3 - 20°,6 (Deliber. Un. Sap. it., 1911).

ACEITE DE OLIVA

De los frutos del Olea europea. Es amarillo claro, a veces verdoso; de olor y sabor especiales característicos. Es poco soluble en el alcohol (unos 15 gr de aceite en 1000 cm³ de alcohol absoluto a la temperatura de 13°-15°).

Con los reactivos de Heydenreich, de Hauchecorne, de Brullé y de Bellier da coloración amarillo-pálida o verdosa, a menos de tratarse de aceites muy viejos y rancios, los cuales pueden dar tintes anaranjados más o menos subidos.

Los caracteres de este aceite están expuestos en la tabla XLIV.

El aceite de olivas puede hallarse sofisticado con diversos aceites de semillas, especialmente con los de cacahuete, algodón, sésamo, colza o nabina, soya; menos frecuentemente con los de maíz, adormidera y otros. Se han señalado también sofisticaciones con aceites de lardo y con aceites minerales, pero en casos excepcionales.

1. **Reconocimientos y determinaciones que han de verificarse.**— El análisis del aceite de oliva, con objeto de reconocer su mejor o peor calidad y su pureza, comprende principalmente las rebuscas, reacciones y determinaciones siguientes:

a) Examen de los caracteres organolépticos, es decir, del aspecto (limpidez), color, olor y sabor. El olor se aprecia bien frotando entre las palmas de las manos algunas gotas de aceite y oliéndolas. Por el olor y por el sabor se reconoce la finura de un aceite, su estado de conservación, y con mucha práctica, también su pureza.

b) Determinaciones: del punto de solidificación del aceite y de los puntos de fusión y de solidificación de sus ácidos grasos; del peso específico; de la refracción en el butirorrefractómetro de Zeiss, a la temperatura de 25°; del grado térmico; de los números de acidez, de saponificación y de yodo. Todas estas determinaciones se llevan a cabo por los métodos descritos en la parte general de este capítulo (para el grado refractométrico véase Manteca en el tomo II).

c) Ensayo elaidínico (V. Métodos generales, 24).

d) Investigación de los ácidos aráquico y lignocerínico y ensayos Tortelli-Fortini para el ácido erúcico (V. Aceite de cacahuete y Aceite de colza).

e) Reacciones cromáticas de Heydenreich, de Hauchecorne, de Brullé, de Bellier, de Milliau, de Halphen, de Villavechia-Fabris (V. Métodos generales, n. 23; Aceite de algodón y Aceite de sésamo).

f) Para los aceites de oliva industriales es precisa la determinación de la humedad y de las impurezas extrañas (V. Métodos generales, n. 1) y a veces asegurarse también de si se trata o no de aceites extraídos con sulfuro de carbono (V. n. 8).

2. Descubrimiento de los aceites extraños.—Los diversos aceites extraños que pueden hallarse mezclados con el aceite de oliva se reconocen, en particular, de la siguiente manera:

1. ACEITE DE CACAHUETE. Reconócese por la presencia de los ácidos aráquico y lignocerínico; y de la cantidad en que se hallan se puede también deducir aproximadamente la cantidad de aceite extraño existente (V. Aceite de cacahuete).

2. ACEITE DE COLZA O NABINA. Descúbrese por el ensayo Tortelli-Fortini (V. Aceite de colza). Además, su presencia en cantidad notable rebaja los puntos de fusión y de solidificación de los ácidos grasos y el número de saponificación, y eleva el grado térmico y el refractométrico del aceite de oliva.

3. ACEITE DE ALGODÓN. Reconócese por las reacciones de Halphen y Milliau (modific. por Armani o por Tortelli-Ruggeri) (V. Aceite de algodón). Eleva el peso específico, los puntos de fusión y de solidificación de los ácidos grasos, el grado térmico, el grado refractométrico y el número de yodo.

4. ACEITE DE SÉSAMO. Revélase por la reacción Villavecchia-Fabris (V. Aceite de sésamo). Altera los diversos caracteres en el mismo sentido que el aceite de algodón.

5. ACEITES DE OTRAS SEMILLAS, EN GENERAL. Reconócense mediante las reacciones cromáticas generales ya indicadas (V. letra *e*) y por algunas alteraciones de los caracteres del aceite en examen.

6. ACEITES ANIMALES. Adviértese su presencia por el olor y se revelan mediante la investigación de la colesterina por los procedimientos expuestos en Grasa de cerdo (el aceite de oliva contiene apenas vestigios de fitosterina). Los aceites de peces y de otros animales marinos se descubren con la reacción Tortelli-Jaffe (V. Aceites de peces).

7. ACEITES MINERALES. Rebajan el número de saponificación y se reconocen extrayendo la porción no saponificable (V. Métodos generales, n. 19).

3. Reconocimiento del aceite al sulfuro. — Agítanse fuertemente 200 gr de aceite con 50 cm^3 de alcohol de 90°, y se destila al baño maría, recogiendo el destilado en un matracito, sumergido en agua fría, que contenga algunos centímetros cúbicos de solución alcohólica de potasa cáustica 1 : 10 (preparada recientemente y con alcohol purísimo). Recogidos unos dos tercios del alcohol agregado al aceite, se suspende la destilación; se acidifica ligeramente el destilado con ácido acético diluído y se agregan 1 ó 2 gotas de solución diluída de sulfato de cobre: en presencia de xantato potásico (for-

mado por la acción del sulfuro de carbono, destilado con el alcohol, sobre la potasa alcohólica) se produce una coloración parda y después un precipitado amarillo de xantato de cobre (1), de lo cual se deduce la presencia de sulfuro de carbono en el aceite ensayado.

* * *

El *Aceite de oliva comestible* genuino debe corresponder a los caracteres siguientes:

Debe ser límpido y tener color y sabor normales.

Punto de solidificación: puede comenzar a enturbiarse hacia los 10°; generalmente se convierte en una masa semisólida entre 6° y 2°; a 0° se solidifica en una masa de consistencia blanda.

Punto de fusión de los ácidos grasos: 24°-21°.

Peso específico a 15°: 0,914-0,919.

Grado refractométrico al butirorrefractómetro de Zeiss, a 25° : 62°-63°. En los aceites defectuosos, alterados, o procedentes de aceitunas echadas a perder, en los lavados y al sulfuro, el grado puede descender hasta a 60°.

Grado térmico (Tortelli): 41°-47° (como grado medio se puede admitir 44°). Con el termoleómetro de Jean: 32°-37°.

Número de acidez: 2 como máximo.

Número de saponificación: 185-196 (normalmente 192-195).

Número de yodo: 79-88. El número de yodo más común es de 80-83; solamente algún aceite de Liguria, de España, y con más frecuencia los de Creta, Túnez, Marruecos, India, tienen un número de yodo más elevado (85-88). En algún aceite marroquí se ha hallado hasta de 90 y mayor todavía, pero son casos excepcionales, y parece ser que las muestras de número de yodo superior a 90 no eran de aceite de oliva, sino de los frutos del argán (Arganium sideroxylon), árbol de Marruecos muy semejante al olivo (olivos de Marruecos) (2).

Ensayo elaidínico: ha de dar una masa sólida, incolora o amarillenta.

Ensayos sobre los ácidos grasos, según Tortelli-Fortini: han de resultar negativos.

Reacciones cromáticas: no ha de darlas, ni con los reactivos generales de los aceites de semillas, ni con los especiales de los aceites de algodón, de sésamo, de animales marinos.

En general, se puede admitir que un aceite de oliva es puro cuando se colora solamente en amarillo claro con los reactivos de Heydenreich, de Hauchecorne y de Brullé; no da coloración alguna con los reactivos de Milliau, de Halphen, de Villavecchia y Fabris; tiene un número de yodo no superior a 83; no contiene ácidos aráquico y lignocerínico ni erúcico.

Un aceite con número de saponificación inferior a 192 y número de yodo superior a 83, pero siempre dentro de los límites señalados en la tabla XLIV, pero que se comporta normalmente cuando se le somete a las demás pruebas, se podrá también considerar como genuino.

En los métodos oficiales italianos (*dei Lab. del Min. di A. I. e C.*) se prescriben, para el aceite de oliva, los mismos límites indicados para los diversos caracteres, salvo que la temperatura de solidificación se marca entre 2° y 6°, el grado refractométrico, a 25°, entre 62-62,8, y el número

---

(1) Los aceites al sulfuro bien refinados y los calentados por 1 hora a 130° no dan la reacción señalada, ni otra alguna específica del sulfuro de carbono o de otros componentes sulfurados.

(2) *Zeitschr. Unt. Nahr. Genussmittel*, 1910, II, pág. 749.

de yodo entre 79-90. Además, se prescriben: número de R. M. 0,3; número de Hehner 95,5-96,2; número de acetilo 4-10; número de yodo absoluto 95-104; residuo insaponificable, que debe estar constituído por mínimos vestigios de fitosterinas, apenas suficientes para la reacción con cloroformo y ácido sulfúrico (de 100 gr de aceite se obtienen 0,45 á 0,47 gr de fitosterina bruta, mientras los aceites de sésamo y de algodón dan respectivamente 1,28 y 1,20). También los criterios genéricos para formar juicio están conformes con los señalados.

El *Aceite industrial para alumbrado y lubrificación* debe corresponder también a los requisitos señalados para el aceite comestible genuino. Pero en algún caso se toleran las mezclas con aceites de semillas (cacahuete, colza o nabina), como por ejemplo para los suministros a los Ferrocarriles del Estado (italiano). No ha de contener ácidos libres en proporción superior a 1 por 100 (expresados en ácido sulfúrico monohidratado), no debe congelarse antes de —5°, no ha estar adulterado con aceites animales, minerales o de resina; no debe contener substancias mucilaginosas, ni materias extrañas en suspensión; además el de alumbrado debe satisfacer a determinados requisitos con respecto a la manera de arder, al poder lumínico, etc.

El *Aceite de oliva industrial para jabonerías* se clasifica en diversas calidades, con los siguientes caracteres (Deliber. Un. Sap. it., 1911):

Aceite lavado, que se obtiene lavando el borujo: humedad e impurezas hasta 2 por 100; ausencia de azufre; acidez variable (10-40 por 100 en ácido oleico).

Aceites finos lampantes (amarillos y verdes), que se obtienen filtrando el aceite lavado: humedad e impurezas hasta 1 por 100.

Pastas o residuos de la filtración del aceite lavado: deben estar exentas de azufre, no haber sido blanqueadas ni haber sufrido tratamiento alguno con ácidos. Su valor depende del contenido en substancia grasa total, que hay que determinar directamente, o del contenido en ácidos grasos (excluídos los oxiácidos), que hay que determinar saponificando antes la pasta y separando luego los ácidos grasos totales.

Aceite al sulfuro, que se distingue en aceite de borujo y aceite de películas (este último es más ácido): número de saponificación no inferior a 180; acidez (en ácido oleico) hasta 65 por 100; humedad e impurezas hasta 2 por 100; oxiácidos hasta 3 por 100.

ACEITE DE RICINO

De las semillas del Ricinus communis. Es casi incoloro o amarillento, denso, viscoso; tiene olor y sabor característicos. Disuélvese en el alcohol en cierta proporción, y en el ácido acético en frío. En cambio es casi insoluble en el éter de petróleo y en el aceite de vaselina, mientras los demás aceites son solubles en estos disolventes. Sus caracteres físicos y químicos están expuestos en la tabla XLIV.

El aceite de ricino se distingue fácilmente de los demás aceites por la solubilidad en el alcohol y la insolubilidad en los aceites minerales, por su peso específico, su número de acetilo, su viscosidad y su poder rotatorio, notablemente más elevados que en los demás aceites. Su viscosidad, determinada con el viscosímetro de Engler a 50°, es de 16 aproximadamente (agua a 20° = 1), su poder rotato-

rio en un tubo de 20 cm, a la temperatura ordinaria, es de + 8° a + 9° (grados de circunferencia).

Preparado recientemente y en frío es neutro, pero se enrancia fácilmente. Los aceites viejos, los extraídos en caliente o con disolventes están más o menos ácidos (hasta más de 20 por 100 de ácidos libres, calculados como ácido oleico).

Las investigaciones a que de ordinario se somete son las siguientes:

1. Ensayos de solubilidad.—Sirven para descubrir si un aceite de ricino es o no puro y se practican del modo siguiente:

a) *Ensayo de Finkener.* 10 cm³ de aceite y 50 cm³ de alcohol de 90° se agitan juntos: si la mezcla queda turbia y se mantiene así a una temperatura de 20°, el aceite de ricino no es puro.

b) *Ensayo de Morpurgo.* 1 volumen del aceite en examen y 3 volúmenes de aceite de vaselina se agitan juntos a la temperatura de 10°-15°; después de un reposo, el aceite de vaselina se separa conservando el volumen primitivo si el aceite de ricino era puro, pero con volumen mayor si existían aceites extraños.

2. Descubrimiento de las sofisticaciones.—*a)* ACEITES VEGETALES VARIOS. Rara vez se encuentra aceite de ricino sofisticado con aceites vegetales (algodón, sésamo, colza, linaza, etc.). Descúbrese fácilmente la presencia de estos aceites porque rebajan peso específico, número de acetilo, poder rotatorio y elevan el número de saponificación (menos el aceite de colza o nabina).

b) ACEITE DE CROTONTIGLIO. Este aceite aumenta la propiedad drástica y su adición es muy difícil de descubrir, por ser sólo posible en cantidad muy limitada. Se tendrá un indicio hirviendo el aceite con solución concentradísima de potasa cáustica: por enfriamiento se obtendrá una masa jabonosa blanca con el aceite de ricino puro, y amarillenta hasta parda en presencia del aceite de croton (1 por 100 o más) (1).

3. Reconocimiento de las substancias resinosas.—Para descubrir si un aceite de ricino está impurificado por substancias resinosas, o fué *extraído en caliente*, se procede al siguiente ensayo, prescrito por la Farmacopea oficial italiana:

3 cm³ de aceite, 3 cm³ de sulfuro de carbono y 1 cm³ de ácido sulfúrico concentrado se agitan juntos por algunos minutos: la mezcla no ha de tomar color pardo

* * *

El *Aceite de ricino medicinal*, según la Farmacopea oficial italiana, debe haber sido extraído por expresión en frío de las semillas mondadas; ser límpido, casi incoloro o amarillento, de sabor no acre; soluble en

(1) MAZZUCCHELLI: *Arch. di farmac. sper.*, 1905, pág. 223.

TABLA XLIV. **Caracteres de los aceites vegetales** (1)

ACEITE DE	Peso específico a 15°	Punto de solidificación (grados C)	Refracción al Butirorrefract. Zeiss t.		Grado térmico (J=ap. Jean T=ap. Tortelli)	Número de saponificación	Número de yodo	Número de los ácidos fijos	Número de los ácidos volátiles	Ácidos grasos: Punto de fusión (grados C)	Ácidos grasos: Punto de solidificación (grados C)	Ácidos grasos: Núm. de acetilo	Ácidos grasos: Núm. de yodo de los ácidos líquidos
Adormidera	0,924-0,937	—18	25	71-74	88-89 T	190-198 (193)	131-157 (137)	94-96	0	20-21	15-17	13	149-150
Albaricoque	0,915-0,921	—14 a—20	25	65-67	60-61 T	187-193	96-109 (100)	95-96	—	2-7	0-4	—	111-112
Albérchigo	0,918-0,923	—20 a—23	25	63-67	51-53 T	189-192	94-96	—	—	5-14	4-7	6-7	102-104
Algodón	0,922-0,931	+12 a—12	25	67-70	78 T	190-198 (193-195)	101-117 (108)	95-96	—	34-40 (34-37)	32-35	15-17	146-152 (148)
Almendras	0,914-0,920	—10 a—25	25	64-65	50-51 T	187-196 (192)	93-103 (95)	96-97	—	12-15	5-11	5-6	102
Anacardo (Caoba)	0,916	—	25	62	—	179-195	60-84	—	—	—	—	—	—
Argán (Olivo de Marruecos) (*Arganum sideroxylon*)	0,918-0,919	—	—	—	—	192	94-96	—	1-2	—	—	—	—
Arroz (gérmenes)	0,907-0,923	—10	25	68-69	67 T	181-198	91-108	95-96	1	31-36	28-29	—	130-131
Avellanas	0,914-0,924	—20	25	61-62	45-48 T	187-192	83-90	95-96	1	17-25	15-20	3	97-99
Baobab (*Adansonia digitata*)	0,915-0,919	+3 a —3	—	—	—	190-192	76-79	—	—	35-38	32-34	—	97-98
Been (Behen, Semillas de Behen) (*Moringa pterigosperma Gaertn.*)	0,912-0,919	0	?	50-60	—	185-188	72-112 (80-84)	95	0,5	—	37-38	—	—
Cacahuete	0,916-0,920	—3 a—7	25	62-67	51-60 T	185-197 (193)	83-103 (92-95)	95-96	1	27-33	22-32	3-4	105-128
Camelina (*Camelina sativa* Crantz)	0,920-0,933	—18	—	—	103 T	188	132-153 (150)	—	—	18-20	13-14	—	165-166
Cañamones	0,925-0,931	—15 a—27	—	—	95-99 J	190-195	140-166 (150)	—	—	17-19	14-16	7-8	—
Cártamo (Azafrán bastardo)	0,928-0,938	—13 a—20	25	77-78	101-120 T	186-195	126-150 (140)	91-95	1-2	11-17	7-12	53	140-151
Castañas del Brasil (*Bertholletia excelsa H. B.*)	0,917-0,919	0 a—4	—	—	50-52 J	170-194	90-106	—	—	28-30	25-27	—	—
Ciruelas	0,912-0,919	—5 a—10	25	63-64	44-45 T	189-192	91-101	96	—	11-21	7-15	—	—
Colza y nabina	0,913-0,918	—3 a—10	25	68-71	61-62 T	167-180 (177)	94-106 (100)	95-96	0,5	17-24	12-18	6	114-126
Crotontiglio	0,942-0,944	—16	40	68	—	210-215	101-109	89	12-14	16-19	14-18	8-9	—
Curcas (Piñones de India)	0,911-0,924	0 a—8	—	—	68-69 T	193-210	98-110	88-95	1	24-30	20-26	9	—
Girasol	0,923-0,936	—16 a—18	25	72-73	88 T	188-194	120-137 (133)	95	—	17-24	17-18	—	154
Guizotia (Niger)	0,923-0,928	—7 a—13	40	63	91-96 T	189-192	126-134	94	0,5	29-33	28-30	—	147-148
Haya (Hayucos)	0,920-0,922	—17	—	—	63-65 J	191-196	104-111	95	—	23-24	17	—	—
Hevea (Arbol del caucho)	0,922-0,930	—21	—	—	—	191-206	117-141	95	0-3	—	15	28	155
Jambo (*Brassica campestris L., var.*)	0,915-0,916	—12	—	—	51-53 J	172	95-96	96-97	—	19-21	11-16	—	—
Kapok (*Eriodendrum anfractuosum* D. C.)	0,923-0,933	—10	25	64-68	95 J	189-195	73-96	95	3-4	27-38	22-34	86	—
Laurel real (*Laurus indica*)	0,926	—15	—	—	—	170-190	86-119	—	—	24-26	16-19	—	—
Lentisco (*Pistacia lentiscus*)	0,925	0	—	—	—	182	92	—	—	32-35	27-30	—	—
Leño del Japón o de China (*Aleurites cordata, Müll.*)	0,933-0,944	—17 a—20	—	—	—	190-197	150-176	96-97	—	30-40	27-37	—	145 ?
Linaza	0,930-0,937	—16 a—27	25	81-87	124-138 T	187-195 (192)	164-194 (170-190)	95-96	—	17-24	13-20	8-9	190-210
Madia (*Madia sativa*, Linn.)	0,926-0,935	—10 a—20	—	—	96-101 J	192-193	117-120	—	—	23-26	20-22	—	—
Maíz	0,921-0,926	—10 a—20	25	71-72	82 T	188-198 (190)	111-128 (120)	92 95	0,3-4	18-23	14-16	11-12	140-144
Mostaza blanca	0,913-0,920	—16	40	85-86	58-59 T	170-176	92-103	96	—	15-16	12-14	—	—
Mostaza índica	0,916-0,920	—	40	60	—	172-180	102-108	95-96	0,3-1	—	—	—	—
Mostaza negra	0,915-0,920	—17	25	69	74-77 T	174-182	96-122	95 97	—	16 17	15	—	—
Nueces	0,925-0,926	—15 a—27	40	65-68	104 T	188-197 (194)	143-152 (148)	95 96	0	16-20	13-16	7-8	166-167
Nueces de bankul (Kukui, Kekuna) (*Aleurites moluccana, A. triloba Wild*)	0,920-0 926	—18 a—20	?	76	—	179-195	136-164	90	1-3	18-21	13-15	9-10	186
Olivas	0,913-0,919 (0,916-0,918)	0 a 6	25	62-63	41-47 T (44)	185-196 (192-195)	79-88 (80-83)	95 96	0,3	22-28	21-24	4-10	95-104
Perilla (*Perilla ocymoides*)	0,930	—	—	—	—	189-190	206	—	—	5	—	—	—
Piñones	0,928-0,933	—27	—	—	98-99 J	191-193	120-121	91-92	—	16-19	10-15	—	—
Pistachos (Alfóncigos)	0,918	—10 a—11	25	62	55 T	191-192	86-93	96	—	17-20	13-14	—	105-106
Rábano	0,914-0,918	—15	40	57-58	51-52 J	173-179	93-112	96	0,3	20	13-15	—	—
Rafanistro	0,917	—8	—	—	—	174	105	—	—	12-13	—	—	—
Ricino	0,960-0,973	—10 a—18	25	78	74 T	176-186 (180)	82-91 (85)	—	2-3	13	2-3	146-156	106-107
Sésamo	0,922-0,926	—5	25	66-70	71 T	187-193 (190-192)	102-116 (108)	95-96	1	25-35 (27-30)	23-32 (23-25)	11-12	129 140
Soja	0,924-0,929	—10 a—15	25	73-74	83 T	182-193 (185)	115-137 (133-135)	94-96	0,1	20-29 (24-25)	16 25 (20-21)	—	143-144
Stillingia	0,939-0,943	bajo 0	25	86	136-138	20 4210	145 161	94-96	1	14-15	12-13	28-29	178
Tomates	0,920-0,924	—20	25	71-72	—	183-191	106-118	95-96	2	26-29	—	—	130-142
Trigo (gérmenes)	0,924-0,929	—15	—	—	—	182-190	115-123	—	—	39-40	29-30	—	—
Uva (Pepitas de uva)	0,935-0,956	—13 a—17	25	68-71	64-74 T	178-190	94-143	92-98	0,5	23-26	18-20	31-44	151-152

(1) **Los números entre paréntesis indican los límites o los promedios más comunes.**

5 partes de alcohol de 90° a 15° y en 2 partes a 25°; solubilísimo en alcohol absoluto, éter, ácido acético glacial; número de yodo 80-85; número de saponificación 180-182; debe corresponder a la reacción descrita con sulfuro de carbono y ácido sulfúrico; recién preparado y disuelto en alcohol no debe tener reacción ácida. [Según la Farmacopea oficial española, agitada una mezcla de 10 gr de aceite con 100 cm^3 de éter de petróleo y recogido éste después del reposo, no debe dejar residuo oleaginoso después de evaporado en baño de maría.]

El *Aceite de ricino para usos industriales* (jabonería) puede tener: humedad e impurezas toleradas hasta 1 por 100; D = 0,960-0,974; número de yodo 82-86; punto de solidificación = de — 10° a — 18°; punto de solidificación de los ácidos grasos = 3°; número de acetilo de los ácidos grasos = 153,4-156; grado térmico (Tortelli) = 67°,8 (Deliberaz. Un. sap. it., 1911).

ACEITE DE SÉSAMO

De las semillas del Sesamum indicum y S. orientale. Es amarillo más o menos subido: tiene ligero olor especial, sabor agradable. Es algo soluble en alcohol (16-19 gr en 1000 cm^3 de alcohol absoluto, a la temperatura de 15°). Los demás caracteres se hallan expuestos en la tabla XLIV.

Con los reactivos de Heydenreich, de Hauchecorne, de Brullé, de Bellier, da las ordinarias coloraciones de los aceites de semillas. Característica del aceite de sésamo es la siguiente reacción cromática, la cual sirve para descubrir el aceite de sésamo en el de oliva, así como en los demás aceites y grasas.

1. Reacción de Villavecchia y Fabris (1).—En un tubo de ensayo se vierten dos o tres gotas de solución alcohólica de furfurol (2 gr de furfurol en 100 cm^3 de alcohol de 95°) (2), luego 5-10 cm^3 de aceite y 10 cm^3 de ácido clorhídrico puro concentrado (D = 1,19); se agita bien el conjunto por algunos instantes y se deja en reposo: en breve se separa, en la parte inferior del tubo, el ácido teñido de rojo, que con el tiempo va aumentando en intensidad, mientras la capa superior aceitosa se presenta como una emulsión amarillenta mezclada con rojo. La coloración es marcadamente perceptible aun con mezclas que sólo contengan 0,5 por 100 de aceite de sésamo.

---

(1) Esta reacción (*Zeitschr. angew. Chem.*, 1892, pág. 509 y 1893, pág. 505) es debida a la acción del furfurol, en presencia de ácido clorhídrico concentrado sobre el éter metilénico de la oxihidroquinona contenida en el aceite de sésamo, según las investigaciones de Malagnini y Armani (*Rend. Soc. chim. di Roma*, 1907, V, pág. 133). Esta reacción substituye racionalmente la *Reacción de Baudouin*, consistente en agitar el aceite con ácido clorhídrico concentrado y azúcar. También en el reactivo de Baudouin el principio activo es el furfurol, que se forma por la acción del ácido sobre la sacarosa, pero como esta formación es lenta y limitada, la reacción según Baudouin resulta menos pronta y segura.

(2) El furfurol debe ser puro y recién destilado, de modo que tenga poquísimo color.

Ningún otro aceite da una reacción semejante; solamente algunos aceites de oliva (especialmente de Túnez y de Argelia, y algunos de Bari, Brindisi y Lecce) pueden dar con el mencionado reactivo una coloración rosa o rojiza, pero siempre mucho menos intensa y de un tono de color del *todo diferente* de la producida por el aceite de sésamo. En casos dudosos se puede, por lo demás, ensayar la reacción sobre los ácidos grasos líquidos separados por el método de Tortelli-Fortini (V. Métodos generales, número 18,1).

2. Reconocimiento de las sofisticaciones.—El aceite de sésamo puede estar impurificado por aceites secantes, aceite de colza, aceite de cacahuete; los primeros elevan el número de yodo y el grado térmico, los otros se descubren mediante las reacciones usuales de los ácidos aráquico y lignocerínico y con el ensayo Tortelli-Fortini (V. Aceite de cacahuete y Aceite de colza).

* * *

El *aceite de sésamo comestible* debe ser límpido, de sabor y olor normales, no demasiado ácido (el aceite reciente puede contener de 0,5 a 5 por 100 de ácidos libres, calculados como ácido oleico; los aceites viejos pueden contener hasta 35 por 100). En el *aceite industrial* (para jabones) se puede tolerar: humedad e impurezas hasta 1 por 100; D = 0,920-0,924, número de yodo 100-114; grado térmico (Tortelli) = 71°,3; punto de solidificación de los ácidos grasos = 18°-23°,4 (Deliberaz. Un. sap. it., 1911).

Grasas vegetales

Son las substancias grasas de origen vegetal que se presentan sólidas a la temperatura ordinaria. Entre ellas se comprenden también algunas de las llamadas *Ceras vegetales*, como la cera del Japón y la cera de mirica, las cuales, no obstante, no son verdaderas ceras, sino grasas concretas, por estar constituídas por éteres de la glicerina y no por éteres de los alcoholes superiores (1). Verdaderas ceras de origen vegetal son solamente la carnauba y otras pocas (véase Ceras).

Las grasas vegetales más importantes son las de cacao, coco, palma y palmisto, el sebo vegetal, y otras pocas que se hallarán descritas en especial; sus caracteres están recopilados en la tabla XLV, junto con los caracteres de otras grasas vegetales de limitado interés.

MANTECA DE CACAO

De las semillas del Theobroma cacao. Es sólida, algo frágil, blanco-amarillenta, de olor y sabor que recuerdan el del cacao tos-

(1) Estas ceras vegetales se distinguen de las verdaderas ceras en que en la potasa alcohólica se saponifican completamente, dando un jabón totalmente soluble en el agua.

tado. Es soluble en 5 partes de alcohol absoluto hirviente; casi insoluble en alcohol de 90°; soluble en tres partes de éter. Se enrancia difícilmente: solamente si es muy vieja o está mal conservada contiene más de 1 por 100 de ácidos libres (calculados como ácido oleico); si está rancia es blanca. La grasa que se obtiene de las cáscaras de las semillas de cacao es en cambio notablemente ácida aun recién obtenida.

Sus caracteres están expuestos en la tabla XLV.

Reconocimiento de las sofisticaciones.—Puede hallarse sofisticada con manteca de coco, sebo, estearina, parafina, cera; más raramente con otras grasas vegetales (cera del Japón, grasa de dica), con aceites de almendras, de avellanas o de otras semillas. Las diversas sofisticaciones se descubren por la determinación de los caracteres ordinarios, teniendo presente lo que sigue:

El aceite de coco eleva el número de saponificación y el número de los ácidos volátiles; rebaja el número de yodo y el grado refractométrico. La estearina eleva el número de acidez, rebaja el de yodo y además se puede descubrir por su fácil solubilidad en el alcohol La parafina y la cera rebajan el número de saponificación y el número de yodo y se pueden reconocer en la porción insaponificable. Los aceites vegetales en general rebajan el peso específico y el punto de fusión y elevan el número de yodo y el grado refractométrico. La cera del Japón aumenta la densidad, el número de acidez y el número de saponificación, y rebaja el número de yodo. La grasa de dica eleva el número de saponificación y el grado refractométrico, y rebaja el número de yodo (tabla XLV). El sebo se reconoce difícilmente por el solo auxilio de los caracteres físicos y químicos: su presencia se puede revelar por el reconocimiento de la colesterina (V. Grasa de cerdo).

Para descubrir las grasas extrañas en general se puede también recurrir a las determinaciones de la temperatura crítica de solubilidad en el alcohol absoluto y en el ácido acético glacial y del punto de fusión de los glicéridos insolubles en una mezcla de alcohol y éter, según Grimm (1).

* * *

La manteca de cacao se puede admitir como genuina cuando sus caracteres físicos y químicos se mantienen en los límites señalados en la tabla XLV y no contiene impureza alguna de las mencionadas.

Hay que advertir que en el comercio se hallan también *Sucedáneos de la manteca de cacao*, como por ejemplo, la *Manteca de chocolate*, constituída por aceite de coco; y otra constituída por aceite de coco y cera del Japón. La llamada *Manteca de cacao Samana* es una grasa que funde a unos 12° y a la larga abandona una porción líquida; tiene D a 17°5 = 0,906, grado refractométrico a 40° = 50°5, número de yodo = 53°-59°.

(1) *Chem. Rev. Fett. Ind.*, 1914, págs. 47 y 74.

ACEITE DE COCO

Del albumen o pulpa de la nuez de coco, fruto del Cocos nucifera. Tiene la consistencia de la manteca, color blanco o levemente amarillento, olor especial. En la manteca de coco bien refinada, para uso comestible, este olor falta por completo, pero si se hace hervir con un poco de alcohol y alguna gota de ácido sulfúrico concentrado, el olor característico se manifiesta más marcadamente.

Es algo soluble en alcohol (en 2 volúmenes de alcohol absoluto, a 30° y en 2 volúmenes de alcohol de 90°, a 60°). Sus caracteres físicos y químicos están señalados en la tabla XLV.

Con los reactivos de Heydenreich, de Hauchecorne, de Brullé, no se colora sensiblemente, ni da reacción alguna con el nitrato de plata, ni con el furfurol y ácido clorhídrico. Característicos del aceite de coco son el número de saponificación muy elevado, el número de yodo bajo y el número de ácidos volátiles superior al de los aceites y grasas vegetales en general.

El análisis del aceite de coco comprende la determinación de los caracteres comunes, que sirven para identificarlo y reconocer su pureza, y además la de la humedad, la de las impurezas extrañas (V. Métodos generales) y la del título (V. Sebo).

***

El *aceite de coco puro para uso comestible* es perfectamente blanco (a veces teñido artificialmente de amarillo para imitar la manteca), inodoro, de sabor fresco agradable, neutro o casi neutro (acidez no superior a 1 por 100 en ácido oleico).

El *aceite de coco para uso industrial* (jabonerías) es blanco o ligeramente amarillento, y tiene olor y sabor más o menos marcado. La clase más fina y blanca se conoce con el nombre de *Cochin neve*, y las otras se denominan *Coco primera blanco, Ceylán, Copra.*

En estos aceites industriales se tolera: acidez (en ácido oleico) hasta 4 por 100 para el Cochin y hasta 10 por 100 para las otras clases; humedad e impurezas extrañas hasta 1 por 100; punto de fusión = 20°-28° y de solidificación = 22°-14°; punto de solidificación de los ácidos grasos (título) = 16°-23°; número de los ácidos volátiles = 5,6-8,5; número de saponificación = 248-260; número de yodo = 7,68-9,5 (Deliberaz. sap. it., 1911).

ACEITE DE PALMA

De la pulpa de los frutos de las Palmas de aceite (Elaeis guineensis y E. melanococca). Tiene la consistencia de la manteca, color amarillo o anaranjado más o menos intenso, pero que por exposición a la luz palidece notablemente; olor grato que recuerda el de la esencia de iris.

TABLA XLV. **Caracteres de las grasas vegetales** (1)

GRASA DE	Peso específico t.	Peso específico	Punto de fusión (grados C)	Punto de solidificación (grados C)	Refracción al Butirorrefractóm. Zeiss t.	Refracción al Butirorrefractóm. Zeiss	Número de saponificación	Número de yodo	Número de los ácidos fijos	Número de los ácidos volátiles	Ácidos grasos: Punto de fusión (grados C)	Ácidos grasos: Punto de solidificación (grados C)	Ácidos grasos: Núm. de acetilo	Ácidos grasos: Núm. de yodo de los ácidos líquidos
Cacao (Manteca de cacao)	15	0,940-0,976 (0,950)	26-36 (30-35)	20-27	40	46-48	192-204 (195)	28-42 (35-40)	94-95	1-4	48-53	45-51	3	—
	100	0,857-0,858												
Carapa de África (Touloucouna, Tulucuna) (*Carapa guineensis Sweet*)	15	0,912-0,923	23-31	18-26	—	—	195-196	65-72	93-94	4-5	36	32-33	—	—
Carapa de Guayana (Andiroba) (*Carapa guianensis Aubl.*) (2)	—	—	líquida	—	—	—	—	—	—	—	—	36	—	—
Carapa grandiflora	40	0,917-0,921	15-20	8-10	—	—	198-202	72-84	—	3-4	—	35-39	—	—
Cera del Japón (*Rhus succedanea L., R. Vernicifera D. C., etc.*)	15	0,970-1,000	48-55	45-53	40	47	206-238 (220)	4-13 (9)	90-91	—	56-57	53-56	27-31	—
	100	0,873-0,875												
Coco (Aceite de coco)	15	0,925	20-28	14-26	40	33-36	246-268 (260)	8-10	83-92	7-9	21-27	16-20	—	54
	100	0,863-0,874												
Dica (Dika, Adika, A. de oba o mango) (*Irvingia Barteri Hook*)	15	0,910	30-42	27-35	—	—	244-245	5	—	0,4	—	3,5	—	—
	100	0,820												
Fulwara (*Bassia butyracea Roxb*)	15	0,955	30-49	27-45	40	57-60	175-191	42-51	94-96	0,4-3	58-59	56-57	—	—
	100	0,897												
Illipé (Mahwa) (*Bassia latifolia Roxb*)	15	0,917	25-40	20-36	40	51-55	187-200 (190)	50-68 (60)	94-95	1	39-45	38-40	—	—
	100	0,894-0,898												
Laurel, de los frutos (*Laurus nobilis L.*)	15	0,933-0,953	32-36	24-25	40	72	197-199	68-96	83	3-5	23-24	14-19	—	98
Mafura (*Trichilia emetica, T. subcord. Vahl*)	100	0,857	35-45	25-37	—	—	198-221	40-47	93	1-4	51-55	44-52	—	—
Marotty (3) (Maratty, Cardamomo, Chaulmoogra, Krebao, Lukrabo) (*Taraktogenos Kurtii King* y *Hidnocarpus anthelmintica Pier.*)	25	0,951-0,958	22-26	14-19	—	—	205-232	86-103	95-96	—	44-45	41-42	—	—
Mirica (Cera de mirica)	15	0,995-1,000	40-48	39-45	40	55	205-217	10-11	—	—	47-48	46	—	—
	100	0,875-0,878												
Mowra (Mahwa) (4) (*Bassia Longifolia Roxb*)	15	0,917	25-42	20-36	40	52	190-200	60-68	94-95	1-2	39-45	38-41	—	—
	100	0,897-0,898												
Njave (Djave) (*Bassia Djave D. Lan*)	40	0,898	44-47	38-40	40	52	182-190	56-59	94-96	1-3	46-51	43-47	13	—
Nueces moscadas (Manteca de nuec. mosc.) (*Myristica fragrans Houtt*)	15	0,945-0,996	25-51 (25-30)	24-44	40	48-85	154-191	31-81	—	1-4	40-49	39-45	—	93-94
	100	0,884-0,898												
Palma (Aceite de palma)	15	0,945-0,947	30-43	26-40	40	47	195-207	34-58	95-98	1	44-50	40-49	18	95
	100	0,858 0,860												
Palmisto (Aceite de palmisto)	15	0,952-0,955	23-30	20-27	40	36-37	241-260	10 20	87-92	4-7	20-28	20-25	2-9	—
	100	0,867-0,873												
Shea (M. de shea, de Galam, de Karité) (*Bassia Parkii D. C.*)	15	0,953-0,955	23-31	17-27	—	—	177-187	49-67	94-95	1-2	39-56	38-54	—	—
	100	0,859-0,896												
Shorea (Sebo de Borneo, de Enkabang) (*Shorea* y *Dipterocarpus spec.*)	100	0,854-0,856	34-43	22-27	40	45 46	191-196	29-30	95-96	—	54-55	48-54	—	—
Stillingia (Sebo vegetal de primera, Pi-ieou, Pi-yu)	—	—	47-52	45-50	50	38	205-231	16-19	—	—	55-57	53-54	—	—
Ídem (Sebo vegetal de segunda, Mou-ieou)	15	0,918-0,922	36-47	27-34	40	44-45	196-207	28-100 (30-45)	95-96	1	53-57	52-55	—	—
	100	0,860												
Ukuhuba (Becuhiba)	20	0,912	39-43	32-33	—	—	219-220	9 10	93-94	—	42-46	—	—	—
Vateria (Sebo de Malabar o Piney)	15	0,915	36-42	30 40	40	42-47	188-192	30-45	95	0,3	56 57	54-55	—	—
	100	0,890												
Virola (Sebo de virola)	50	0,896-0,900	41-47	38-45	—	—	221-244	12-14	—	—	38-43	36-39	—	—

(1) Los números entre paréntesis indican los límites o los promedios más comunes.
(2) Tiene poder rotatorio dextrógiro.
(3) » » » » : $[\alpha]_D = 52\text{-}57$.
(4) » » » » : $[\alpha]_D = 1$ aprox.

Con cloroformo y ácido sulfúrico da una reacción semejante a la de la colesterina (Métodos generales, n. 19).

Su valor depende esencialmente del contenido en humedad e impurezas extrañas y del punto de solidificación de los ácidos grasos (título). El análisis del aceite de palma comprenderá pues principalmente las correspondientes determinaciones (V. Métodos generales n. 1, y el artículo Sebo); además se debe determinar el número de acidez, el de saponificación y a veces el contenido en glicerina (V. Métodos generales).

* * *

El título del aceite de palma varía generalmente entre 40° y 50°. Su contenido en agua y substancias extrañas puede variar de 0,5 a 17 por 100: pero en las mejores clases ordinariamente no excede de 2 por 100. El aceite de palma del comercio está siempre notablemente ácido: el aceite recién preparado contiene alrededor de 10 por 100 de ácidos libres (calculados como ácido palmítico); en la mayor parte de aceites comerciales se halla de 20 a 50 por 100; en algunos aceites viejos y de tipo especial se halla hasta casi 90 por 100 de ácidos libres. El contenido en glicerina disminuye, por lo general, al crecer la acidez libre.

La mejor clase del comercio es la *Lagos* con humedad e impurezas hasta 2 por 100 como máximum; título mínimo 43°; acidez, de ordinario no superior al 20 por 100; número de saponificación 196-207. La clase *Benin*, de color pardo, tiene título de 40°-49° y acidez generalmente hasta 50 por 100 (Deliberaz. Un. sap. it., 1911).

ACEITE DE PALMISTO

De las semillas de las Palmas de aceite (Elaeis guineensis, E. melanococca). Tiene la consistencia de la manteca, color blanco o amarillento, olor especial semejante al del aceite de coco; se enrancia fácilmente. Por todas estas propiedades se asemeja mucho al aceite de coco (V. tabla XLV), del cual difícilmente se puede distinguir. El análisis de este aceite se hace como el del Aceite de coco.

* * *

En el aceite de palmisto para uso industrial es tolerable hasta 1 por 100 de humedad e impurezas extrañas; hasta 10 por 100 de ácidos libres; número de saponificación = 241-250; número de ácidos volátiles = 4,8-5,6; título = 20°,5-25°,5 (Deliberaz. Un. sap. it., 1911).

OTRAS GRASAS VEGETALES

Entre las numerosas grasas vegetales se pueden citar como más comúnmente conocidas y usadas las siguientes:

Sebo vegetal o de la China (*Grasa de stillingia*), de las semillas

de la Stillingia sebifera.—Según el modo de extracción puede tener caracteres y propiedades algo variables, pero en general, el más común es sólido, duro, exteriormente blanco y más o menos manchado de barro o residuos vegetales, interiormente amarillento, inodoro o casi inodoro.

Manteca, Grasa o Aceite de illipé (*Grasa de Mahwa*), de las semillas de Bassia latifolia.—Tiene consistencia sebácea, color amarillento o verdoso, olor aromático débil; se enrancia fácilmente.

Manteca, Grasa y Aceite de Mowrah, de las semillas de Bassia longifolia.—Tiene consistencia sebácea, color amarillento, sabor algo amargo, olor que recuerda las semillas de cacao; se enrancia fácilmente y se decolora.

El análisis de las mencionadas grasas, como de toda otra grasa vegetal, comprende las determinaciones de la humedad y de las impurezas extrañas, del título, del número de acidez y de saponificación, y a veces de otros caracteres que pueden servir para establecer el origen (tabla XLV).

Grasas animales

Las grasas animales más importantes son: la manteca, de la que se tratará en el Cap. Leche y sus derivados (Vol. II, cap. II), el sebo, la grasa de cerdo, la grasa de hueso y los aceites de pies, de los cuales se va a tratar en particular; existen además muchísimas otras grasas que se extraen de diversos animales, pero son pocas las que tienen alguna importancia. De éstas y de las antes mencionadas se señalan los caracteres en la tabla XLVII.

La llamada *Grasa de lana*, que por su composición se debe considerar como una cera, se estudiará en el artículo Ceras.

SEBO

Grasa obtenida de los animales bovinos (sebo de buey) y ovinos (sebo de carnero, de cabra). Es consistente, amarillento, con olor especial característico; a la luz y al aire se enrancia fácilmente y se decolora. 1 parte se disuelve en 40 de alcohol de 94°. Sus caracteres físicos y químicos están expuestos en la tabla XLVII.

El análisis del sebo comprende, en primer lugar, la determinación del título (punto de solidificación de los ácidos grasos), del cual depende el valor comercial del mismo sebo (V. n. 1); además hay que proceder a las determinaciones del agua y de las impurezas extrañas, de los números de acidez y de saponificación, y a veces

BIBLIOTECA PUBLICA PROVINCIAL PITAGAS

de la glicerina (V. Métodos generales). Las posibles sofisticaciones con grasa de hueso o de lana, con aceites de palma o de coco, etc., se pueden reconocer del modo indicado en el n. 2.

1. **Título.**—La muestra de sebo para la determinación del título debe tomarse con cuidado, separando, con la sonda, sendas muestras de sebo de los panes o barriles (en diversos puntos) que formen la partida en examen, fundiendo juntas, a no más de 60°, las porciones tomadas, y dejando solidificar el conjunto agitando continuamente hasta que la grasa haya tomado la temperatura del ambiente.

50 gr de la muestra así preparada se saponifican con 40 cm³ de solución de potasa cáustica de D = 1,4 y 40 cm³ de alcohol de 96°; el jabón se disuelve en 1 litro de agua y se hierve en una cápsula para eliminar el alcohol; sepáranse los ácidos grasos por adición de un ligero exceso de ácido sulfúrico diluído, continuando haciendo hervir hasta que los ácidos grasos se hayan separado en una capa perfectamente límpida, sin grumos en suspensión. Entonces se sifona el líquido acuoso, se lavan varias veces los ácidos grasos con agua caliente hasta que esta deje de reaccionar ácida con el anaranjado de metilo; enfríase para que los ácidos grasos se solidifiquen; tómase el disco de ácidos sólidos, se funde al baño maría, se filtra con filtro seco en estufa de agua hirviente y se vuelve a poner el filtrado en un desecador, donde conviene dejarlo una noche.

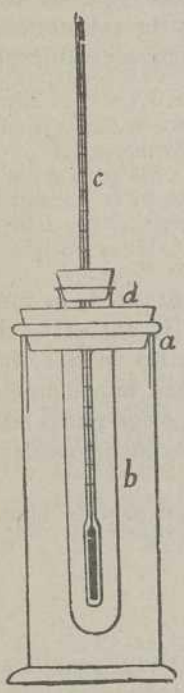


Fig. 58.

Sobre los ácidos grasos así obtenidos se determina el punto de fusión del modo siguiente:

Un tubo de ensayo *b* (fig. 58) de unos 15 cm de longitud y 2 cm de diámetro interior, se llena hasta los ²/₃ aproximadamente con los ácidos grasos (unos 30 gr); se calienta al baño maría hasta que la mayor parte de la substancia esté fundida, sepárase del baño y se revuelve con una varilla de vidrio, para que toda la masa pase al estado líquido (calentando aún, pero por breves instantes, si es necesario). Se pasa el tubo por el orificio de un tapón *d* que se adapta a la boca de una probeta de vidrio *a* de suficiente anchura. En la substancia fundida se hunde un termómetro *c*, dividido en ¹/₅ de grado, de modo que el depósito venga a hallarse perfectamente en el centro de la masa líquida. Déjase en reposo.

Cuando aparecen los primeros cristales en el fondo del tubo, se lee la temperatura marcada por el termómetro, y se observa la mar-

cha de la cristalización, la cual en breve se manifiesta también en la superficie de los ácidos líquidos y en las paredes del tubo, y en la masa del líquido. En este punto, es decir, cuando se ven formarse numerosos cristales en toda la masa del líquido, se agita ligeramente con el termómetro, hasta que la masa se vuelve pastosa y opalina, hasta ocultar el depósito del termómetro (en general se necesitan 12-15 segundos de agitación para conseguir este resultado); luego se deja en reposo.

Antes y durante la agitación se observa atentamente la columna del termómetro: ésta desciende lenta y regularmente, pero al llegar a cierto punto el descenso se hace más lento, luego se detiene y hacia el fin de la operación vuelve a subir para detenerse pronto, en la subida, en un máximo en el cual se mantiene por unos 2 minutos. El grado en que se detiene y queda estacionaria la columna del termómetro representa el punto de solidificación (*título*) de los ácidos grasos examinados (1).

Compruébase el resultado volviendo a fundir al cabo de algún tiempo (preferentemente 12 horas) los ácidos grasos a una temperatura superior en unos 5° al punto de solidificación hallado, y dejando volver a solidificar en las mismas condiciones antes expuestas.

Conociendo el título de un sebo, se puede deducir su rendimiento en ácidos grasos líquidos (oleico) y sólidos (esteárico y palmítico), por medio de la *Tabla de Dalican* (Tabla XLVI), que ha sido preparada empíricamente mezclando una estearina tipo del comercio con punto de solidificación a 54°,4 con ácido oleico privado de ácidos sólidos por prolongada sedimentación y filtración. La tabla da los tantos por ciento de ácido esteárico y oleico contenidos en el sebo, restados ya el 4 por 100 por la glicerina y el 1 por 100 por humedad e impurezas.

---

(1) En lugar de la disposición descrita, emplea SHUKOFF un recipiente de vidrio de dobles paredes entre las cuales se ha practicado el vacío, en el que se vierten 30-40 gr de los ácidos grasos fundidos; cierra luego con tapón atravesado por un termómetro, y cuando aparecen los primeros cristales agita enérgicamente el aparato, de arriba abajo, hasta que el contenido se ha vuelto opaco; deja en reposo y lee la máxima temperatura a que se detiene la columna termométrica.

TABLA XLVI.

Tabla de Dalican

Punto de solidificación	Ácido esteárico %	Ácido oleico %	Punto de solidificación	Ácido esteárico %	Ácido oleico %
35	25,20	69,80	44, 5	49,40	45,60
35, 5	26,40	68,60	45	51,30	43,70
36	27,30	67,70	45, 5	52,25	42,75
36, 5	28,75	66,25	46	53,20	41,80
37	29,80	65,20	46, 5	55,10	39,90
37, 5	30,60	64,40	47	57,95	37,05
38	31,25	63,75	47, 5	58,90	36,10
38, 5	32,15	62,85	48	61,75	33,25
39	33,45	61,55	48, 5	66,50	28,50
39, 5	34,20	60,80	49	71,25	23,75
40	35,15	59,85	49, 5	72,20	22,80
40, 5	36,10	58,90	50	75,05	19,95
41	38,00	57,00	50, 5	77,10	17,90
41, 5	38,95	56,05	51	79,50	15,50
42	39,90	55,10	51, 5	81,90	13,10
42, 5	42,75	52,25	52	84,00	11,00
43	43,70	51,30	52, 5	88,30	6,70
43, 5	44,65	50,35	53	92,10	2,90
44	47,50	47,50			

El tanto por ciento de ácido esteárico u oleico contenido en una mezcla de ácidos grasos se obtiene por la fórmula:

$$\frac{a \times 100}{95}$$

siendo *a* la cantidad de ácidos esteárico u oleico leída en la tabla anterior.

2. Reconocimiento de las sofisticaciones. — *a)* GRASAS DE HUESO Y DE LANA. Adviértese su presencia por el olor. Además, rebajan el núm. de saponificación (especialmente la segunda) y extrayendo las substancias insaponificables, se halla en éstas notable cantidad de colesterina (V. Métodos generales, n. 19).

b) ACEITES DE PALMA Y DE COCO. También éstos se descubren por el olor, y además elevan el número de saponificación; el aceite de coco rebaja el número de yodo.

c) OTROS ACEITES VEGETALES. Reconócense por la elevación del núm. de yodo, por las reacciones cromáticas, por la presencia de la fitosterina (V. Grasa de cerdo).

d) ESTEARINA DE ALGODÓN. Reconócese por la reacción de Halphen (V. Aceite de algodón).

e) SUBSTANCIAS MINERALES (yeso, talco y otras). Reconócense en la parte insoluble en el éter.

***

Los sebos puros de buena calidad dan prácticamente 95 por 100 aproximadamente de ácidos grasos con un título de unos 44°. La evaluación comercial se hace a base de 43°,5. El número de saponificación es de 195-200. Dan por término medio 95 por 100 aproximadamente de glicerina.

Según las *Deliber. Un. sap. it.*, 1911, el título de un sebo de buey no ha de ser inferior a 43°,5, el del sebo de carnero puede variar entre 41° y 49,8. En el sebo de saladero se puede tolerar hasta 3 por 100 de acidez; en las otras clases hasta 10 por 100 si se trata de sebos al agua y hasta 20 por 100 si de sebos al ácido. Humedad e impurezas toleradas, hasta 1 por 100.

OLEOMARGARINA

Es la substancia semifluída que se obtiene exprimiendo el sebo a una temperatura de unos 25° y hasta superior, y tiene el aspecto de una grasa de consistencia blanda, amarillenta, que se decolora fácilmente a la luz, con ligero olor a sebo, sabor agradable poco marcado.

Con los reactivos comunes de los aceites no da reacciones cromáticas sensibles. Sus caracteres físicos y químicos figuran en el cuadro siguiente.

La oleomargarina sirve como materia prima para la preparación de la manteca artificial (V. Manteca artificial en el Cap. II del Tomo II).

***

La oleomargarina ordinaria presenta los siguientes caracteres físicos y químicos:

Peso específico a 15°	0,924-0,930
» » a 98-100°	0,859-0,863
Punto de fusión	32°-35° (a veces hasta 40°)
» » de los ácidos grasos	40°-43°
» solidificación de los ácidos grasos	39°-42°
Grado refractométrico al butirorrefractómetro de Zeiss, a 35°	50-52
» » » a 40°	47-49
Número de acidez, si es fresca y bien conservada	0
» saponificación	192-200 (195-198)
» yodo	42-55 (43-48)
» de los ácidos fijos	95-96
» de los ácidos volátiles	0,4-1,0

Al microscopio, con luz polarizada, se comporta como la manteca fundida (V. n. 3 del art. Manteca en el Cap. II del Tomo II).

GRASA DE CERDO

La grasa de cerdo corrientemente designada con este nombre (o con el de Manteca de cerdo) es la del interior del cuerpo del ani-

mal; la grasa adherida a la cara interna de la piel constituye el *Lardo* o *Gordo del tocino*.

Según la procedencia, se tiene la grasa de cerdo indígena y la americana; esta última se divide en varias clases según el modo de preparación.

En general la grasa de cerdo es de consistencia pastosa, color blanco, olor especial sabor dulzaino; se enrancia fácilmente amarilleando. Es poco soluble en el alcohol. Sus caracteres se exponen en la tabla XLVII. Con los reactivos comunes de los aceites no da reacciones cromáticas.

Reconocimiento de las sofisticaciones.—La grasa de cerdo se sofistifica, y hasta substituye, con mezclas de sebo, sebo prensado (y también aceites endurecidos o hidrogenados), estearina de algodón u otras grasas vegetales, y aceite de algodón o de sésamo, de cacahuete, de maíz, de girasol, de coco, de lardo; o bien con la misma grasa prensada y aceites vegetales. En las mezclas artificiales, que constituyen los *Succedáneos de la grasa de cerdo*, hallase apenas una ligera cantidad de la verdadera grasa, reconocible principalmente por el olor característico. Hállanse también mantecas de cerdo que contienen notables cantidades de agua, incorporadas hasta con auxilio de pequeñas porciones de álcalis.

Las diversas sofisticaciones se reconocen de la manera siguiente:

1. AGUA, ÁLCALIS Y OTRAS SUBSTANCIAS MINERALES. El agua se determina secando la grasa a 100°, hasta peso constante. Los álcalis y otras substancias minerales que pudiesen existir se reconocen incinerando las grasas y examinando las cenizas; los álcalis también tratando la grasa con agua caliente y ensayando este líquido con el papel de tornasol, o haciendo pasar por ½ hora una corriente de vapor en una mezcla de 60 gr de grasa y 60 gr de agua, dejando enfriar y filtrando: en presencia de álcalis o tierras alcalinas se obtiene un filtrado lechoso.

2. SEBO, SEBO PRENSADO U OTRAS GRASAS ANIMALES Y ACEITES ENDURECIDOS (*hidrogenados*). La rebusca de estas substancias se puede hacer por el *Método de la diferencia de los puntos de fusión, de Bömer* (1), fundado en la diferencia de punto de fusión de los glicéridos sólidos recristalizados en el éter y de los ácidos grasos obtenidos de ellos, y llevado a cabo como sigue:

a) *Preparación de los glicéridos*: 50 gr de la grasa fundida y filtrada en un vaso de unos 150 cm^3, se disuelven en 50 cm^3 de éter; cúbrese el vaso con un vidrio de reloj, se enfría a 15° y agitando con frecuencia se deja cristalizar. Al cabo de una hora se filtra en un

(1) *Zeitschr. Unt. Nahr. Genussmittel*, 1913, XXVI, pág. 559.—Véanse también las memorias, sobre el mismo método, de BÖMER, de ALPERS, de FISCHER y WEWRRINKE, de SPRINKMEYER y DIEDRICHS (*Id.* 1914, XXVII, pág. 142, 153, 361, 571).

embudo provisto de disco agujereado sobre el cual se ha extendido una capa de pasta de papel de filtro, y se aspira con la trompa todo el líquido, exprimiendo hacia el fin con un vidrio la masa cristalina que queda en el embudo, para librarla de las aguas madres. Redisuélvese esta masa en otros 50 cm^3 de éter, y al cabo de una hora se vuelve a filtrar como precedentemente.

Determínase el punto de fusión de los glicéridos así cristalizados: y resulta ser ordinariamente de 63°-64° para la manteca de cerdo pura, y más bajo para la que está mezclada con sebo.

Si el punto de fusión es inferior a 61°, hay que recristalizar los glicéridos en éter, del modo expuesto, hasta obtener una porción fusible al menos a 61°. Para el ensayo definitivo (*c*) es preciso que los glicéridos fundan entre 61° y 65°.

Cuando se trata de grasas blandas, ricas en glicéridos líquidos, para obtener una buena cristalización de los glicéridos sólidos hay que enfriar la solución etérea a 5°-10°, o bien emplear una mezcla de 3-4 p. de éter y 1 de alcohol, o también acetona anhidra.

b) *Preparación de los ácidos grasos*: 0,1-0,2 gr de los glicéridos fusibles a 61°-65° se pulverizan finamente y se ponen en un vaso con 10 cm^3 de solución alcohólica incolora de hidrato potásico aproximadamente seminormal; hiérvese con cuidado por 5-10 minutos para que se verifique la saponificación; disuélvese el jabón en 100 cm^3 de agua, pásase la solución a un embudo de llave, descompónese con 2-3 cm^3 de ácido clorhídrico al 25 por 100, y se extrae con 25 cm^3 de eter. Evapórase el líquido etéreo filtrado; el residuo se deseca en estufa a unos 100° por ½ hora a 1 hora y después de dejar enfriar se pulveriza finamente.

c) *Determinación de los puntos de fusión*: Se determina ahora, *en condiciones idénticas*, el punto de fusión de los glicéridos y de los ácidos grasos preparados según *a* y *b*. Para esto se usan dos tubitos en U delgadísimos, perfectamente iguales. En una de las ramas de cada tubo se introduce la substancia finamente pulverizada, auxiliándose de un hilo de platino, de modo que formen una capa de unos 2-3 mm de altura; aplícanse los dos tubos a un termómetro de modo que las ramas que contienen las substancias se hallen adyacentes al depósito y se calienta en baño de agua; al llegar a 50° se procura que la temperatura no venga a crecer más que en 1°,5 a 2° por minuto. Como punto de fusión se toma la temperatura a que la capa de substancia se vuelve líquida, transparente, límpida.

Hay que repetir la determinación con nuevas cantidades de substancia, y tomar el promedio de dos observaciones concordantes.

Con las grasas de cerdo puras se halla que la diferencia (*d*) entre el punto de fusión de los glicéridos (Fg) y el de los ácidos gra-

sos (Fa), para Fg comprendido entre 61° y 65°, nunca es inferior a los límites aquí señalados:

Fg	d	Fg	d	Fg	d
61°,0	5,00	62°,5	4,25	64°,0	3,50
61°,5	4,75	63°,0	4,00	64°,5	3,25
62°,0	4,50	63°,5	3,75	65°,0	3,00

Como se ve, por cada 0°,1 la diferencia *d* disminuye en 0,05.

De otro lado, la suma Fg + 2 *d* nunca es inferior a 71 con las grasas de cerdo puras.

Las grasas de cerdo que contienen sebo, cualquiera que sea su origen, sebo prensado, aceites endurecidos, dan una diferencia *d* inferior a los límites señalados y una suma Fg + 2*d* inferior a 71.

EJEMPLO: Habiendo resultado que para una grasa de cerdo Fg = 63°,5 y Fa = 58°, se tendrá d = 5,5 y Fg + 2 d = 74,5. Se tratará de grasa de cerdo pura.

Habiendo resultado para otra grasa Fg = 63 y Fa = 60°,5, se tendrá d = 2,5 y Fg + 2 d = 68. La grasa contendrá sebo (o sebo prensado o aceites endurecidos).

3. ACEITES Y GRASAS VEGETALES - ESTEARINA DE ALGODÓN. Descúbrense estas sofisticaciones por los siguientes métodos:

a) *Reacciones cromáticas.* Hay que ensayar: la reacción de Bellier (V. Métodos generales, n. 23, 4) que demuestra la presencia de aceites de semillas en general; la de Villavecchia y Fabris para el Aceite de sésamo; la de Halphen o con nitrato de plata según Armani o Tortelli y Ruggeri, que revelan el aceite y la estearina de algodón (V. Aceite de algodón).

Para revelar la presencia del aceite de cacahuete hay que hacer la prueba de los ácidos aráquico y lignocerínico (V. Aceite de cacahuete).

b) *Caracteres varios.* Se deben determinar: los núm. de saponificación de los ácidos volátiles y de Polenske (Métodos generales, números 8 y 10, en este Cap. y Cap. Manteca en el tomo II), que revelan la presencia del aceite de coco; el núm. de yodo ordinario y el interno o absoluto (Métodos generales n. 12 y 13), que sirven para confirmar la presencia de aceites de semillas y deducir también aproximadamente la cantidad (cuando se esté seguro de la naturaleza del aceite vegetal); el poder rotatorio para descubrir las grasas de Hydnocarpus (o de Maratty) y de Mowra (V. además *d*).

Subsidiariamente se puede recurrir también a la determinación del grado refractométrico de Zeiss, a 40° (V. Manteca) y del grado térmico (V. Métodos generales, n. 21).

c) *Reconocimiento de la fitosterina.* Tiene especial importancia en el análisis de la manteca de cerdo, porque solamente a base

de este reconocimiento se puede decidir si ha habido realmente adición de aceites vegetales.

La grasa de cerdo, como todas las demás grasas y aceites animales, contiene, como substancia insaponificable, la colesterina (aproximadamente 0,2 por 100 en estado bruto); las substancias insaponificables de los aceites y grasas vegetales están en cambio constituídas por fitosterinas. La forma cristalina y el punto de fusión de las substancias insaponificables convenientemente purificadas (V. Métodos generales n. 19) y mejor aún el punto de fusión de sus compuestos acetílicos, sirven para reconocer las mezclas de fitosterina y colesterina.

La investigación de la fitosterina en las grasas de cerdo (en general en cualquier grasa o aceite animal) se logra cómodamente con los dos métodos siguientes, y especialmente con el segundo:

1) *Método al alcohol*, según Forster y Riechelmann (1): 50 gr de la grasa en examen y 75 cm³ de alcohol de 95° se hierven por 5-10 minutos en matraz provisto de refrigerante de reflujo; sepárase el líquido alcohólico aún caliente y se repite la ebullición con otros 75 cm³ de alcohol. Júntanse los líquidos alcohólicos, en los cuales están acumuladas las substancias insaponificables; hiérvense con 15 cm³ de solución del hidrato sódico al 30 por 100 hasta saponificación completa; evapórase hasta casi sequedad y se extrae el residuo con éter. La solución etérea se evapora a sequedad y el residuo se trata con un poco de éter, se filtra, se evapora de nuevo, se disuelve el residuo en un poco de alcohol de 95° hirviente, al que es recomendable agregar alguna gota de ácido acético diluído, y se hace cristalizar.

Repítese luego la cristalización en un poco de alcohol absoluto hirviente y así se tienen las *esterinas* (colesterina y fitosterinas) prontas para el examen microscópico. De la forma cristalina, observada al microscopio, se puede deducir, cuando se ha adquirido buena práctica y se han hecho ensayos de confrontación con mezclas de composición conocida, si se trata de colesterina pura o mezclada con fitosterina: las formas características de esta última se pueden ya vislumbrar en las mezclas que contienen 5 por 100 de aceites vegetales (V. Métodos generales, n. 19).

Verificada la observación microscópica se procede a la preparación del compuesto acetílico. A tal fin se recogen todos los cristales de esterinas, junto con las últimas aguas madres, en una capsulita de vidrio; se evapora completamente el alcohol al baño maría, se agregan 3-5 cm³ de anhídrido acético, se cubre con un vidrio de reloj, se hierve por un instante, se quita el vidrio de reloj y se evapora a sequedad al baño maría. El residuo se disuelve en alcohol

(1) *Zeitschr. f. öff. Chem.*, 1897, pág. 10.

absoluto hirviente (aproximadamente 20 cm^3), se deja cristalizar, a la temperatura ordinaria. Cuando unos $^2/_3$ del alcohol se han evaporado, se recogen los cristales en un pequeño filtro y se lavan con 2-3 cm^3 de alcohol de 95°. El filtro se enjuga luego comprimiéndolo entre papel secante, y los cristales se redisuelven en 5-10 cm^3 de alcohol absoluto hirviente y se hacen recristalizar. La operación se repite por tres veces consecutivas. Después de la tercera cristalización se determina el punto de fusión de los cristalitos; luego se procede a otras dos cristalizaciones, determinando cada vez el punto de fusión (V. más adelante).

2) *Método a la digitonina* (1). Disuélvense 50 gr de la grasa en examen en unos 120 cm^3 de cloroformo; agréganse 20 cm^3 de una solución de digitonina en alcohol de 96°, al 1 por 100, se calienta en baño maría a unos 60° agitando con frecuencia; luego se deja en reposo por una noche. Las esterinas contenidas en la grasa se combinan con la digitonina, formando compuestos insolubles (*Digitónidas*) que se posan en el fondo de la solución clorofórmica de la grasa. En seguida se filtra, se recoge en el filtro el precipitado, se lava bien con cloroformo, y por fin se deja secar al aire.

Las digitónidas así obtenidas se hacen hervir, por 15-20 minutos, en matracito provisto de refrigerante de reflujo, con unos 20 cm^3 de anhídrido acético; pásase el líquido a una capsulita de vidrio y se evapora a sequedad al baño maría, agitando hacia el fin con una varilla de vidrio. Recristalízase varias veces el residuo en alcohól de 95°-96° y después de la segunda, de la tercera, y si preciso fuere, de la cuarta cristalización, se determina el punto de fusión del compuesto acetílico obtenido, del modo siguiente:

Punto de fusión del compuesto acetílico de las esterinas. Determínase en un tubito de vidrio delgadísimo, doblado en U introduciendo en una de las ramas la substancia pulverizada, de modo que forme una capa de 2 a 3 mm de altura. El punto de fusión observado se corrige por la siguiente fórmula:

$$x = T + [n\,(T - t) \times 0{,}000154]$$

siendo x = punto de fusión corregido,

T = punto de fusión observado,

n = longitud de la columna del mercurio que sobresale del baño, expresada en grados (2),

---

(1) Este método se puede aplicar según las prescripciones de Marcusson y Schilling (*Chem. Zeit.*, 1913, pág. 1001), o de Klostermann, de Fritzsche, de Klostermann y Opitz (*Zeitschr. Unt. Nahr. Genussmittel*, 1913, XXVI, págs. 433 y 644 y 1914, XXVII pág. 713). El método aquí descrito es derivado de los anteriores con alguna variante que se ha demostrado ser muy práctica con ensayos realizados en el *Labor. chim. centrale delle Gabelle*, por obra del Dr. L. Settimj.

(2) Por ej. si el termómetro está hundido en el baño hasta el grado + 5 y el punto de fusión observado es de 115, se tendrá $n = 115 - 5$.

t = temperatura media del aire alrededor de la porción del termómetro que sobresale del baño, determinada mediante otro termómetro suspendido en el aire cerca del primero y con el depósito a la mitad de altura de la columna de mercurio que sobresale (1).

El punto de fusión *corregido* del acetato de colesterina es de 114°,3 a 114°,8; el de la fitosterina es superior a 125°.

d) *Poder rotatorio.* Se determina directamente sobre la grasa o sobre las substancias insaponificables extraídas de ella. En el primer caso, que sirve para descubrir la grasa de Maratty, se determina el poder rotatorio de la grasa en examen en solución benzólica, a la temperatura de unos 20°, con un polarímetro ordinario de penumbras. De la polarización observada se deduce el poder rotatorio específico $[\alpha]_D^{20°}$ por medio de la fórmula

$$[\alpha]_D^{20°} = \frac{100\,\alpha}{l\,c}$$

en la que α = ángulo de desviación observado, expresado en grados de círculo; l = longitud en dm del tubo polarimétrico empleado; c = concentración, es decir, gr de substancia en 100 cm³ de solución.

Para la determinación del poder rotatorio de las substancias insaponificables se procede del modo indicado por Berg y Angerhausen para el reconocimiento de la grasa de Mowra en la manteca de cerdo (2).

***

La grasa de cerdo genuina no ha de contener cantidades apreciables de agua, ni substancias alcalinas u otras substancias minerales, y debe estar exenta de toda grasa o aceite extraño.

Sus caracteres físicos deben estar comprendidos entre los límites señalados en la tabla XLVII, según el origen de la grasa. Un número de saponificación superior a 200, un número de ácidos volátiles y un número de Polenske superior a 1, al lado de un número de yodo inferior a 45 demuestran la presencia del aceite de coco. Números de yodo ordinario y absoluto superiores a los límites señalados demuestran la presencia de aceites vegetales.

Su poder rotatorio específico debe ser ligeramente levógiro (aproximadamente — 0°,06); si resulta dextrógiro, se deducirá la presencia de grasa de Hydnocarpus o de Maratty (venenosa), la cual tiene un poder rotativo específico de 55° aproximadamente.

No debe contener ácidos aráquico y lignocerínico.

No debe dar reacción cromática alguna de los aceites de semillas; sin embargo hay que tener presente que alguna débil reacción cromática pueden también darla las mantecas procedentes de cerdos cebados con hogazas de algodón, de sésamo o de otras semillas, y por esto en tales casos la prueba de una verdadera y propia adición de aceite de semillas a

(1) Para puntos de fusión comprendidos entre 100° y 150°, t = 50° a 56°.
(2) *Zeitschr. Unt. Nahr. Genussmittel*, 1914, XXVII, pág. 723.

una grasa de cerdo sólo se tendrá cuando se haya demostrado con certidumbre la presencia de fitosterina.

La presencia de fitosterina es indudable cuando el compuesto acetílico de las esterinas, obtenido como se ha descrito, tiene un punto de fusión corregido superior a 115°.

Una grasa de cerdo que dé las reacciones cromáticas, pero no contenga fitosterina, no se podrá considerar como adicionada de aceites vegetales.

La diferencia de los puntos de fusión según el método de Bömer, debe ser tal, que la suma Fg + 2d resulte igual a 71 o mayor; si es inferior a 71 la grasa estaría sofisticada con sebo, sebo prensado, aceites endurecidos.

En general, basándose en la diferencia de puntos de fusión y en el reconocimiento de la fitosterina, se puede llegar a las conclusiones siguientes (1):

I. La diferencia de los puntos de fusión es normal: trátase de grasa de cerdo pura, o bien sofisticada con aceites vegetales. Se investiga la fitosterina (punto de fusión del compuesto acetílico de las esterinas) para demostrar si están o no presentes aceites vegetales.

II. La diferencia de los puntos de fusión es inferior a la normal (Fg + 2d menor que 71): pueden darse los siguientes casos:

1. Reconocimiento de la fitosterina negativo: la grasa contiene sebo, aceites animales endurecidos, o una cosa y otra.

2. Reconocimiento de la fitosterina positivo; puede tratarse de:

a) adición de aceites vegetales y de aceites endurecidos;
b) » de sebo (o sebo prensado) y aceites o grasas vegetales;
c) » » » » y aceites vegetales endurecidos.

GRASA DE HUESO

Obtiénese desengrasando los huesos mediante agua, vapor o disolventes (bencina, sulfuro de carbono). Tiene consistencia variable, de ordinario granulosa, blanda, color amarillento hasta pardo, olor desagradable. Es algo soluble en alcohol, especialmente cuando contiene muchos ácidos libres. Sus caracteres físicos y químicos son algo diversos, según que se trate de grasa pura o de grasa extraída con el vapor de agua, o bien con disolventes. Estos caracteres se hallan expuestos en la tabla XLVII.

La grasa de hueso contiene colesterina. Además según el método de extracción puede contener varias impurezas, como agua, jabones calcáreos, substancias gelatinosas, hidrocarburos.

El análisis de la grasa de huesos, destinado a determinar el valor comercial de la misma, comprende las siguientes determinaciones:

1. Determinación del agua.—Se lleva a cabo como se ha indicado en Métodos generales, o bien, más exactamente, calentando

(1) Bömer: *Zeitschr. Nahr. Genussmittel*, 1914, XXVII, pág. 158.

unos 10 gr de grasa a 120°, en corriente de hidrógeno, hasta peso constante.

2. Determinación de las impurezas extrañas (jabones, substancias mucilaginosas y gelatinosas, etc.).—50 gr de grasa se tratan con una cantidad de éter suficiente para disolver la materia grasa en frío, se agita bien y se abandona por algunas horas. Luego se filtra por filtro tarado, se recoge en el filtro la parte insoluble, se lava con éter hasta que ya no se disuelve más, se pone el filtro en un vidrio de reloj, se deseca a 100° y se pesa. Así se obtiene la cantidad de impurezas totales (gelatina, jabones calcáreos, etc.) contenidos en la grasa.

Si se quiere tener en cuenta también la grasa combinada en forma de jabones calcáreos, antes de tratar la substancia con éter se agregan 3-5 gotas de ácido clorhídrico concentrado y se calienta al baño maría por 1 hora, agitando de vez en cuando; así los jabones calcáreos quedan descompuestos. Después se procede como en el caso anterior.

3. Determinación de las cenizas.—Incinéranse cuidadosamente 10 gr de grasa y se pesa el residuo. Las cenizas de las grasas de hueso están constituídas por óxido y un poco de carbonato de calcio, con pequeñas cantidades de fosfato de calcio, de alúmina y de óxido de hierro.

4. Título.—Como para el sebo, el título de la grasa de huesos viene dado por el punto de solidificación de los ácidos grasos libres, y se determina siguiendo el mismo método expuesto para el Sebo.

5. Número de acidez y número de saponificación.—Se determinan por los métodos ordinarios indicados en Métodos generales, n. 7 y 8. La acidez se expresa en ácido oleico por 100.

6. Oxiácidos.—Se determinan del modo indicado en Métodos generales, n. 15.

7. Substancias insaponificables.—Pueden determinarse saponificando la grasa con potasa alcohólica y extrayendo con éter la solución acuosa del jabón (V. Métodos generales, n. 19).

8. Ensayos para reconocer las grasas de hueso extraídas con la bencina.—Según Gianoli (1), son los siguientes:

a) Se destila por largo tiempo la grasa con una solución concentrada de cloruro de calcio; si se trata de grasa a la bencina, flotan en la superficie del destilado gotitas aceitosas que no se disuelven en la sosa.

b) Se saponifica la grasa con solución alcohólica de hidrato sódico, se expulsa el alcohol, se liberan los ácidos grasos, se lavan con agua y luego se trata esta agua en caliente con amoníaco: un enturbiamiento será indicio de grasa a la bencina.

---

(1) *Ind. sapon.*, 1909, pág. 3.

9. Ensayo para las grasas de hueso americanas (1). — Para reconocer si una grasa de hueso de origen americano puede usarse sin inconvenientes en jabonería, se recomienda el siguiente ensayo:

100 gr de la grasa en examen y 30 cm^3 de agua se ponen en un pequeño recipiente calentado al vapor, se agregan 20 gr de ácido sulfúrico de 66° Bé, se agita el conjunto, sin dejar de calentar, y luego se deja posar: si se verifica rápidamente una marcada separación de la grasa, ésta se puede considerar como de buena calidad; en cambio, si se forma una emulsión de separación difícil, la grasa es de difícil empleo y de mal rendimiento en glicerina.

* * *

Las *grasas de hueso comerciales* pueden tener caracteres y composición muy variables; su contenido en agua oscila, de ordinario, entre 1-3 por 100, pero puede llegar hasta 20 por 100 aproximadamente; las impurezas extrañas varían entre 0,5 y 3 por 100; las cenizas entre 0,5 y 3 por 100; el título de los buenos productos es de 36° a 44°; la acidez puede pasar de 50 por 100; las substancias insaponificables varían de ordinario entre 0,5 y 2 por 100.

En las buenas grasas de hueso para *jabonerías* se puede tolerar: impurezas hasta 3 por 100 (jabones de calcio, magnesio, hierro; humedad, mucílagos, alcoholes superiores, hidrocarburos, etc.); oxiácidos hasta 2 por 100; acidez no superior a 50 por 100; número de saponificación 185-195; título 36°-42° (*Deliber. Un. sap. it.*, 1911).

ACEITE DE PIES

Obtiénese especialmente de los pies de buey, pero también de los de carnero y de caballo. Es líquido, amarillo claro, casi inodoro. Sólo se congela a menos de 0° (a unos — 5°). Los caracteres figuran en la tabla XLVII.

Reconocimiento de las sofisticaciones.—Puede estar sofisticado con aceites minerales, aceites vegetales, aceites de animales marinos. Descúbrense estas sofisticaciones con la determinación de los caracteres y practicando los ensayos de los diferentes aceites. Los aceites minerales rebajan el peso específico, el número de saponificación, el número de yodo, y se pueden identificar reconociendo las substancias insaponificables (Métodos generales, n. 19). Los aceites vegetales dan la reacción de Bellier y demás reacciones generales de los aceites de semillas (V. Métodos generales, n. 23). Por las reacciones y reconocimientos especiales se pueden identificar despues los aceites de colza, de algodón, de sésamo (V. los correspondientes artículos). El aceite de pies puro no da reacción cromática alguna, ni contiene ácido aráquico-lignocerínico ni ácido erúcico. También la presencia de la fitosterina servirá para confir-

(1) *Ind. sapon.*, 1914, pág. 102.

TABLA XLVII **Caracteres de las grasas y aceites de animales terrestres** (1)

NOMBRE DE LA GRASA	Peso específico t.	Peso específico	Punto de fusión (grados C)	Punto de solidificación (grados C)	Refracción al Butirorrefractóm. Zeiss t.	Refracción al Butirorrefractóm. Zeiss	Grado térmico (J = ap. Jean T = ap. Tortelli)	Número de saponificación	Numero de yodo	Número de los ácidos fijos	Número de los ácidos volátiles	Ácidos grasos: Punto de fusión (grados C)	Ácidos grasos: Punto de solidificación (grados C)	Ácidos grasos: Núm. de acetilo (grados C)	Ácidos grasos: Núm. de yodo de los ácidos líquidos
Anade doméstico	—	—	36-39	22-24	-	—	—	—	58-59	—	—	—	—	—	—
Anta	15	0,962	49-52	37-38	—	—	—	195	35	—	1-2	53-55	48-50	16-17	—
Buey (Sebo de)	15 100	0,943-0,953 0,860-0,863	40-49	27-37	40	44-49	31-42 T	193-202	36-56 (40)	95-96	0,5	43-48	38-47 (42-45)	3-9	92-93
Caballo (Grasa de)	15 100	0,918-0,933 0,861	25-39	20-30	—	—	53-54 T	195-200	78-95	94-97	0,4-2	36-42	30-38	6-14	—
Camello (Sebo de).	—	—	—	34-35	—	—	-	—	36-39	—	—	—	—	—	—
Carnero (Sebo de).	15 100	0,937-0,961 0,858-0,860	44-52	32-41	—	—	—	192-197	32-46	95-96	—	45-55	40-48	—	92-93
Cerdo (Grasa de) (Manteca de)	15 100	0,931-0,938 0,861-0 862	36-48	26-32	—	—	39-40 T	195-200 (196)	46-70 (60-66)	95-96	—	35-47	34-40	2-6	92-105
Crisálidas del gusano de seda (Grasa de)	25 40	0,920-0,927 0,910	—	0 a 3	20	76	—	190-194	113-146	—	0,6	34-37	28-35	—	—
Hueso (Grasa de)	15	0,914-0,916	20-30	15-25	—	—	—	170-195 (185-190)	44-75 (50)	86-94	—	30-45	28-42	11-12	—
Huevos (Grasa de).	15 100	0,914-0,915 0,881	22	8-10	25	68-69	47-49 J	184-192	64-82	95	0,4-0,7	34-39	30-35	12	—
Lardo (Aceite de)	15 100	0,913-0,920 0,826	—	— 5	40	52	45-47 T	191-196	69-83 (70-75)	97-98	—	35	31	—	—
Meollo de buey (Grasa de) . .	15	0,931-0,938	37-45	29-38	—	—	—	195-199	39-55	—	2	44-46	39-40	16	—
Oca domestica (Grasa de) . .	15	0,922-0,930	25-34	18-22	—	—	—	191-198	58-71	92-96	1-2	37-41	31-81	27	—
Oso (Grasa de)	15	0,913	—	9	—	—	-	203-204	80-81	—	—	—	—	—	—
Pie de buey (Aceite de) . . .	15 100	0,914-0,919 0,862	—	bajo 0	20	64	40-41 T	189-200	64-78	95-96	1-2	28-35	26-27	22	—
Pie de carnero (Aceite de) . .	15	0,917-0,918	—	bajo 0	—	—	41-52 T	194-197	68-75	95	0,7	24-26	21-22	—	—
Pie de caballo (Aceite de) . .	15	0,913-0,927	—	bajo 0	—	—	58-59 T	195-197	73-90	—	—	30-32	28-29	13	—
Pollo (Grasa de)	15	0,924	33-40	21-27	—	—	—	193-194	66-67	—	2	38-40	32-34	45	—
Sebo (Aceite de)	15 100	0,916 0,794	—	—	—	—	—	—	57-57	—	—	34-39	—	—	—

(1) Los números entre paréntesis indican los límites o los promedios más comunes.

mar las sofisticaciones con aceites vegetales de semillas (V. Grasa de cerdo). Los aceites de animales marinos elevan el peso específico y el número de yodo y se pueden identificar mediante las reacciones y reconocimientos especiales señalados en el artículo Aceites de peces, etc.

* * *

El aceite de pies, para uso lubrificante, debe mantenerse líquido y límpido a 0° por mucho tiempo, no ha de contener más de 2 por 100 de ácidos libres calculados como ácido oleico, y no ha de contener aceites extraños. Una gota extendida en lámina delgada sobre una placa de vidrio y mantenida por 24 horas a la temperatura de 50°, no debe resinificarse ni secarse, pero debe dejar separarse fácilmente del vidrio.

Aceites de peces y de otros animales marinos

Estos aceites se pueden distinguir en tres clases: 1.° *Aceites de peces*, que se obtienen de arenques, sardinas, alosas, atunes, o mejor de los residuos de la preparación de los citados peces; 2.° *Aceites de cetáceos*, provenientes de los mamíferos marinos, focas y ballenas; 3.° *Aceites de hígado*, que se obtienen principalmente del hígado de los bacalaos y más limitadamente de los hígados de rayas, tiburones, etc.

De los aceites de peces y de cetáceos y del de hígado de bacalao se trata en particular en los dos artículos siguientes; aquí se indican algunas reacciones especiales comunes a las tres clases de aceites mencionadas, que sirven para distinguir todos estos aceites de las demás substancias grasas, sean vegetales o animales.

Reacciones características.—Estas reacciones son las siguientes:

a) Reacción de los octobromocompuestos (según Halphen, modificada por Lewkowitsch, Marcusson y Huber): De 20 cm^3 aproximadamente de aceite se extraen los ácidos grasos del modo usual y 10 cm^3 de los ácidos grasos obtenidos se agitan fuertemente por algún tiempo en una probeta de tapón esmerilado, con 200 cm^3 del reactivo bromado de Halphen (28 vol. de ácido acético glacial, 4 volúmenes de nitrobenzol, 1 volumen de bromo): prodúcese un precipitado amarillo de compuestos bromados. Déjase en reposo por algunas horas; se filtra a la trompa, se lava el precipitado, recogido en el filtro, con éter frío, se pulveriza y se hace hervir por $^1/_2$ hora, con refrigerante de reflujo, con benzol (50 cm^3 de benzol por cada gramo de precipitado): los compuestos octobromurados de los ácidos grasos de los aceites de animales marinos quedan sin disolver en el benzol hirviente. Fíltrase por filtro calentado al vapor, donde se recoge el precipitado insoluble en el benzol, se lava con más benzol hirviente,

se deseca y se determina el punto de fusión, que debe ser superior a 190° (con principio de descomposición: ennegrecimiento). Si el punto de fusión es inferior a 190°, se trata el precipitado más veces con benzol hirviente, hasta obtener una porción fusible por encima de dicho límite.

Reacción análoga a la descrita la dan también los aceites secantes de linaza, nuez y cañamones (V. Aceite de linaza); pero los compuestos exabromurados dados por estos aceites, son solubles en el benzol hirviente y funden a 175-180° sin descomponerse.

Según Marcusson, con la prueba de los compuestos octobromurados, que se hace siempre sobre los ácidos grasos y no directamente sobre el aceite, se puede descubrir el 10 por 100 de aceites de animales marinos mezclados con aceite de linaza u otros aceites.

b) Reacción de Tortelli y Jaffe. En una probeta de vidrio graduada, con tapón esmerilado, se vierte 1 cm³ de aceite, 6 cm³ de cloroformo y 1 cm³ de ácido acético glacial; se agita, se agregan 40 gotas de solución de bromo en cloroformo al 10 por 100, se vuelve a agitar fuertemente por un instante, se pone la probeta sobre una hoja de papel blanco y se observa el color del líquido que contiene. Con aceites de animales marinos en general, resulta una coloración verde de reflejo amarillento o azulado, que se va haciendo más marcada en el intervalo de media hora; después vira al pardo. Con otros aceites y grasas vegetales o de animales terrestres se obtienen coloraciones amarillo-claras o amarillentas, que en el transcurso de una hora se obscurecen y después viran al pardo.

Para que la reacción resulte bien es preciso que el aceite y los reactivos estén enteramente privados de agua, y los recipientes bien secos. Si el aceite en ensayo es de color subido, conviene decolorarlo antes con ácido sulfúrico (1) o con sosa (2).

ACEITES DE PECES Y DE CETÁCEOS

Los *Aceites de peces* son los obtenidos de los residuos de la preparación de varios peces (sardinas, arenques, alosas, atunes, etc.). De los cetáceos se obtienen principalmente el *Aceite de ballena* y el *Aceite de foca*, además de los de delfín, de marsuino, menos comunes. Todos estos aceites, en general, son líquidos, con frecuencia

(1) Trátanse 50 cm³ del aceite con 0,5 gr de ácido sulfúrico concentrado por 5-6 horas, agitando de vez en cuando; luego se filtra a través de una delgada capa de tierra de la Florida; lávase el filtrado con agua hirviente para desacidificarlo y se filtra por papel en estufa a 100°.

(2) 100 cm³ de aceite y 5 cm³ de solución de sosa cáustica al 30 por 100 se calientan al baño maría por ¼ de hora, agitando a menudo; agréganse 50-60 cm³ de solución saturada de cloruro sódico; caliéntase al baño maría por otros ¾ de hora, agitando; decántase el aceite, lávase 2-3 veces con agua caliente y se filtra en estufa a 100°.

turbios, o con poso concreto más o menos abundante; están colorados de amarillo claro a rojo obscuro; tienen olor más o menos desagradable. Con la potasa alcohólica dan, de ordinario, jabones de color moreno. Contienen pequeñas cantidades (0,5-2 por 100) de substancias insaponificables. Disueltos en sulfuro de carbono y tratados con un poco de ácido sulfúrico concentrado dan coloración rojo obscura, sin el más leve matiz violeta (V. Aceite de hígado de bacalao). Dan las reacciones generales de los aceites de animales marinos descritas anteriormente.

Sus caracteres están expuestos en la tabla XLVIII. Su análisis comprende los reconocimientos y determinaciones siguientes:

1. **Agua, impurezas, acidez.**—V. Métodos generales, n. 1 a 7.

2. **Distinción entre los aceites de peces y los de cetáceos.**—Cuando se trata de aceites puros de una u otra clase se puede conocer, por el número de yodo y por el grado térmico, si el aceite es de peces o de ballena o foca, porque a los primeros corresponden valores más altos que a los segundos (tabla XLVIII). Las mezclas de las dos clases de aceites no son reconocibles.

La reacción con sulfuro de carbono y ácido sulfúrico sirve para distinguir los aceites de peces y de cetáceos de los de hígado (Véase artículo siguiente).

3. **Reconocimiento de las sofisticaciones.**

a) Aceites minerales y de resina. Descúbrense saponificando el aceite (50-100 cm^3), extrayendo lo insaponificable y examinándolo según lo indicado en Métodos generales, n. 19.

b). Aceites vegetales. Revélanse mediante la investigación de la fitosterina, por el método de la digitonina (V. Grasa de cerdo). El aceite de algodón y el de sésamo se pueden identificar también por medio de sus reacciones cromáticas especiales, con tal que el aceite en examen no tenga demasiado color.

ACEITE DE HÍGADO DE BACALAO

Obtiénese del hígado del Gadus morrhua L. y de otros peces congéneres de las regiones septentrionales del Océano Atlántico. Según la pureza y el color se distingue en *blanco* (medicinal, superior), límpido, amarillo pálido o pajizo, casi inodoro y de sabor poco intenso; *blondo*, límpido, de color amarillo rojizo, con marcados olor y sabor a pescado; *rojo* o *moreno*, más o menos turbio, rojo pardusco, de desagradables olor y sabor a pescado.

Es poco soluble en alcohol, fácilmente en éter, benzol y otros disolventes comunes de las grasas.

Contiene pequeñas cantidades de substancias insaponificables (principalmente colesterinas): 0,3-2 por 100 en los aceites claros; hasta unos 8 por 100 en los brutos, morenos.

Contiene además vestigios de yodo en combinación orgánica (0,0002-0,04 por 100), no extraíble con disolventes, ni por simple saponificación, pero revelables solamente saponificando el aceite, agregando al jabón un poco de nitro, evaporando a sequedad, incinerando y calcinando con cuidado y reconociendo el yodo en las cenizas por los métodos usuales.

Da las reacciones generales de los aceites de animales marinos precedentemente descritas. Los caracteres del aceite de hígado de bacalao y de los aceites de otros hígados están recopilados en la tabla XLVIII. Las determinaciones a verificar son las siguientes:

1. Reacción característica. — Reacción exclusiva y común a todos los aceites obtenidos de los hígados es la siguiente: Disuélvese una gota de aceite en 2 cm^3 de sulfuro de carbono, se agrega una gotícula de ácido sulfúrico concentrado y se agita ligeramente: aparece una hermosa coloración violeta purpúrea, pero fugaz, que pasa pronto al rojo obscuro.

Los demás aceites de animales marinos, igualmente ensayados, no dan coloración violeta (V. artículo precedente).

2. Número de acidez.—V. Métodos generales, n. 7.

3. Reconocimiento del yodo adicionado (inorgánico). — Unos 10 cm^3 de aceite se agitan con un volumen igual de agua; sepárase este líquido y se trata con engrudo de almidón y un poco de ácido nítrico concentrado o de agua de cloro: si aparece una coloración azul, existe yodo inorgánico.

4. Punto de congelación. — Mantiénese por algún tiempo el aceite a 0° y se observa si se mantiene líquido o no.

5. Reconocimiento de las sofisticaciones.—Puede hallarse mezclado con aceites de otros hígados, con aceites de peces o de cetáceos, con aceites vegetales y minerales.

a) Aceites de otros hígados. No se conocen hasta ahora métodos seguros para distinguir los aceites de hígado entre sí, y aun menos sus mezclas.

b) Aceites de peces y de cetáceos. No existen métodos seguros para descubrir los aceites de peces en el aceite de hígado de bacalao. Una adición de aceite de cetáceos (ballena, foca) se puede sospechar determinando el número de yodo, el grado térmico, el grado refractométrico (Zeiss), los cuales son rebajados por la presencia de aceite de ballena o de foca (tabla XLVIII).

c) Aceites vegetales y minerales. Reconócense del modo expuesto en el artículo precedente (Aceites de peces y de cetáceos).

* * *

El aceite de hígado de bacalao para *uso medicinal*, según la Farmacopea oficial italiana, tiene color ambarino o pajizo; enfriado a 0° no se congela, deposita copos de materia sólida blanca; D a 15° = 0,922-0,930;

TABLA XLVIII. **Caracteres de los aceites de animales marinos** (1).

ACEITE DE	Peso específico t.		Punto de solidificación (grados C)	Refracción al butirorrefract. Zeiss. t.		Grado térmico (J. = ap. Jean T=ap. Tortelli)	Número de saponificación	Número de yodo	Número de los ácidos fijos	Número de los ácidos volátiles	Ácidos grasos: Punto de fusión (grados C)	Ácidos grasos: Punto de solidificación (grados C)	Ácidos grasos: Núm. de acetilo	Ácidos grasos: Núm. de yodo de los ácidos líquidos	Substancias insaponificables %
Aceites de peces															
Alosa (*Alosa menhaden Cuv.*)	15	0,927-0,933	—	40	71-72	123 128 J	188-193	160-179	—	2-3	—	—	—	—	0,6-2
Arenque (*Clupea Harengus*)	15	0,920-0,939	—	—	—	—	170-194	103-142	95-96	—	30-32.	—	—	—	1-2
Atún (*Thynnus vulgare, T. Schlegeli*)	15	0,932 0,933	—	20	89	—	185-186	156-199	95-96	—	31	—	22-29	—	1-2
Sardina del Japón (*Clupanodon melanostica* T. S.)	15	0,928-0,935	—	—	—	—	189-196	160-190	95-97	—	35-36	—	—	—	0,5-2,6
Sardina de la India	100	0,875-0,878	—	—	—	—	193-200	154-159	—	—	—	—	—	—	—
Sardina común (*Clupea sardinus*)	15	0,928-0,934	20-22	—	—	112-113 T	189-196	160-193	94-96	—	30-31	—	21-22	—	0,5-0,9
Sprott (*Clupea sprattus*)	15	0,927-0,928	—	25	76	—	194-195	122-142	95	1-2	28	25-26	8-9	—	1-2
Aceite de hígado de															
Bacalao (*Gadus morrhua*)	15	0,920-0,938	bajo 0	25	75-85	102 T	171-193 (185-190)	135-182 (150-170)	95-97	0,2	21-25	13-24	19-51	—	0,3-8
Raya (*Raja batis, R. Clavata*)	15	0,931	—	—	—	—	185-186	157	94-95	1	—	—	10-11	—	1
Tiburón (*Squalus spec.*)	15	0,910-0,929 (0,915-0,917)	—	—	—	90 J	146-183 (160)	90-138	97-98	1-2	—	—	66	—	10-21
Aceites de cetáceos															
Ballena (*Balæna mysticetus, B. Australis*)	15 100	0,916 0,930 0,872	—	25	65	75-76 T	160-202 (180-190)	90-146	93-95	1-4	14-27	10-24	11-23	148	1-4
Delfín, del cuerpo (*Delphinus globiceps*)	15	0,918-0,930	—	20	65 69	—	197 231	99-127	93	11-44	—	—	—	—	2
Ídem, de la cabeza y de las mandíbulas	15	0,924-0,926	—	20	39-40	—	277 290	24-33	66	112-132	—	—	—	—	—
Foca (*Phoca spec.*)	15 100	0,924-0,930 0,873	bajo 0	25	72 73	72 T	178 196	118-160	94-96	0,1-0,4	14-31	13-26	25-34	—	0,3-1
Marsuino, del cuerpo (*Delphinus phocaena*)	15 100	0,926 0,871	—	—	—	—	195-219	119-120	—	22-24	—	—	—	—	—
Ídem, de la cabeza y de las mandíbulas	15	0,926	—	—	—	—	253-272	21-50	68-72	94-132	—	—	—	—	16-17
Orca (*Orca gladiator*)	—	—	—	—	—	—	208-258	63-92	—	24-88	—	—	—	—	—
Otaria (*Otaria Stelleri*)	15	0,928	—	20	80	—	189-190	156-157	—	—	29-30	—	—	—	—

(1) Los números entre paréntesis indican los límites y los promedios más comunes.

número de yodo 150-170; debe dar la reacción de los aceites de hígado y no ha de contener yodo inorgánico, según el ensayo descrito en el n. 3. [Análogas son las prescripciones de la Farmac. ofi. española.]

En cuanto a la acidez, se observa que es baja en los aceites blancos, especialmente en los llamados a vapor (0,3-2 por 100 en ácido oleico), pero en los más colorados, amarillos, blondos, es bastante elevada (hasta 8 por 100), y en los pardos puede llegar a 30 por 100.

Ceras

Las ceras están constituídas esencialmente por combinaciones de algunos ácidos grasos (palmítico, esteárico, cerótico) con alcoholes superiores (alcohol cetílico, alcohol miricílico); algunas contienen también cierta cantidad de ácidos libres (cera de abejas, cera carnauba) y hasta hidrocarburos sólidos (cera de abejas). Conócense ceras de origen animal, como la cera de abejas y la de insectos, la grasa de lana, el espermaceti; otras de origen vegetal, como la cera carnauba, la de higo (del Ficus ceriflua), la de okuba, etc. Estas últimas no deben confundirse con otros productos vegetales llamados ceras, que no son tales, sino grasas verdaderas y propias, como la llamada cera del Japón, la cera mirica (V. Grasas vegetales).

Las ceras que tienen mayor importancia son: la cera de abejas, la grasa de lana, el espermaceti y el correspondiente aceite, de las cuales se trata en particular en los siguientes artículos. Los caracteres de las otras se hallan en la tabla XLIX.

CERA DE ABEJAS

La cera *bruta* (*virgen*) está teñida de amarillo claro a pardo; las clases indígenas son de color amarillo claro o amarillo; las ceras africanas y americanas son amarillo-rojizas y hasta pardas; las índicas son gris-obscuras. Es untuosa al tacto, blanda y plástica al calor de la mano; presenta fractura granulosa. Tiene olor especial que recuerda el de miel y sabor ligeramente balsámico.

La cera *blanca* o *blanqueada* (decolorada por la acción del aire y de la luz o por medios químicos) es blanca, frágil, poco untuosa, de olor poco marcado.

La cera, en general, es casi insoluble en alcohol frío; soluble en parte en el alcohol absoluto hirviente, del cual se separa por enfriamiento. Poco soluble en el éter frío; soluble en el éter hirviente, en el cloroformo, en el benzol.

Está constituída principalmente por ácido cerótico y palmitato de miricilo (Miricina); contiene además ácido melísico y alcohol

BIBLIOTECA PÚBLICA PROVINCIAL BURGOS

cerílico libres e hidrocarburos (3-12 por 100 según las procedencias).

Los caracteres físicos y químicos de las ceras de abejas de diversas procedencias están expuestos en la tabla XLIX.

La cera puede hallarse sofisticada con estearina, con colofonia, parafina o ceresina, cera china o de insectos, cera carnauba, cera (la grasa así llamada) del Japón, sebo, grasa de lana, harinas o almidones, substancias minerales. El color puede hallarse reforzado con cúrcuma o con colores de alquitrán. Además puede contener agua.

También se preparan imitaciones de cera con parafina, ceresina y colofonia, o bien con mezclas diversas de parafina, cera carnauba, cera del Japón, estearina, etc., a menudo teñidas con colores del alquitrán.

Para descubrir las diversas sofisticaciones e imitaciones antes indicadas, hay que hacer las determinaciones de algunos caracteres (V. n. 1 a 5) y algunos reconocimientos especiales (V. n. 6 a 13), ya que se pueden preparar mezclas tales que presenten los mismos caracteres de la cera pura. Por otra parte cuando convenga descubrir la cera de abejas en sus mezclas con otras substancias, se podrá practicar el ensayo indicado en el n. 14.

Cuando se trata de cera bruta (virgen) antes de proceder al análisis (exceptuados los ensayos del n. 12) conviene hervir la muestra con agua para eliminar completamente la miel, y filtrar luego en caliente la cera fundida.

1. **Peso específico**.—El conocido método del frasco da la manera más exacta de determinarlo, pero también se puede emplear el método de Hager. Fúndese la cera a suave calor y se deja caer goteando en el alcohol de 70° frío; los granos de cera así obtenidos se enjugan con papel secante, se dejan solidificar bien durante una noche, y luego se introducen en un alcohol de peso específico conocido, por ejemplo 0,965, a la temperatura de 15°. Si los gránulos quedan en suspensión en cualquier punto del líquido, quedará indicado que tienen el mismo peso específico que el líquido, es decir, 0,965; si van al fondo o si flotan significará que son más o menos densos que el líquido, y entonces se introducirán en alcohol más diluído o más concentrado, hasta hallar un alcohol en el cual se mantengan en suspensión; el peso específico de este alcohol será el de la cera. Generalmente basta tener preparados 8-10 tipos de alcohol de peso específico creciente de 0,960 para arriba.

Es también muy cómodo determinar el peso específico de la cera a 98°-100° (Métodos generales, n. 3).

2. **Punto de fusión**.—Se determina por los métodos indicados en Métodos generales, n. 4.

3. **Números de acidez y de saponificación**.—Pueden determi-

narse como está expuesto en Métodos generales, n. 7 y 8, mas con la advertencia de que la valoración de los ácidos libres se haga sobre la solución alcohólica de la substancia, muy caliente (casi hirviente) y empleando una solución *alcohólica* valorada (aproximadamente seminormal) de hidrato potásico, y que para el número de saponificación hay que hacer hervir la substancia con la potasa alcohólica al menos por 2 horas a fuego directo sobre cartón de amianto, porque la cera es difícilmente saponificable.

Para determinaciones más exactas se puede seguir el siguiente método de Berg, modificado por Bohrisch y Kurschner: unos 4 gr de cera, 20 cm^3 de xilol (recién redestilado) y 20 cm^3 de alcohol absoluto (neutralizados) se hierven con refrigerante de reflujo por 5-10 minutos; luego se valora con potasa alcohólica seminormal (indicador, fenolftaleina) y así se obtiene el número de acidez. Agréganse otros 30 cm^3 de la misma potasa, se hierve por 1 hora, se agregan 50-75 cm^3 de alcohol de 96° (neutralizado), se calienta por otros 5 minutos y se valora el exceso de potasa con ácido clorhídrico seminormal (indicador fenolftaleína); así se obtiene el número de los éteres.

Para apreciar la calidad de una cera (V. más adelante) es interesante conocer sus número de acidez, número de saponificación y el *Número de los éteres,* que operando del modo usual se obtiene por diferencia entre los dos primeros.

Además conviene conocer el llamado *Número de razón* que se obtiene dividiendo el número de los éteres por el de acidez.

4. Número de yodo.—Determínase de las maneras señaladas en Métodos generales, n. 12.

5. Grado refractométrico.—Determínase con el butirorrefractómetro de Zeiss (V. Manteca, en el Cap. II del Tomo II) verificando la observación a la temperatura de 64°. Si se quiere reducir la observación a la temperatura normal de 40°, basta multiplicar la diferencia entre 64 y 40, es decir 24, por 0,53 y sumar el producto a los grados observados a 64°.

6. Reconocimiento de la estearina.—Unos 3 gr de cera y 10 cm^3 de alcohol de 85° se calientan en un matracito agitando hasta que la cera esté bien fundida; déjase enfriar durante algunas horas, agitando a menudo; en disolución queda la estearina (a veces también la resina, V. además el n. 7). Fíltrase y dilúyese el filtrado con mucha agua: con la cera pura el líquido queda límpido o apenas opalescente; en presencia de estearina (de aproximadamente 1 por 100 para arriba) se observa un fuerte enturbiamiento o un precipitado blanco, que se puede recoger e identificar mediante el punto de fusión (53°-55°) y el número de saponificación (aproximadamente 195), cuando esté excluída, por la reacción de Morawski, la presencia de la resina.

Excluída la resina y otras substancias extrañas ácidas solubles

en el alcohol, la estearina adicionada a una cera se puede deducir también del número de acidez, mediante la fórmula:

$$E = \frac{100\,(a - 20)}{175}$$

siendo E la estearina buscada, a el número de acidez hallado.

Cuando en una cera, o en las mezclas que imitan la cera, se halla ácido esteárico y resina, conviene eliminar desde luego estas substancias mediante el alcohol de 85°, y sobre el residuo insoluble verificar los demás reconocimientos y determinar los diversos caracteres.

7. Reconocimiento de la resina (colofonia).—3-4 gr de cera se calientan con alcohol diluído (de unos 80°), se deja enfriar bien, se filtra, se evapora el filtrado y en el residuo se identifica la resina por medio de la reacción con anhídrido acético y ácido sulfúrico (V. Métodos generales, n. 20).

La determinación cuantitativa se puede hacer por el método de Twitchell (Métodos generales, n. 20).

8. Investigación de la parafina y ceresina.—Para una investigación preliminar, 5 gr de cera, unos 25 cm^3 de potasa alcohólica seminormal y 20 cm^3 de alcohol de 95°, se hierven por una hora a fuego directo con refrigerante de reflujo: en el caso de cera pura se obtiene una solución límpida, o casi límpida, que no deja de serlo diluyéndola con agua caliente; en el caso de cera mezclada con parafina o ceresina, el líquido queda turbio y aun se enturbia más al diluirlo con agua (1).

Para un ensayo más atendible y hasta *cuantitativo* conviene seguir el método de Leys (2), que es el siguiente: 10 gr de cera, 25 cm^3 de potasa alcohólica (45 gr por litro de alcohol absoluto) y 50 cm^3 de benzol puro se hierven a fuego directo, sobre cartón de amianto, con refrigerante de reflujo, por 20 minutos; se agregan 50 cm^3 de agua caliente y se vuelve a hervir por otros 10 minutos. Después de un breve reposo, el líquido se separa en dos estratos: el superior límpido, amarillento (solución benzólica de alcoholes superiores e hidrocarburos) y el inferior algo opalescente (solución hidroalcohólica de jabón). En cuanto se ha verificado la separación neta, se quita el líquido inferior, caliente todavía, se substituye por 50 cm^3 de agua caliente, se hierve por 10 minutos (con refrigerante de reflujo), se quita en seguida el líquido acuoso, se pasa el líquido benzólico a una cápsula tarada, se lava con benzol caliente el recipiente en que se han hecho las diversas operaciones

(1) Werder: *Monit. scient.*, 1901, pág. 127.
(2) *Journ. de Pharm. et Chim.*, 1912, V, pág. 577.

precedentes (1), se evapora el disolvente al baño maría, se deseca el residuo a 100° y se pesa. Así se obtiene el peso total de los alcoholes superiores e hidrocarburos contenidos en la cera en examen, del cual se podrá deducir el contenido en hidrocarburos extraños, sabiendo que en las ceras puras la suma de alcoholes + hidrocarburos nunca excede de 55 por 100 (ordinariamente oscila alrededor de 50 por 100).

Si se desea, se pueden también separar cuantitativamente, según Leys, los hidrocarburos de los alcoholes superiores por medio de una mezcla de alcohol amílico y ácido clorhídrico concentrado, en la que se disuelven los segundos (V. memoria original); o bien se puede determinar el número de acetilo (V. Métodos generales, n. 11) de la mezcla de alcoholes superiores e hidrocarburos, del cual se deduce la cantidad de los primeros y por diferencia la de hidrocarburos, tomando 122 como número de acetilo medio de los alcoholes superiores de la cera pura, como aconseja Buchner (2).

9. Rebusca de la cera carnauba y cera de insectos o china.—No se conocen reacciones especiales para identificar estas ceras en la cera de abejas; pero cuando se han excluído otras substancias extrañas y se han eliminado, habiendo caso, ácido esteárico y resina como se indica en el n. 6, su presencia podrá confirmarse por un aumento del peso específico, del punto de fusión, del grado refractométrico y del número de razón y por una diminución del número de acidez.

10. Rebusca de la cera del Japón (grasa de diversas especies de Rhus), **del sebo y de otras grasas en general.**—1 gr aproximadamente de cera se funde en un tubo de ensayo, se agrega un terrón de bisulfato potásico fundido, y se calienta fuertemente a llama directa: si la cera es pura se desprenden humos de olor picante sulfuroso; si contiene substancias grasas (glicéridos) se percibe el olor irritante característico de la acroleína (debida a descomposición de la glicerina) y una tira de papel secante humedecida con solución de nitroprusiato sódico y un poco de piperidina, aproximada a la boca del tubo, se tiñe de azul violeta.

Comprobada la existencia de glicéridos mediante este ensayo, se procede a la determinación de la glicerina en la forma descrita en Métodos generales, n. 17. La glicerina hallada, multiplicada por 10, da aproximadamente la cantidad de substancia grasa contenida en la cera en examen, ya que las grasas contienen por término medio aproximadamente 10 por 100 de glicerina.

Debe tenerse presente además que la cera del Japón, el sebo y

---

(1) Es muy cómodo para esto un recipiente especial (*Boule a décantation chaude*, bola para decantación en caliente) ideado por el mismo Leys y consistente en un embudo de llave aplastado de un lado para poder ser calentado como un matraz ordinario.

(2) *Zeitschr. f. üff. chem.*, 1913, pág. 447.

otras grasas rebajan el punto de fusión y elevan el de saponificación (el sebo también eleva el número de yodo) de la cera (V. más adelante).

11. Rebusca de la grasa de lana y sus productos (estearina o cera de la grasa de lana).—Extráense de la cera los alcoholes superiores e hidrocarburos del modo indicado en el n. 8 (método Leys) y sobre su mezcla se ensaya la reacción de la colesterina con cloroformo y ácido sulfúrico (V. Métodos generales, n. 19, Alcoholes superiores).

12. Determinación del agua y de impurezas extrañas varias.—Unos 5 gr de la muestra de cera se calientan a 100°-105° hasta peso constante: la pérdida de peso corresponde al agua. El residuo se disuelve en benzol caliente, y si queda por disolver una porción apreciable se filtra, se recoge lo insoluble en el filtro (tarado), se lava bien con benzol caliente, se deseca a 100° y se pesa.

En el residuo insoluble en el benzol se buscan las substancias minerales o amiláceas, por los métodos habituales.

13. Rebusca de los colores extraños.—1 gr aproximadamente de cera raspada se agita con amoníaco: en presencia de *cúrcuma* se obtiene una coloración rojo-obscura.

Para revelar los *colores del alquitrán* se extrae la cera con alcohol de 90°-95° en caliente; se enfría a 15° por algunas horas, se filtra, se evapora el filtrado y en el residuo se buscan los colorantes artificiales (V. Colores del alquitrán en el tomo II). De ordinario para teñir las imitaciones o los sucedáneos de la cera se emplean pequeñísimas cantidades de los llamados colores Sudán, que con ácido clorhídrico concentrado viran al rosa.

14. Reconocimiento de la cera de abejas en sus mezclas con otras substancias.—Para saber si otros géneros diversos, como por ejemplo parafinas, grasas, bujías, frutos y flores artificiales, lápices litográficos, másticos, encáusticos, ungüentos, emplastos, papel y telas enceradas, contienen cera de abejas, hay que probar la existencia del alcohol miricílico. Esta investigación se puede efectuar indirectamente determinando el número de acetilo, o bien transformando el alcohol miricílico en ácido melísico. Pero esto sólo es posible cuando están excluídas otras substancias que contienen alcoholes superiores, como la grasa de lana y sus productos. La cera carnauba, que también contiene alcohol miricílico, se comporta como la cera de abejas, y de manera semejante se comporta también la cera de insectos, que contiene el alcohol cerílico.

a) Reconocimiento mediante el número de acetilo. La substancia en examen (1) se saponifica y luego se extrae la parte insa-

(1) Si se trata de emplastos, papeles o telas enceradas, se extrae la muestra con alcohol hirviente, se filtra, se evapora el filtrado y se examina el residuo.

ponificable por los métodos usuales, o preferentemente por el de Leys (V. n. 8); luego se determina el número de acetilo de lo insaponificable (Métodos generales, 11). Si este número resulta nulo, se puede excluir la presencia de la cera; en cambio si se halla un número de acetilo es admisible la presencia de cera, cuya cantidad se puede calcular aproximadamente sabiendo que el número de acetilo de los alcoholes superiores de la cera es por término medio de 122 y que la cera contiene por término medio 40 por 100 de alcoholes superiores.

b) Reconocimiento por transformación del alcohol miricílico en ácido melísico. 5 gr de substancias insaponificables, extraídas como para el ensayo precedente, se mezclan íntimamente con unos 10 gr de cal sodada y un poco de sosa cáustica en polvo; pónese todo en un grueso tubo de ensayo que se hunde en un baño de arena y se calienta a 200°-220° por dos horas. La temperatura se mide con un termómetro introducido en la substancia, con el cual se agita de vez en cuando la mezcla. Déjase enfriar, extráese la substancia con éter de petróleo, se evapora el disolvente y se pesa el residuo. Si el peso hallado resulta ser igual, exacta o aproximadamente, al de la substancia empleada, se excluye la presencia de cera; en cambio si el peso del extracto petrólico es sensiblemente inferior al de la substancia empleada, la presencia de cera es admisible. En este último caso la diferencia entre los 5 gr de substancia empleada y el peso del residuo representa el alcohol miricílico contenido en 5 gr de substancias insaponificables. Sabiendo además el tanto por 100 insaponificable contenido en la substancia en examen, se puede calcular el alcohol miricílico contenido en 100 partes de la misma substancia, y por lo tanto aproximadamente la cera por 100 presente, sabiendo que por término medio 38 partes de alcohol miricílico corresponden a 100 gr de cera.

* * *

Para apreciar la pureza de una cera hay que basarse en primer lugar en los resultados de las determinaciones de los diversos caracteres, teniendo en cuenta naturalmente el origen y la clase de cera en examen; si todos o alguno de los caracteres salen de los límites señalados en la tabla XLIX, según el origen y la clase de la cera, se tratará de cera no genuina.

Un descenso del peso específico indica presencia de parafina o ceresina, ácido esteárico, sebo; un aumento indica presencia de cera carnauba, cera del Japón, colofonia.

El punto de fusión es rebajado por la cera japonesa, por la estearina, por el sebo, por la parafina; y elevado por la cera de insectos, la cera carnauba, la colofonia.

También los números de acidez, de saponificación, de los éteres, de razón, de yodo y el grado refractométrico están más o menos influídos por la presencia de diversas substancias extrañas, como resulta claramente

del siguiente cuadro, en el que están parangonados los caracteres medios de la cera virgen común, con los de las substancias más frecuentemente empleadas para sofisticarla.

	Peso específico a 15° *a*	Punto de fusión *b*	Núm de acidez *c*	Núm. de saponificación *d*	Núm. de los éteres *e*	Núm de razón *f*	Núm. de yodo *g*	Grado refractométrico a 40° *h*
Cera de abejas	0,964	63°	20	95	75	3,70	10	44
Cera de insectos	0,970	82°	0	63	63	63	—	46
Cera carnauba	0,995	85°	4	79	75	18,75	10	66
Cera del Japón	0,990	53°	20	220	200	10	9	47
Estearina .	—	menos de 55°	195	195	0	0	—	—
Sebo	0,948	42°	4	195	191	48	40	47
Resina (colof.).	1,100	más de 70°	180	190	10	0,06	115	—
Parafina . . .	0,870	menos de 65°	0	0	0	0	0	22
Ceresina. . .	0,920	más de 60°	0	0	0	0	0	40

Hay que observar, sin embargo, que se pueden preparar mezclas, con cera de abejas o sin ella, tales que tengan los caracteres correspondientes a la cera pura. Por esto si bien puede tenerse la seguridad de estar adulterada una cera cuyos caracteres son anormales, no se puede afirmar, en cambio, que sea genuina una cera cuyos caracteres sean normales. En este caso hay que recurrir a los ensayos expuestos en los números 6 a 11.

GRASA DE LANA

Obtiénese de la lana mediante lavados con soluciones de jabón o de carbonatos alcalinos, o mediante la extracción con disolventes (sulfuro de carbono, bencina).

La grasa bruta se utiliza especialmente para preparar lanolina y grasa de lana destilada, de la cual se obtienen la oleína y la estearina de grasa de lana. De estos últimos productos se trata en el capítulo siguiente (Productos industriales derivados de las materias grasas); aquí se trata sólo de la grasa bruta y de la depurada y de la lanolina.

A. Grasa de lana bruta

Tiene consistencia sebácea, color amarillento hasta moreno, olor desagradable especial. Es poco soluble en el alcohol, soluble en el éter, cloroformo, bencina, etc.; se saponifica con dificultad. Sus caracteres físicos y químicos se exponen más adelante en la tabla XLIX, de las ceras animales. Tiene poder rotatorio dextrógiro ($\alpha\,{}^{35°}_{D} = 6°$ a $9°$ aproximadamente en solución clorofórmica). Su número de acidez puede variar de 10 a 50 aproximadamente (5-25 por 100 de ácidos libres, calculados en ácido oleico) según el modo de extracción. Por calcinación deja pocas cenizas (1-5 por 100).

Contiene notables cantidades de substancias insaponificables (40-50 por 100), constituídas principalmente por colesterina e isocolesterina, y por esto da la reacción cromática de estos alcoholes superiores con cloroformo y ácido sulfúrico (V. Métodos generales, número 19, 1. Alcoholes superiores). Puede contener además notables cantidades de agua y de diversas impurezas extrañas.

La grasa de lana bruta se identifica fácilmente por sus caracteres externos y por la reacción de la colesterina. Para su análisis basta ordinariamente determinar el contenido en agua, impurezas extrañas y cenizas, a veces el número de acidez, y el contenido en substancias insaponificables, por los métodos habituales (V. Métodos generales).

JUNTA DE INTERCAMBIO Y PUBLICACIONES

Grasa de lana depurada (Lanolina)

La grasa de lana depurada tiene consistencia de ungüento, es pegadiza, de color amarillo claro, poco alterable al aire, y de olor débil especial. Puede mezclarse o emulsionarse de un modo estable con grandes cantidades de agua (hasta más de 100 p.); la grasa mezclada con 20-30 por 100 de agua toma más especialmente el nombre de *Lanolina*.

Es poco soluble en el alcohol frío, mucho más en el alcohol absoluto hirviente; soluble en éter y cloroformo, pero dando líquidos turbios cuando contiene agua. Sus caracteres están expuestos en la tabla XLIX.

Vertiendo con cuidado una solución de 0,1 gr de lanolina purgada del agua en 5 cm^3 de cloroformo, sobre 5 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado, en la zona de contacto de los dos líquidos se produce una coloración rojo parda subida, que a las 24 horas alcanza el máximo de intensidad.

Los ensayos más importantes que deben realizarse sobre la *lanolina*, especialmente sobre la destinada a usos farmacéuticos, son los siguientes:

1. Determinación del agua y cenizas.—10 gr de lanolina se calientan a 100°-110° hasta peso constante. Luego se incinera con cuidado y se pesa el residuo.

2. Determinación de la acidez.—Determínase como se describe en Métodos generales, n. 7.

Según la Farmacopea oficial italiana, la prueba de la acidez se efectúa disolviendo 2 gr de lanolina en 20 cm^3 de éter de petróleo, agregando 2 gotas de solución de fenolftaleína y 0,5 cm^3 de solución decinormal de hidrato sódico: el líquido debe teñirse en rojo persistente.

3. Otros ensayos.—Caliéntase la lanolina con solución acuosa de sosa cáustica, y se observa si despide olor amoniacal. 10 gr de

lanolina se calientan al baño maría con 50 gr de agua: ha de formarse en la superficie del agua una capa de grasa fundida, límpida y poco colorada. Con lanolina impura se obtiene en cambio una masa parda, turbia y espumosa.

* * *

La lanolina pura anhidra debe contener solamente vestigios de humedad; la emulsionada con agua no ha de contener más de 30 por 100 de agua. Además no ha de dejar más que indicios de cenizas (como máximo 0,05 por 100); no debe dar reacción ácida con el papel de tornasol y ha de corresponder al ensayo de la Farmacopea oficial italiana señalado en 2, y calentada con solución de sosa no ha de despedir olor amoniacal. [La Farmacopea oficial española, además del ensayo con el agua caliente señalado en 3, y la reacción del ácido sulfúrico sobre la solución clorofórmica, prescribe los siguientes: Disuelta en el anhídrido acético y adicionada de algunas gotas de ácido sulfúrico, toma una coloración pardo-azulada, que pasa a verde. Calcinada en una lámina de platino no debe dejar residuo.]

ESPERMACETI

Parte sólida que se obtiene por enfriamiento y expresión del aceite contenido en las cavidades cefálicas del Catodon macrocephalus (Cachalote) y especies afines.

El espermaceti refinado o puro del comercio se halla en masas blancas, duras, cristalinas (laminillas delgadas), ligeramente untuosas al tacto, casi inodoras; al aire se vuelve amarillento y se enrancia.

Es soluble en el alcohol hirviente, en cuyo seno cristaliza por enfriamiento; es también soluble en el éter, en el cloroformo, en el benzol, en el sulfuro de carbono; muy poco soluble en el alcohol de 98° frío, e insoluble en el alcohol de 90° y en el agua.

Sus caracteres físicos y químicos están expuestos en la tabla XLIX.

El espermaceti está compuesto, en su mayor parte, por *Cetina* (éter cetílico del ácido palmítico), fusible a 53°,5. Contiene 50-52 por 100 de substancias insaponificables.

Reconocimiento de las sofisticaciones.—Sofistícase con ceresina o parafina, ácido esteárico (estearina), sebo, cera, aunque raramente, porque la adición de substancias extrañas le hace perder fácilmente la estructura cristalina característica.

Para apreciar la pureza de un espermaceti se determina su punto de fusión, sus números de acidez y de saponificación, su contenido en substancias insaponificables (V. Métodos generales, números 4, 7, 8, 19). Las adiciones de estearina y de cera dan número de acidez; las de sebo y otras grasas aumentan el número de saponificación; las de parafina y ceresina rebajan el número de saponificación y aumentan el contenido en substancias insaponificables.

Hay que atender además a los dos siguientes ensayos, prescritos por la Farmacopea oficial italiana:

1. SOLUBILIDAD EN BENZOL. 1 gr de espermaceti se disuelve en 3 gr de benzol calentando ligeramente: por enfriamiento el líquido debe mantenerse límpido.

2. INVESTIGACIÓN DEL ÁCIDO ESTEÁRICO. Hiérvese 1 gr con 50 cm^3 de alcohol de 90° y 1 gr de carbonato sódico seco, y luego se filtra: el filtrado, acidificado con un ácido diluído, debe quedar apenas opalescente: si precipita existe ácido esteárico.

* * *

Según la Farmacopea oficial italiana, el espermaceti puro no ha de oler a pescado; ha de tener un peso específico de 0,940-0,950; debe fundir a 50°-54° y cuando ha recristalizado en el alcohol, a 54°-55°, la solución alcohólica no ha de presentar reacción ácida; debe corresponder a los ensayos números 1 y 2 últimamente descritos.

ACEITE DE ESPERMACETI

Parte líquida del aceite contenido en las cavidades cefálicas del cachalote y especies afines.

El aceite de espermaceti refinado ordinario del comercio es líquido, casi incoloro o amarillo claro, escurridizo, casi inodoro.

Es una cera líquida, estando constituído en su mayor parte por los éteres de uno o varios alcoholes superiores con ácidos grasos de la serie del ácido oleico (ácido fisetoleico). Contiene 37-45 por 100 de alcoholes superiores (substancia insaponificable) y aproximadamente 60 por 100 de ácidos grasos combinados con dichos alcoholes; contiene pequeñísimas cantidades de ácidos libres (0,1-0,4 por 100) y se enrancia muy difícilmente. Sus caracteres están expuestos en la tabla XLIX.

Reconocimiento de las sofisticaciones.—Sofistícase a menudo con aceites minerales y con aceites grasos. Tales sofisticaciones se pueden descubrir mediante la determinación del peso específico, de los números de saponificación y de yodo, de las substancias insaponificables, ateniéndose a los criterios siguientes:

1. ACEITES MINERALES. Rebajan el número de saponificación y elevan el contenido en substancias insaponificables. Haciendo luego hervir la porción insaponificable con anhídrido acético, y enfriando, los aceites minerales se separan casi totalmente del líquido (V. Métodos generales, n. 19).

2. ACEITES GRASOS. Elevan el peso específico y el número de saponificación; disminuyen el contenido en substancias insaponificables. Reconócense por la presencia de glicerina del modo indicado en Cera, n. 10.

TABLA XLIX. **Caracteres de las ceras** (1)

CLASE DE LA CERA	t.	Peso específico	Punto de fusión (grados C)	Punto de solidificación (gr. C)	Refracción al Butirrefrac. Zeiss t.		Núm. de acidez *A*	Núm. de saponificación	Núm. de los éteres *E*	Núm. de razón $\frac{E}{A}$	Núm. de yodo	Substancias insaponificables %
Ceras animales												
Cera de abejas ordinaria, bruta.	15	0,941-0,976 (0,964)	60,5-66,5 (63)	60-61	40	43,2-45,7 (44)	16,7-23,6 (20)	88-106 (95)	65,9-85,0 (75)	2,8-4,5 (3,7)	5,7-17,1 (10)	48-58
(*Apis mellifera*)	100	0,815-0,820										
Íd. - íd. - blanqueada al sol	15	0,964-0,973 (0,966)	63-64	61-62	40	44	19-23 (20)	90-98 (95)	71-76 (75)	3-7	—	—
	100	0,818-0 827										
Íd. - íd. - blanqueada químicamente . . .	—	—	63-64	61-62	—	—	16,8-24	93-108	71-84	3-4	1-11	—
Íd. - íd. - de presión . .	—	—	—	—	—	—	21-22	81	59-60	3	—	—
Íd. - íd. - de extracción (con disolventes). . .	15	0,949-0,984	59-72	—	—	—	15-28	64-102	49-78	2,4-3,4	—	—
Cera de abejas de la India (Cera de Ghedda) bruta	15	0,966	60-69 (63-64)	—	40	44-46	5-13 (7-8)	75-145 (100)	70-124 (93)	7-18 (13)	3-12 (8-9)	—
(*Apis dorsata, Apis florea, Apis indica*)												
Cera de insectos (Cera china)	15	0,926-0,970 (0,970)	81-83	80-81	40	46	0	63-93 (63)	63-93 (63)	63	1-2	49-50
(*Coccus ceriferus* Fabr.)	100	0,810										
Grasa de lana, bruta .	15	0,973	39-42	—	—	—	10-50	77-146	—	—	20-35	40-50
Íd. - purificada . . .	15	0,978	36-42	38-40	—	—	0-1	98-127	—	—	10-29	—
(*Lanolina anhidra*)	100	0,901-0,902						(100)				
Espermaceti	15	0,940-0,960	44-55	43-48	—	—	0-5	108-135	—	—	5-9	50-54
	100	0,808-0,842										
Aceite de espermaceti	15	0,875-0,890	—	—	25	54	—	117-150	—	—	62-90	37-42
	100	0,883						(132)			(80-82)	
Aceite de Ballena rostrata	15	0,876-0,905	—	—	—	—	—	121-136	—	—	67-85	37-42
(*Hiperoodon rostratus*)	100	0,827										
Ceras vegetales												
Cera candelilla . . .	15	0,950-0,993	67-92	64-75	—	—	10-21	47-65	34-53	—	12-20	65-77
(*Euphorbia antisiphilitica*)												
Cera Carnauba . . .	15	0,990-1,000 (0,995)	83-86	80	40	65-69	4-8 (4-5)	79-95 (79-80)	75-80 (75-76)	18-19	7-13 (10)	—
(*Coripha cerifera* L.)	100	0,842	(85)									
Cera de Okuba . . .	15	0,920	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(de los frutos de *Myristica okuba*)												
Cera de Palma. . . .	15	0,992-0,995	102-105	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(*Ceroxylon andicola*)												
Cera de Pisang o Banano.	15	0,965-0,970	79-81	—	—	—	2-3	109	—	—	—	—
(*Musa spec.*)												
Cera de Rafia	15	0,950	80-82	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(*Raphia Ruffia*)												
Cera de Rhimba . . .	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(1) Los números entre paréntesis indican los límites y los promedios más comunes.

CAPÍTULO X

PRODUCTOS INDUSTRIALES DERIVADOS DE LAS MATERIAS GRASAS

Los productos industriales más importantes elaborados partiendo de las materias grasas son: el aceite de linaza cocido, los aceites oxidados, los aceites endurecidos o hidrogenados, los aceites para rojo turco, la oleína, la estearina, las bujías, los jabones, la glicerina.

Los métodos de análisis de estas materias son en gran parte los mismos que se usan para el análisis de las materias grasas, es decir, están fundados principalmente en las determinaciones de los diversos caracteres (peso específico, punto de fusión, números de acidez, de saponificación, de yodo, etc.), para las cuales se usan los mismos procedimientos descritos en el capítulo precedente, Métodos generales. Las investigaciones especiales se describirán a medida que vaya presentándose la ocasión en los artículos que siguen.

ACEITE DE LINAZA COCIDO

El aceite de linaza cocido es flúido, pero más espeso y viscoso que el crudo, tiene color amarillo más o menos pardusco o pardo, olor especial; pero se obtiene también un tipo muy espeso, casi pastoso, de color pardo con fluorescencia verdosa, y olor muy marcado.

El aceite de linaza cocido, en general, se distingue del ordinario o crudo por el aspecto, el olor, el peso específico elevado (0,937 a 0,99), por la presencia de secantes (salvo el cocido sin secante, que se distingue sin embargo fácilmente por otros caracteres) y especialmente por la facilidad con que se seca.

El aceite de linaza cocido puede hallarse mezclado o sofisticado con resina, aceite de resina, aceites minerales, aceites de peces o de cetáceos, aceites vegetales diversos (colza, soja, etc.). Su análisis comprende principalmente las determinaciones y los ensayos siguientes:

1. Determinación del peso específico - Número de yodo - Número de saponificación - Número de acidez. — Se procede según los métodos ordinarios descritos en el capítulo precedente, Métodos generales.

2. Reconocimiento de los aceites extraños.—Se procede según los métodos expuestos para el análisis del aceite de linaza ordinario (página 546).

3. Substancias insaponificables y aceites volátiles.—Algunos gramos de aceite se saponifican con potasa alcohólica del modo ordinario, y luego se diluye con 2-3 vol. de agua: si el aceite es puro se obtiene una solución clara o con algún ligero copo de hidróxido de plomo o de manganeso, en presencia de secantes; si el aceite contenía aceites minerales o de resina, la solución resulta turbia.

Destilando el aceite en corriente de vapor, pueden obtenerse en el destilado la esencia de trementina o la bencina que existan en el aceite dado.

La determinación cuantitativa de las substancias insaponificables se lleva a cabo con los métodos descritos en la página 522.

4. Reconocimiento de la resina.—Se sacude el aceite en examen con un vol. igual de alcohol de unos 70°, se separa el líquido alcohólico, se evapora, y sobre el residuo se ensaya la conocida reacción de Morawski (pág. 525).

Claro está que los aceites cocidos con los resinatos contienen pequeñas cantidades de resina debidas al secante. Una adición de resina sólo podrá admitirse cuando el extracto alcohólico sea abundante y el número de acidez del aceite en examen sea elevado (al menos superior a 12, Véase más adelante).

5. Rebusca del secante.—Verifícase sobre las cenizas del aceite de examen, o bien disolviendo el aceite en el éter, agitando con ácido nítrico diluído, y buscando el metal en la solución nítrica según los métodos comunes del análisis cualitativo. Búscanse: plomo, manganeso, calcio, zinc, cobalto.

6. Prueba de la secantividad.—Una gota del aceite se extiende uniformemente sobre una placa de vidrio de 5×10 cm, se abandona en un local al abrigo de los rayos solares directos, a una temperatura de 15°-20°. De vez en cuando se observa cómo avanza la desecación, tocando fuertemente con un dedo la capa aceitosa: la desecación se dará por terminada cuando no se advierta adherencia alguna entre el dedo y la superficie untada de aceite.

Después se calienta a 100° y se observa si se producen grietas.

Además se mezclan íntimamente 25 p. de aceite con 20 p. de blanco de zinc, o de minio, y con la pasta obtenida se embadurna una lámina de hierro, que luego se deja secar como en el caso precedente.

* * *

Un buen aceite de linaza cocido debe cumplir los requisitos siguientes:

El cocido a temperatura moderada ha de tener poco color, y mezclado con blanco de plomo o de zinc puros ha de dar una pasta perfectamente blanca.

Su *peso específico* no ha de ser inferior a 0,935. Ordinariamente está comprendido entre 0,935 y 0,948, pero el aceite calentado a temperatura muy elevada (doble cocido, quemado) puede llegar hasta a 0,99. La presencia de aceites extraños (vegetales, animales, minerales) rebaja el peso específico.

El *número de yodo* puede variar de 150 a 172 en los aceites cocidos claros; en los fuertemente cocidos y espesos puede descender hasta 70.

El *número de saponificación* debe estar comprendido entre 190-195. La presencia de aceite de colza y especialmente de aceites minerales o de resina rebaja este número.

El *número de acidez* no ha de exceder de 12 (ordinariamente está comprendido entre 7 y 10). La presencia de resina libre lo eleva.

No ha de contener *aceites extraños* ni *resina libre*.

El contenido de *substancias insaponificables* no ha de exceder de 2 por 100.

La cantidad de *secante* ha de ser tal que el aceite no deje más del 1 por 100 de cenizas.

En las *pruebas de secantividad* los aceites claros deben secarse completamente en 20 horas; los obscuros en 12 horas. Después de calentar a 100°, la película seca no ha de presentar grietas, y debe poder separarse en escamas al rascarla con un cuchillo. Amasado con blanco de zinc o con minio, debe secarse completamente en 24 horas.

ACEITES OXIDADOS

(Aceites insuflados)

Obtiénense haciendo pasar una corriente de aire a través de un aceite graso, a la temperatura de unos 70° a 120°, hasta que el aceite se haya vuelto espeso y viscoso, aproximadamente como el aceite de ricino. A tal fin se usan ordinariamente los aceites de colza, de algodón, de maíz, de pies y de peces.

Los aceites insuflados, en general, son líquidos densos, viscosos, de color rojo obscuro, con olor especial (de aceite cocido). Con respecto a sus respectivos aceites originales, presentan mayores peso específico, grado refractométrico y número de saponificación; y menor número de yodo (tabla de la pág. 597). Además, contienen notables cantidades de oxiácidos y es su característica dar ácidos grasos

de color pardo obscuro (casi negro en los aceites insuflados de peces), sólo parcialmente solubles en éter de petróleo.

El análisis de estos productos puede referirse principalmente a los dos casos siguientes:

1. Origen del aceite insuflado.—Es bastante difícil determinar la naturaleza del aceite originario de que proviene un aceite oxidado; las reacciones cromáticas específicas no se manifiestan en los aceites oxidados. Para orientarse de un modo aproximado hay que tener por base los siguientes criterios.

Los ácidos grasos del aceite oxidado de *colza* son líquidos y sus sales de plomo son en su mayor parte solubles en el éter.

Los ácidos grasos del aceite oxidado de *algodón* son sólidos y sus sales de plomo son parcialmente solubles en el éter.

Los ácidos grasos de los aceites oxidados de *peces* son negruzcos. Saponificando estos aceites se separa una substancia negra peceña insoluble en la potasa, en el alcohol, en el éter, semejante a la linoxina del aceite de linaza. Este hecho no se presenta con los aceites oxidados vegetales o de pies. Además, los aceites insuflados de peces son los que presentan la mayor densidad, acompañada del más elevado número de yodo.

Los aceites oxidados de *pies* presentan en cambio el mismo peso específico que los aceites oxidados vegetales, pero un número de yodo menor.

2. Mezclas de aceites insuflados y aceites minerales.—Las mezclas de aceite mineral pesado y aceite oxidado (5 a 30 por 100 aproximadamente) constituyen buenos lubrificantes para máquinas marinas.

Tales productos se reconocen por el olor y con el ensayo siguiente: 10 gr del aceite en examen se saponifican con 25 cm^3 de potasa alcohólica del modo acostumbrado, calentando por media hora al baño maría con refrigerante de reflujo y agitando con frecuencia; luego, sin evaporar el alcohol, se pasa todo a un embudo de llave, se diluye con 150 cm^3 de agua, se agita suavemente y con cuidado, se deja en reposo, y cuando el líquido se ha dividido netamente en dos estratos se quita el líquido inferior, se recoge aparte el aceite mineral que sobrenadaba (auxiliándose con un poco de éter), se deseca y se pesa.

Por otra parte se acidifica el líquido acuoso y se separan los ácidos grasos: éstos deben presentar los caracteres de los aceites oxidados, es decir ser pardos y no completamente solubles en aceite de petróleo (V. también en la pág. 595).

Algunos ejemplos de caracteres de aceites insuflados, comparados con los de los respectivos aceites originales, están expuestos en este cuadro:

CLASES		Peso específico a 15°	Refracción al Butiro-rrefract. Zeiss a 15°	Núm. de saponificación	Núm. de yodo	Oxiácidos insol. en éter de petróleo %
Aceite de Colza. . .	ordinario	0,912-0,917	68-69	170-181	94-106	0
	oxidado .	0,967-0,977	80	197-268	46-65	20-28
Aceite de Algodón. .	ordinario	0,922-0,925	68	191-198	107-110	0
	oxidado .	0,972-0,979	80-81	213-226	50-66	26-29
Aceite de Pie de buey	ordinario	0,921	62	194	71	—
	oxidado .	0,972	73-74	241-242	33	—
Aceite de Peces. . .	ordinario	0,925	78	190-191	134	—
	oxidado .	0,980-0,985	90-91	247-248	73-74	—

ACEITES ENDURECIDOS O HIDROGENADOS

Productos que se obtienen sometiendo los aceites grasos líquidos, vegetales o animales, a la acción del hidrógeno a una temperatura de 130°-140°, en presencia de una substancia catalítica, ordinariamente níquel reducido, finamente dividido, o también paladio o platino o diversos óxidos metálicos.

Los aceites grasos líquidos no saturados (oleico, linoleico, etc.) de los glicéridos de los aceites mencionados se transforman en ácido esteárico sólido y así los aceites se vuelven concretos.

Estos productos, que se hallan también en el comercio con los nombres de *Talgol*, *Candelita*, *Coryphol*, se obtienen ordinariamente hidrogenando los aceites de animales marinos (en especial aceite de ballena); pero se pueden preparar también partiendo de aceites vegetales (algodón, soja, ricino, etc.).

Los aceites endurecidos, en general, son sólidos, de la consistencia del sebo (si la hidrogenación fué muy prolongada llegan a adquirir la consistencia de la cera); tienen color, olor y sabor persistentes, semejantes a los del sebo, pero que no recuerdan el aceite de que provienen. Funden de ordinario entre 40° y 50° y los fuertemente hidrogenados a temperaturas mayores todavía. Los ácidos grasos funden a temperatura inferior en 2°-3° a la de la grasa neutra. Su número de acidez es poco considerable; su número de saponificación es normal (190-195); el número de yodo depende del grado de hidrogenación, y puede descender hasta pocas unidades.

Los aceites hidrogenados dan las reacciones cromáticas generales de los aceites originales, aproximadamente como éstos, es decir, las reacciones de Hauchecorne, de Heydenreich, de Bellier, si provienen de aceites vegetales; de Tortelli y Jaffe si provienen de aceites de animales marinos. Pero no dan la reacción de los octobromuros de Halphen para los aceites de animales marinos (V. pág. 576), ni las de Halphen y de Milliau para el aceite de algodón; pero el

aceite de algodón parcialmente hidrogenado, aun resultando sólido, da aún bastante marcadamente la reacción de Halphen.

En los aceites hidrogenados se encuentran inalteradas las substancias insaponificables (fitosterinas y colesterinas) de los aceites originales. Hállanse además, ordinariamente, vestigios del catalizador (casi siempre níquel).

Las investigaciones analíticas que pueden realizarse sobre tales productos son las siguientes:

1. **Caracteres y reconocimiento.**—Entre los caracteres de los aceites endurecidos tienen especial importancia, además de los organolépticos, el punto de fusión, el punto de solidificación de los ácidos grasos (título), los números de acidez, de saponificación y de yodo.

Para reconocer el origen de un aceite endurecido hay que recurrir a la extracción de las substancias insaponificables (esterinas) en él contenidas y a su identificación (V. Grasa de cerdo): los aceites endurecidos animales contienen colesterina, los vegetales contienen fitosterina.

Por medio de la reacción Tortelli-Jaffe (pág. 577) se puede también tener un indicio de si se trata de aceite endurecido de animales marinos.

2. **Reconocimiento del catalizador** (*níquel*).—Puede hacerse en las cenizas del producto, o bien, según Fortini, del modo siguiente:

5-10 gr de la grasa se calientan por media hora al baño maría, con otro tanto ácido clorhídrico concentrado, agitando a menudo y enérgicamente; fíltrase el ácido por filtro mojado, en una cápsula, se evapora a sequedad y el residuo se humedece con alguna gota de una solución alcohólica al 1 por 100 de dimetilglioxima: en presencia de níquel se obtiene una coloración roja, que se hace más perceptible alcalinizando ligeramente con una gota de amoníaco diluído.

Si el extracto del ácido tiene mucho color, conviene redisolverlo en un poco de agua y decolorarlo con negro animal.

ACEITE PARA ROJO TURCO

Obtiénese tratando el aceite de ricino con ácido sulfúrico, eliminando luego el exceso de ácido mediante lociones con agua y solución de sulfato sódico, y saturando más o menos completamente con amoníaco o sosa. Está esencialmente constituído por *Sulforricinato de amonio* o por *Sulforricinato de sodio*. Es un líquido límpido, amarillo, con olor de aceite de ricino. Mezclado con una pequeña cantidad de agua, se disuelve; luego, prosiguiendo la adición de agua (10 volúmenes de agua por 1 volumen de aceite), se obtiene una emulsión blanca, perfecta y persistente por algunas horas, la cual presenta una reacción ligeramente ácida para el papel de tornasol. Los sulforricinatos saturados completamente con amoníaco o sosa se

disuelven en el agua en todas proporciones: pero basta agregar a la solución algunas gotas de ácido acético, hasta reacción ligeramente ácida, para obtener una emulsión. Agregando un exceso de ácido o de cloruro sódico, tanto a la emulsión como a la solución de un sulforricinato, se separa una capa aceitosa.

Los sulforricinatos se disuelven completamente en el amoníaco, y la solución no se enturbia por dilución con agua. En alcohol la disolución es completa.

El sulforricinato amónico se reconoce en que calentado con sosa despide olor de amoníaco. El de sosa se reconoce quemando algunos gramos en una cápsula y ensayando el residuo de la incineración.

El genuino aceite para rojo turco es a veces substituído con preparados análogos a base de aceite de oliva, de cacahuete, de algodón, de resina o de ácido oleico sulfonados; no es raro tampoco hallarle sofisticado con aceite mineral.

Además hay que tener presente que a base de sulforricinatos y sulfoleatos también se encuentran algunos aceites emulsivos para lubrificación, de los cuales se trata en el Capítulo Aceites minerales (pág. 495).

El análisis del aceite para rojo turco comprende las determinaciones y reconocimientos siguientes, entre los cuales tienen especial importancia, para la evaluación del producto, los indicados en los n. 2 y 5.

1. Solubilidad y emulsividad.—2-3 cm^3 del aceite en examen y 1 volumen igual de agua deben dar una disolución completa; agregando luego unos 10 volúmenes de agua, debe obtenerse una solución homogénea persistente, de reacción ligeramente ácida.

Con amoníaco diluído debe conseguirse una disolución completa y el líquido ha de mantenerse límpido aun diluyéndolo con mucha agua.

2. Determinación de la grasa total.—En un matraz cónico se pesan 10 gr del aceite en examen, se agregan 50 cm^3 de agua, se calienta un poco, se agregan 25 cm^3 de ácido clorhídrico diluído (1 : 5), se hierve por 3-5 minutos (hasta que la grasa fundida quede límpida), se deja enfriar se pasa a un embudo de llave, se lava el matraz con un poco de agua y 200 cm^3 de éter, que se vierte también en el embudo de llave; sacúdese fuertemente, déjase en reposo, quítase el líquido acuoso ácido, y se lava la solución etérea por tres veces con 15 cm^3 de agua cada vez, reuniendo estas aguas de loción al precedente líquido acuoso ácido y conservando la mezcla para la determinación del ácido sulfúrico (V. n. 3). Por fin se vierte la solución etérea en un matraz cónico, se destila la mayor parte del éter; el residuo se pasa a un vaso tarado, se deja evaporar el éter restante, se deseca por 1-2 minutos a la llama directa (paseando una llama moderada por debajo del vaso hasta que la grasa deja

de dar espuma), luego en estufa a 105° por media hora, y se pesa.

El peso de grasa así hallado, multiplicado por 10, da el tanto por ciento de grasa total contenido en el aceite en examen.

La misma grasa sirve luego para investigar la naturaleza del aceite, según el n. 5.

3. Determinación del ácido sulfúrico.—Al líquido acuoso ácido separado de la grasa total del modo descrito en el número precedente, se agrega cloruro de bario, luego se recoge y se pesa el sulfato de bario y de él se deduce el SO_3 contenido en 100 gr del aceite en examen. Así se obtiene el *ácido sulfúrico* (en SO_3) *total*.

Por otra parte, se determina el *ácido sulfúrico en estado de sulfato amónico o sódico*, tratando 10 gr del aceite en examen con una solución saturada de cloruro sódico (exenta de sulfatos) filtrando por filtro mojado, lavando bien con más solución saturada de cloruro sódico, diluyendo el filtrado y precipitando en él los sulfatos mediante el cloruro de bario.

Restando luego el SO_3 por 100 en estado de sal amónica o sódica, del SO_3 por 100 total, se tendrá el *ácido sulfúrico* (SO_3) *en estado de sulforricinato*, el cual, multiplicado por 4,725, da el contenido por 100 de *ácido sulforricinoleico* en el aceite en examen.

4. Determinación de la grasa neutra.—30 gr del aceite en examen se disuelven (en embudo separador) en 50 cm^3 de agua, 20 de amoníaco y 30 de glicerina; agítase todo por dos veces consecutivas con 100 cm^3 de éter cada vez las soluciones etéreas, reunidas, se lavan varias veces con agua y se destilan; el residuo se deseca a 100° y se pesa.

El peso de este residuo multiplicado por 100 y dividido por 30, da el tanto por ciento de grasa neutra contenida en el aceite en examen.

5. Naturaleza del aceite.—Para asegurarse de que un aceite para rojo turco ha sido preparado con aceite de ricino o con otros aceites, o sofisticado con aceites minerales, se examina la grasa total obtenida de la manera descrita en el n. 2.

Sobre esta grasa se determinan, ante todo el número de yodo y el de acetilo un número de yodo superior a 70, y un número de acetilo inferior a 140 demuestran desde luego que el aceite en examen no proviene de aceite de ricino puro. Pueden ensayarse a continuación las reacciones cromáticas específicas de los diversos aceites (algodón, sésamo).

También hay que observar que los aceites emulsivos preparados con aceites de oliva, de algodón, de colza, de sésamo y semejantes, no dan de ordinario con el alcohol una solución límpida, como la da el aceite emulsivo de ricino puro.

Para descubrir los aceites minerales o de resina se procede al ensayo de la saponificación.

6. Determinación del amoníaco o de la sosa.—7-10 gr del aceite en examen se disuelven en un poco de éter y la solución se extrae por cuatro veces consecutivas con ácido sulfúrico diluído (1 parte de ácido conc. y 6 partes de agua). Los líquidos ácidos se destilan con un exceso de sosa, si se trata de sulforricinato amónico, y se hace absorber el amoníaco por un ácido valorado; o bien se evaporan a sequedad, si se trata de sulforricinato sódico, y se pesa la sosa en estado de sulfato.

7. Investigación del hierro.—Agítase el aceite con ácido sulfúrico diluído y algunas gotas de solución de prusiato amarillo, se agrega éter, se agita más y se abandona en reposo. Si existe hierro se forma un anillo azul más o menos perceptible en la zona de contacto de los dos líquidos.

* * *

Los buenos aceites para rojo, preparados con aceite de ricino, contienen, de ordinario, de 45 a 60 por 100 de substancia grasa total (el resto es agua); pero se encuentran clases aun más concentradas, con 85-90 por 100 de grasa (aceites dobles). Los aceites para rojo con unos 45 por 100 de materia grasa tienen un peso específico a 15° de 1,017 a 1,035. La mayor parte de la substancia grasa está constituída por sulfoácidos insolubles y una pequeña porción de sulfoácidos solubles; la grasa neutra está contenida sólo en pequeña proporción (1-2 por 100). La presencia del hierro debe excluirse.

OLEÍNA
(Ácido oleico)

Está constituída por los ácidos grasos líquidos (predominando el ácido oleico) más o menos completamente separados de los ácidos sólidos, que se obtienen del sebo animal, de la grasa de huesos, del sebo vegetal, del aceite de palma y de otras grasas. Según el modo de preparación distínguese la *Oleína de saponificación* de la *Oleína de destilación* (esta última, con respecto a la primera, contiene generalmente mayor cantidad de hidrocarburos, dependientes del método de su preparación). En todo caso es un líquido entre amarillo obscuro y rojo obscuro, con olor especial, fácilmente soluble en alcohol de 85°, en ácido acético y en éter de petróleo.

Las determinaciones más importantes que hay que efectuar sobre las oleínas comerciales son:

1. Números de acidez, de saponificación, de los éteres y de yodo.—Determínanse por los métodos ya descritos en el capítulo precedente. El número de los éteres, dividido por 2, da el contenido en grasa neutra. Comúnmente el contenido en ácidos libres (calculado como ácido oleico) se llama *Grado* o *Título* de la oleína.

BIBLIOTECA P. C. DE A. BURGOS

2. **Substancias insaponificables.**—Como ensayo preliminar para hallar estas substancias se puede proceder al siguiente: 6-8 gotas de oleína y 5 cm^3 de potasa alcohólica seminormal se hierven por 2 minutos en un tubo de ensayo; dilúyese con 15 cm^3 de agua: con oleína pura resulta un líquido límpido o apenas opalescente (oleína de destilación), mientras con oleína mezclada con aceite mineral se obtiene un líquido turbio.

Para separar y determinar las substancias no saponificables se procede según los métodos expuestos en la página 522.

Para descubrir si lo insaponificable está constituído por hidrocarburos, que se hallan naturalmente en las oleínas de destilación, o por aceite mineral adicionado, se determinan en la misma parte insaponificable el poder rotatorio y el número de yodo, teniendo presente que los hidrocarburos de las oleínas de destilación tienen un poder rotatorio $[\alpha]_D = +4°,8$ a $+9°,6$ y un número de yodo de 62-69, mientras los aceites minerales tienen poder rotatorio y número de yodo casi nulos.

3. **Determinación de los ácidos grasos sólidos** (palmítico, esteárico).—Puede procederse según los métodos expuestos en el capítulo precedente (pág. 518), o bien determinando el *Punto de solidificación* de la oleína (Cap. precedente, pág. 562). Del punto de solidificación obtenido se deduce mediante la tabla de Schepper y Geitel, que figura a continuación, el contenido en estearina. Esta tabla se ha formado trabajando con mezclas de oleína pura con punto de solidificación a 5°,4 y estearina con punto de solidificación a 48°.

TABLA L.

Contenido en estearina de las oleínas

Punto de solidificación (grados C)	Estearina a 48° %	Punto de solidificación (grados C)	Estearina a 48° %	Punto de solidificación (grados C)	Estearina a 48° %
6	0,3	15	6,6	23	15,7
7	0,8	16	7,7	24	17,0
8	1,2	17	8,8	25	18,5
9	1,7	18	9,8	26	20,0
10	2,5	19	11,2	27	21,7
11	3,2	20	12,1	28	23,3
12	3,8	21	13,2	29	25,2
13	4,7	22	14,5	30	27,2
14	5,6				

***

Las buenas oleínas deben tener un número de acidez alrededor de 179, correspondiente aproximadamente a 90 por 100 de ácidos grasos libres

calculados como ácido oleico. Pueden hallarse oleínas con 80 y hasta 98 por 100 de ácidos libres.

El contenido en grasa neutra puede variar entre 0 y 20 por 100 (generalmente 10-15).

El número de yodo es ordinariamente 80-90. Si pasa de 90, indica presencia de ácido linoleico, linolénico y otros ácidos menos saturados, provenientes de aceites vegetales secantes.

Las substancias insaponificables no deben exceder de 2 por 100 en las oleínas de saponificación y pueden llegar a 10 por 100 en las de destilación.

Según las *Deliberaz. Un. sap. it.*, 1911, en la oleína de saponificación es tolerable hasta 20 por 100 de grasa neutra y hasta 2 por 100 de insaponificable; en la oleína de destilación hasta 5 por 100 de esta última.

OLEÍNA DE LA GRASA DE LANA

Parte líquida de la grasa de lana destilada, constituída por 40-60 por 100 de ácidos grasos libres, y el resto por hidrocarburos con un poco de colesterina e isocolesterina.

Líquido más o menos turbio, de color rojizo obscuro más o menos fluorescente, con olor especial que recuerda el de la grasa de lana. Soluble en alcohol de 95°, en éter, en bencina, etc.

Disuelta en cloroformo y tratada con ácido sulfúrico concentrado da coloración roja con fluorescencia verde (colesterina).

Puede hallarse sofisticada con aceites minerales, aceites de resina o resina.

Su análisis comprende las determinaciones y reconocimientos siguientes:

1. Números de acidez y de saponificación y determinación de lo insaponificable.—Síguense los métodos descritos en el Cap. precedente (Métodos generales, núms. 7 y 19).

2. Aceites minerales y resina.—De 50 o más gr de la oleína en examen se extraen las substancias insaponificables según los métodos corrientes, y de ellas se determina el peso específico, el índice de refracción, el poder rotatorio (en solución benzólica al 3-4 por 100 aproximadamente, en tubo de 10 cm, a la temperatura de 18°-20°), y el número de yodo.

La presencia de aceite mineral es admisible cuando tales substancias insaponificables tengan poder rotatorio y número de yodo muy bajos. La presencia de aceite de resina se podrá reconocer por ser el peso específico superior a 0,917 y por ser el índice de refracción superior a 1,51.

3. Resina.—La solución del jabón que ha quedado en la separación de lo insaponificable, se descompone con un ácido, y sobre los ácidos grasos se ensaya la reacción de Morawski (V. Cap. precedente, Métodos generales, n. 20).

Para la determinación cuantitativa se puede seguir el método de Twitchell (V. íd.).

Para ensayar la reacción de Morawski antes indicada sobre los ácidos grasos, es necesario separar bien lo insaponificable, a fin de eliminar las colesterinas, pues éstas dan una reacción semejante.

* * *

La oleína de la grasa de lana pura no debe contener más de 60 por 100 de substancias insaponificables. Estas son líquidas y presentan casi el aspecto de los aceites minerales, pero han de tener D = 0,900-0,917; índice de refracción (a 18°-20°) = 1,49 - 1,51; poder rotatorio $[\alpha]_D = +15°$ como mínimo (excepcionalmente sólo 10°); número de yodo= 50 80.

ESTEARINA
(Ácido esteárico)

Mezcla de ácidos grasos sólidos (esteárico y palmítico), más o menos completamente separados de los ácidos líquidos, que se obtiene de los sebos animales y de alguna grasa vegetal, y sirve esencialmente para la fabricación de bujías.

Por el modo de fabricación, se distingue la *Estearina de saponificación* de la *Estearina de destilación*; esta última, a diferencia de la primera, contiene ácido isooleíco y estearolactona.

La estearina se presenta en general en masas blancas, opacas, duras, algo untuosas al tacto, solubles en el alcohol, especialmente en caliente.

El análisis de las estearinas comerciales comprende principalmente las siguientes determinaciones:

1. Punto de solidificación (*Título*).—Aplícase el método de Dalican (pág. 562) y por medio de la correspondiente tabla se obtiene el contenido en estearina; pero tratándose de aceites grasos solos, el número dado por la tabla se ha de multiplicar por $^{100}/_{95}$ (pág. 564).

2. Números de acidez, de saponificación y de yodo.—Determínanse por los métodos expuestos en el Cap. precedente.

El número de yodo depende de la cantidad de ácido oleico (y en ciertos casos de ácido isooleico) contenida en la estearina; por esto de dicho número se puede también deducir la cantidad de oleína existente en una estearina, por medio de la fórmula

$$O = \frac{100}{90} \times I \quad \text{o sea} \quad O = 1{,}11 \times I$$

en la cual O = ácido oleico buscado; I = número de yodo hallado en la estearina en examen; 90 = número de yodo del ácido oleico puro.

3. Reconocimiento de substancias extrañas varias.—Pueden hallarse a veces en las estearinas comerciales: parafina o ceresina, estearina de grasa de lana, cera, cera carnauba. La presencia de

tales substancias en la estearina se podrá ya sospechar, en general, cuando el número de acidez haya resultado inferior a 195, pero el reconocimiento exacto se puede hacer por los métodos siguientes:

a) Se hace digerir en caliente algún gramo de la estearina en examen con alcohol de 95°; si la substancia no se disuelve completamente, se deja enfriar, se filtra, y se examina la porción que queda insoluble en el alcohol, en la cual se podrá comprobar la presencia de la parafina o ceresina, de la cera, de la cera carnauba, mediante el punto de fusión, los números de acidez y de saponificación, etc. (Véanse los artículos Parafina, Ceresina y Cera) (1).

b) Se saponifica con potasa alcohólica cierta cantidad de la estearina en examen, y se extraen las substancias insaponificables para examinarlas según los métodos expuestos en las páginas 522 y siguientes. La presencia de colesterina en las substancias insaponificables será indicio de la presencia de estearina de grasa de lana en la estearina en examen.

Si alguna vez hay que determinar los diversos ácidos que componen una estearina (esteárico, palmítico, oleico), así como reconocer la estearolactona, se podrá proceder con arreglo a las normas expuestas en el Cap. precedente (págs. 518 y 516).

Por fin, la presencia eventual de grasa neutra se puede deducir del número de los éteres, una vez excluída la presencia de lactonas, y confirmar con la investigación de la glicerina (pág. 517).

* * *

Las estearinas comerciales se solidifican generalmente entre 40° y 55° (*Título*): las de saponificación tienen título algo más elevado que las destiladas.

El *número de acidez* no ha de ser inferior a 195; si lo fuere, indicará la presencia de grasas neutras o de substancias extrañas.

El *número de saponificación* es igual o casi igual al de acidez en las estearinas saponificadas; y algo superior en las estearinas destiladas.

El *número de yodo* es apenas de algunas unidades en las buenas estearinas de saponificación; puede ascender a 15-30 en las de destilación, por la presencia de ácido isooleico.

ESTEARINA DE GRASA DE LANA

Parte sólida de la grasa de lana destilada, constituída por ácidos grasos y substancias insaponificables (hidrocarburos, colesterina).

Según la consistencia, se distingue en *Estearina blanda* que funde a menos de 45° y *Estearina dura* o *Cera de la grasa de lana* que funde a más de 45°.

---

(1) La presencia de cera carnauba se puede reconocer por el hecho de que además de rebajar los números de acidez y de saponificación de la estearina, eleva notablemente el punto de fusión de la misma; basta 5 por 100 de cera carnauba para elevar en 10° el punto de fusión de una estearina.

En general, estos productos tienen apariencia cérea, color entre amarillo y pardusco, marcado olor de grasa de lana; son solubles en alcohol caliente, en éter, benzol, cloroformo. La solución clorofórmica, tratada con ácido sulfúrico concentrado, se tiñe de rojo y después de violeta con fluorescencia verde (colesterina).

El análisis de las estearinas de grasa de lana comprende las determinaciones del punto de fusión, del número de acidez, del contenido en substancias insaponificables, y a veces la investigación de hidrocarburos adicionados (vaselina, parafina) o de resina.

1. Reconocimiento de la vaselina o parafina.—Las substancias insaponificables obtenidas de 50 gramos de la estearina en examen se hacen hervir por 2 horas en un matraz provisto de refrigerante de reflujo, con un peso doble de anhídrido acético; el producto se lava luego repetidamente con agua hirviente hasta reacción neutra, y en una porción se determina el número de acetilo (pág. 509). Otra porción, de unos 5 gr, se hace hervir con 50 cm^3 de alcohol de 90°, se filtra y se repite el tratamiento sucesivamente con otros 40 y después con 30 cm^3 de alcohol de 90° a la ebullición. En la porción insoluble en el alcohol, constituída solamente por hidrocarburos, se determina el peso específico, el poder rotatorio (en solución benzólica, a unos 20°) y el número de yodo.

2. Reconocimiento de la resina.—Procédese del modo indicado para la Oleína de la grasa de lana (pág. 603).

***

Las estearinas de la grasa de lana, según los análisis de Marcusson y Skopnik (1) y de Coen (2), pueden fundir entre 40° y 65°; contienen de 56 a 90 por 100 de ácidos libres (calculados como ácido esteárico y 9-42 por 100 de substancias insaponificables, las cuales son pastosas o semilíquidas, pardas, fluorescentes, de débil olor aromático, y tienen número de acetilo = 25 a 37 aproximadamente; $[\alpha]_D = +12°$ a $+30°$; número de yodo = 47-74.

La porción de insaponificable que no se combina con anhídrido acético (hidrocarburos privados de alcoholes superiores) tiene: D = 0,907 a 0,936; $\alpha_D = +12°$ a $+21°$; número de yodo = 26-54.

La adición de hidrocarburos extraños podrá por lo tanto sospecharse cuando el número de acetilo de las substancias insaponificables sea inferior a 25, y la parte de ellas no combinable con el anhídrido acético tenga peso específico inferior a 0,9, α_D inferior a $+12°$ y número de yodo inferior a 26.

DEGRÁS

El degrás genuino (*Degrás natural*) es un producto secundario del agamuzado de las pieles. Está constituído por aceite de animales

(1) *Zeitschr. ang. Chem.*, 1912, pág. 2577.
(2) *Annali del Lab. chim. centrale delle Gabelle*, vol. VI, pág. 567.

marinos (especialmente de ballena), en el que merced al oxígeno del aire se han formado oxiácidos resinosos (*Degrágeno*), emulsionado con agua y que contiene pequeñas cantidades de substancias minerales (sosa, cal, sulfatos) y de residuos orgánicos (pelos, fragmentos membranosos), dependientes del método de preparación.

Este producto se presenta en forma de un líquido muy denso, casi pastoso, amarillo o anaranjado, de olor especial que recuerda al aceite de peces, y que se mantiene homogéneo aun después de prolongado reposo.

Existen además *Degrás artificiales*, obtenidos mezclando los naturales con aceites de peces, aceites minerales o de resina, vaselina, grasa de lana, sebo, etc., o bien oxidando artificialmente aceites de peces y emulsionándolos después con agua, con o sin adición de las otras substancias extrañas mencionadas.

También los degrás artificiales son líquidos densos, aunque de ordinario más flúidos que los naturales, de color amarillo o anaranjado, con olor especial de aceite de peces; por prolongado reposo tienden a dividirse en dos estratos, depositándose el agua en el fondo.

El análisis del degrás comprende varias determinaciones y reconocimientos, que pueden servir de guía para resolver algunas cuestiones que generalmente se presentan respecto a tales productos, como saber si se trata de degrás natural o artificial, o si de productos puros, es decir, a base exclusivamente de aceites de peces, o de productos mezclados con sebo, grasa de lana, aceites minerales, vaselina, aceites de resina, que son precisamente las substancias que más frecuentemente se hallan agregadas al degrás.

Las determinaciones a efectuar son principalmente las siguientes:

1. **Determinación del agua.**—10 gr de degrás se ponen en una cápsula de porcelana tarada junto con unos 10 gr de arena cuarzosa gruesa previamente encandecida; mezclase bien la grasa con la arena y se pone en estufa a 120°, donde se deja hasta peso constante (4-5 horas). La pérdida de peso da el agua contenida en 10 gr de degrás.

2. **Determinación de las substancias no grasas** (residuos orgánicos).—20 gr de degrás se desecan en estufa a 120° o bien a fuego directo, agitando con un termómetro y procurando que la temperatura del líquido no pase de 105°, y luego se disuelven en éter de petróleo. La solución se filtra por filtro tarado, para recoger cuidadosamente toda la porción insoluble, y lavarla después con éter de petróleo, luego con un poco de éter o benzol y por fin con alcohol; se deseca a 100° y se pesa.

La porción insoluble en el éter de petróleo está constituída principalmente por residuos de epidermis y de pelos, reconocibles fácilmente con una lente o al microscopio, y por algunas otras impurezas.

Por otra parte, evaporando la solución petrólica, secando el residuo a 105° y pesándolo, se tendrá la grasa total contenida en el degrás en examen. Esta grasa sirve luego para las determinaciones señaladas en el n. 4.

3. Determinación de las cenizas.—10 gr de degrás se calientan con cautela a fuego directo en una cápsula de platino, hasta que dejan de desprender abundantes humos, luego se calientan más fuertemente en baño de arena y por fin se incineran en la mufla al rojo obscuro.

Las cenizas de degrás están formadas preponderantemente por sulfatos alcalinos y alcalinotérreos. Conviene buscar en ellas el óxido de hierro, del cual se deben hallar apenas vestigios, porque los degrás que contienen hierro manchan el cuero.

4. Números de acidez y de saponificación.—Determínanse por los métodos corrientes sobre la grasa seca procedente de la determinación de las substancias no grasas, según el n. 2. Del número de acidez se deduce el contenido en ácidos libres expresado en ácido oleico (pág. 502).

5. Determinación del degrágeno.—El *Degrágeno* es la substancia resinosa especial que se forma por oxidación de los aceites de peces y de cetáceos (1), y es la que da *cuerpo* al degrás, aumenta su poder emulsivo para el agua y lo hace especialmente adecuado a la elaboración de las pieles. La determinación se lleva a cabo del modo siguiente (2):

10 gr de degrás sin preparación, o previamente desecado como se ha indicado en el n. 2, y 7 gr de sosa cáustica disueltos en 10 cm^3 de agua y 50 cm^3 de alcohol, se calientan al baño maría, con refrigerante de reflujo, hasta saponificación completa (unas 2 horas); luego se expulsa el alcohol, se disuelve el jabón en el agua, se acidifica con ácido clorhídrico, se hierve hasta que los ácidos grasos mezclados con el degrágeno sean bien flúidos; se deja enfriar, se pasa todo a un embudo separador; se lava el primer recipiente con éter de petróleo que hierva a menos de 75°, empleando unos 150 cm^3; se agita bien, se deja sedimentar para que el líquido acuoso ácido se separe netamente del petrólico y luego se deja salir por la llave todo el líquido acuoso. En el embudo queda la solución petrólica de los ácidos grasos y, si las hubiere, de las substancias insaponificables del degrás, y una substancia insoluble, sólida, resinosa, negruzca, constituida por

---

(1) Los aceites de ballena y de hígado de bacalao son los que dan mayor cantidad de degrágeno, y por esto los degrás preparados con tales aceites son los preferibles.

(2) Este es el método prescrito por la Comisión para el análisis del degrás en el 7.° Congreso de la Asociación internacional de los químicos de la industria del cuero, celebrado en Turín en 1904.

Las demás determinaciones también están conformes con las propuestas por la misma Comisión.

el degrágeno, la cual se adhiere a las paredes del embudo hasta el punto de poderse decantar la solución petrólica sin que se arrastre el degrágeno. Luego se lava este degrágeno, que ha quedado en el embudo, con un poco de éter de petróleo, se disuelve en alcohol caliente, se filtra si es necesario, se evapora el alcohol, se deseca a 100°-105° y se pesa.

6. Substancias insaponificables.—Según Baldracco (1) se determinan exactamente operando del modo que sigue: 15-20 gr de degrás se saponifican con 5 gr de potasa cáustica disueltos en 10 cm^3 de agua y 50 cm^3 de alcohol, hirviendo por 2 a 2 ½ horas con refrigerante de reflujo; pásase a una cápsula y se evapora al baño maría hasta eliminación de todo el alcohol. Agréganse al residuo 8 gr de bicarbonato sódico y 50-60 gr de arena cuarzosa gruesa, previamente lavada y calcinada; se entremezcla todo y se deja en la estufa a 110° hasta completa sequedad; luego se divide la masa en pequeñas porciones, que se ponen en uno de los comunes cucuruchos o dedales de papel de filtro y se somete a la extracción con éter de petróleo hirviente a menos de 75°, en un aparato extractor.

La solución petrólica se vierte en un embudo separador y se lava varias veces con agua, para evaporarla al fin. El residuo, desecado en estufa a 110° y pesado, da las substancias insaponificables contenidas en el degrás en examen.

Sobre este residuo se pueden rebuscar la colesterina, los aceites minerales o de resina, por los métodos expuestos en la página 523 a fin de descubrir si el degrás contenía grasa de lana, aceites minerales u otras substancias insaponificables.

* * *

Los buenos degrás tienen color amarillo dorado o anaranjado, son perfectamente homogéneos y se mantienen siéndolo por largo tiempo.

Los degrás naturales contienen ordinariamente 15-25 por 100 de *agua*; los degrás artificiales contienen 10-25 por 100.

Los demás componentes pueden variar entre los límites siguientes, que se entienden referidos al *degrás seco*, es decir, *privado de agua*.

El contenido en *substancias no grasas* (residuos orgánicos varios) puede llegar a 8 por 100 en los degrás naturales (de ordinario 2-5 por 100); es inferior a 1 por 100 en los artificiales.

Las *cenizas* pueden llegar al 5 por 100 en los degrás naturales, peró son inferiores al 1 por 100 en los degrás artificiales. En éstos, por otra parte, sólo se deben hallar vestigios de hierro (no más del 0,05 por 100 del degrás primitivo.

Los *ácidos grasos libres*, calculados como ácido oleico, pueden variar entre 20 y 30 por 100 en los degrás naturales; y no llegan generalmente al 20 por 100 en los artificiales.

El *número de saponificación* es superior a 200 (220-240) en los degrás naturales, no inferior a 190 en los artificiales. Un número de saponificación

(1) Véase la nota precedente.

inferior a 190 (siempre referido a la substancia seca) denota presencia de substancias extrañas, como aceites minerales o de resina, vaselina, grasa de lana.

El contenido en *degrágeno* es muy variable, dependiendo del modo de preparación del degrás. Ordinariamente en los degrás naturales hállase de 6 a 20 por 100 de degrágeno, y en los artificiales nunca más de 10 por 100.

Lo *insaponificable* no pasa de 3 por 100 en los degrás puros, sean naturales o artificiales; es notablemente superior a esta cifra en los degrás sofisticados con aceites minerales o de resina, vaselina, grasa de lana.

BUJÍAS

Hállanse ordinariamente en el comercio tres tipos de bujías, las esteáricas, las de parafina y las de cera.

Las *Bujías estedricas* o *de estearina*, que son blancas opacas, deberían estar formadas de estearina (mezcla de ácidos esteárico y palmítico, etc.; V. Estearina); pero muy a menudo contienen cierta cantidad de parafina (hasta 50 por 100), y alguna vez ceresina o una pequeña cantidad de cera carnauba (para elevar el punto de fusión).

Las *Bujías de parafina*, que son blancas translúcidas, se preparan con parafina de elevado punto de fusión (unos 50°), casi siempre con adición de 3 a 15 por 100 de estearina y a veces más (hasta unos 33 por 100), resultando en este caso las *Bujías mixtas* o *de composición*.

Las *Bujías de cera*, que son amarillentas opacas y poseen el olor característico de la cera, deberían estar formadas por cera pura de abejas; pero hoy se preparan comúnmente con mezclas de cera, parafina, ceresina, estearina, y a veces la cera se encuentra sólo en cantidad exigua.

1. **Composición de las bujías.**—Los caracteres organolépticos sirven, en primer lugar, para orientarse respecto al tipo de la bujía en examen. La composición cualitativa y cuantitativa se halla mediante las determinaciones del punto de solidificación, de los números de acidez, de saponificación, de yodo, de las substancias insaponificables y la investigación de la naturaleza de ellas, siguiendo las mismas normas prescritas en los artículos Estearina, Parafina, Ceresina, Cera, según el tipo de bujías que se ha de examinar.

Para las determinaciones cuantitativas conviene fundir toda una bujía o al menos algunos trozos tomados de distintas bujías en diferentes puntos, a fin de obtener una muestra bien homogénea.

Además conviene determinar el peso del *pábilo* o *mecha*, rompiendo varios trozos de una o diversas bujías, previamente pesadas, separando cuidadosamente la mecha y pesándola: el peso se refiere luego a 100 p. de bujía.

Los casos más comunes de análisis de bujías son los siguientes:

a) ANÁLISIS DE BUJÍAS MIXTAS DE ESTEARINA Y PARAFINA (O CERESINA). Unos 10 gr de la muestra se tratan con 50 cm³ de alcohol de 90°; caliéntase al baño maría, agitando, y se valora con solución decinormal de potasa, con fenolftaleína como indicador. Cada centímetro cúbico de KOH decinormal = 0,027 gr de estearina (270 = peso molecular medio de la estearina ordinaria).

Luego se agregan 4-5 cm³ de solución de hidrato potásico concentrado y se calienta nuevamente al baño maría por una hora aproximadamente, agitando con frecuencia, para saponificar las pequeñas cantidades de grasa neutra o de lactonas eventualmente contenidas en la estearina (para mayor precisión se puede también determinar el número de saponificación); dilúyese con agua; déjase enfriar hasta que la parafina se haya solidificado bien en un *disco sólido*; se decanta el líquido acuoso; se lava varias veces la parafina con agua, calentando y enfriando cada vez; por fin se recoge en una cápsula la parafina lavada, se deseca en estufa a 105° y se pesa.

Sobre la parafina así separada se investiga luego la ceresina por los métodos indicados en la página 489.

El ácido esteárico (estearina) deducido del número de acidez, y la parafina pesada directamente se refieren a 100 partes de bujía, teniendo en cuenta el pábilo, que ya se habrá determinado aparte (V. también el ejemplo del caso *b*).

Cuando se trata de determinaciones aproximadas y rápidas, basta determinar el ácido esteárico por el número de acidez, y calcular la parafina por diferencia.

b) ANÁLISIS DE BUJÍAS MIXTAS DE CERA, ESTEARINA Y PARAFINA. En estas bujías puede tenerse que determinar los tres componentes, o en algún caso solamente la parafina (o ceresina).

1. *Determinación de todos los componentes.* Por los métodos ordinarios se determinan en la muestra en examen los números de acidez y de saponificación, y de ellos se deducen los diversos componentes, como está indicado en el siguiente ejemplo:

EJEMPLO: Supóngase una bujía cuya mecha, determinada del modo antes indicado, represente el 0,4 por 100, y la masa, excluída la mecha, tenga:

Número de acidez = 77,0
» » saponificación = 84,7

y por lo tanto

Número de los éteres = 7,7.

Tomando como número de los éteres medio de la cera 75, como número de saponificación medio de la misma 95, y como número de saponificación medio del ácido esteárico 207, se pueden calcular los diversos componentes de la bujía del modo siguiente:

a) Del número de los éteres se deduce la cera (x):

$$75 : 100 = 7{,}7 : x$$

y por lo tanto

$$Cera = 10{,}26 \text{ por } 100.$$

b) El número de saponificación (y) debido a la cera vendrá dado por:

$$100 : 95 = 10{,}26 : y$$

y por lo tanto

$$y = 9{,}75.$$

Restando este valor y, del número de saponificación hallado en la substancia se tendrá:

$$84{,}7 - 9{,}75 = 74{,}75$$

del cual se deduce el ácido esteárico (z) con la proporción:

$$207 : 100 = 74{,}75 : z$$

y por lo tanto

$$Acido\ esteárico = 36{,}11 \text{ por } 100$$

c) Restando de 100 la suma cera + ácido esteárico, se obtiene por diferencia la parafina:

$$100 - (10{,}26 + 36{,}11) = 53{,}63$$

y por lo tanto

$$Parafina = 53{,}63 \text{ por } 100.$$

d) Las cantidades de cera, de estearina, de parafina, calculadas como arriba, se han referido a 100 partes de bujía sin mecha. Para tener la composición de la bujía entera, convendrá referirlas a 100 — 0,4 o sea a 99,6, ya que la mecha representa el 0,4 por 100 de la vela; y por lo tanto se tendrá que la composición de la bujía será la siguiente:

Pábilo	0,40	%
Cera	10,22	»
Ácido esteárico	35,96	»
Parafina	53.42	»

2. *Determinación de la parafina (o ceresina) sola.* En este caso se toman 10 gr de bujía y se hacen hervir durante 3-4 horas con potasa alcohólica, en un matraz provisto de un largo tubo de vidrio que funciona como refrigerante de reflujo; déjase enfriar hasta haberse cuajado la parafina en la superficie del líquido; decántase el líquido junto con las substancias insaponificables de la cera, que se mantienen en suspensión en forma de copos, pero procurando que toda la parafina quede en el matraz. Hácese hervir de nuevo la parafina con potasa alcohólica, y se pasa todo, caliente todavía, a un embudo de llave, se lava el matracito con agua hirviente, para pasar toda la parafina al embudo; se separa el líquido acuoso alcohólico, se

lava varias veces con agua caliente la parafina que quedó en el embudo, y por fin se pasa la parafina a un vasito, mediante agua muy caliente; se deja enfriar, se separa el disco de parafina sólida, se coloca en una cápsula tarada, se deseca a 100-105° y se pesa.

En la parafina así separada se investiga la ceresina por los métodos expuestos en Parafina y Ceresina.

2. Ensayo del poder lumínico.—Llévase a cabo por los mismos métodos descritos para el petróleo (V. Cap. VIII: Petróleo de alumbrado, n. 7).

3. Prueba de la curvatura.—Esta prueba, que se hace especialmente para las bujías de parafina, consiste en introducir el extremo inferior de la bujía en un soporte de manera que la bujía se mantenga horizontal, y dejarla por algunas horas así dispuesta en un ambiente a temperatura constante de 22°-25°, y observar luego si la bujía se ha encorvado y cuánto. El ensayo se verifica en confrontación con una bujía tipo.

JABONES

Los jabones están constituídos esencialmente por sales potásicas o sódicas de los ácidos grasos. Los jabones a base de potasa son blandos, los a base de sosa son duros: estos últimos son los más comunes.

Además de las sales mencionadas, en todos los jabones se encuentra agua; y según el modo de saponificación y el uso, se pueden hallar también en ellos: álcalis libres (hidratos o carbonatos), grasa neutra, colofonia (en estado de resinatos alcalinos) o diversas substancias orgánicas como carbonatos, cloruros, sulfatos, silicatos, boratos alcalinos, caolín, talco, almidón, azúcares, glicerina, alcohol, etc., y aun aceites esenciales (en los jabones perfumados), o substancias antisépticas o medicamentosas (en los jabones medicinales).

Los jabones más puros son los llamados *liquidados* o *recogidos sobre lejía*, que se obtienen por precipitación con sal común, y los que se preparan con los ácidos grasos libres. Estos jabones son neutros o sólo ligeramente alcalinos. Pertenecen a este grupo, por ejemplo, los jabones de tocador en general, el jabón blanco llamado de Marsella, y algunos jabones jaspeados.

Los jabones llamados *de empaste*, que se obtienen saponificando las grasas con una lejía alcalina sin agregar después sal común, son generalmente muy alcalinos; contienen la glicerina y todas las impurezas que existían en las materias grasas y en los álcalis empleados. Los jabones potásicos corresponden a este grupo.

Al análisis de los jabones se procede con objeto de conocer su composición y verificar si son convenientes para determinados usos;

y comprende principalmente las determinaciones del agua, de la grasa total, de los álcalis, de la resina, de la glicerina y otras varias investigaciones que se pueden hacer por los siguientes métodos:

1. **Toma de la muestra.**—Para las diversas determinaciones se necesitan al menos 100 gr de jabón, que se han de guardar en un bocal de vidrio, bien seco y cerrado.

Si se trata de jabones en fragmentos pequeños o pastillas, se parten algunos en 4 partes (a lo largo y a lo ancho), de las cuales se recortan delgadas hojas, que se desmenuzan, se entremezclan bien y de la masa se toma la muestra para el análisis.

Si se trata de jabones en bloques o en barras, se toman dos prismas triangulares con las bases en las dos caras opuestas, para que estén proporcionalmente representadas la porción desecada exterior y la más hidratada interior; los diversos prismas se desmenuzan rápidamente, se revuelven bien y de la masa se toma la muestra para el análisis.

Los jabones blandos y en polvo se revuelven bien con una espátula o con un mortero y de la masa homogeneizada se toma la muestra para el análisis.

2. **Determinación del agua.**—En una cápsula de platino, tarada junto con una varilla de vidrio, se pesan 5-8 gr de jabón; pónese en una estufa, calentando al principio a 60°-70° y después a 100°-105° y allí se deja hasta peso constante, removiendo de vez en cuando la masa de jabón con la varilla. La pérdida de peso representa el agua.

Tratándose de jabones blandos, o en general, de elevado contenido en agua, se pone en la cápsula y se tara junto con ella y la varilla de vidrio, cierta cantidad de arena silícea o piedra pómez previamente calcinada (1).

3. **Determinación de la grasa total.**—20 gr de jabón, disueltos en agua, se descomponen con un exceso de ácido sulfúrico diluído (1 : 3) o bien con ácido sulfúrico normal (V. también el n. 4); se agita con 100 cm³ de éter de petróleo que hierva a menos de 65°, sepárase el líquido ácido para volverlo a agitar con otros 100 cm³ de éter de petróleo; reúnense las dos soluciones petrólicas, lávanse con agua, fíltranse, si conviene, en un matracito tarado, evapóranse a temperatura moderada y el residuo se deseca en estufa a unos 110°, hasta peso constante.

Así se obtiene la grasa total, la cual, además de los ácidos grasos y a veces resinosos que constituyen el jabón normal, puede con-

---

(1) Si el jabón contiene alcohol, hidrocarburos u otras substancias volátiles, éstas se vaporizan junto con el agua: en tales casos el agua se calcula por diferencia, una vez determinados los demás componentes del jabón.

tener también grasa neutra y substancias insaponificables; y por esto se examina ulteriormente (n. 5, 8 y 11).

El líquido acuoso ácido separado del éter de petróleo se puede utilizar para la determinación de los álcalis (n. 4).

4. Determinación de los álcalis totales.—Esta determinación se puede enlazar con la precedente de la grasa total; basta para ello descomponer la solución acuosa de 20 gr de jabón con 100 cm^3 de ácido sulfúrico normal y por lo demás proceder como se indica en el n. 3, pero con la advertencia de no perder nada del líquido acuoso ácido separado de la solución petrólica.

Este líquido, recogido en un matraz cónico, se valora con solución normal de hidrato potásico, empleando como indicador el anaranjado de metilo.

La diferencia entre los centímetros cúbicos de ácido normal agregados a la solución jabonosa y los centímetros cúbicos de álcali normal necesarios para saturar el ácido que queda libre, da los álcalis totales, es decir, en estado de hidratos, carbonatos, silicatos, boratos y jabones, conjuntamente, contenidos en el jabón, y que se expresan en óxido de sodio para los jabones duros o en polvo, y en óxido de potasio para los blandos. 1 cm^3 de H_2SO_4 normal $=0{,}031$ gr de $Na_2O = 0{,}047$ gr de K_2O.

5. Determinación de los álcalis combinados con los ácidos grasos.—Los álcalis combinados con los ácidos grasos (y resinosos), es decir en estado de jabones, se deducen del número de acidez de la grasa total obtenida como se ha indicado en el n. 3.

El número de acidez se determina del modo descrito en la página 502. Los resultados se expresan en óxido de sodio para los jabones duros y en polvo, y en óxido de potasio para los blandos. 1 cm^3 de KOH normal $= 0{,}031$ gr de $Na_2O = 0{,}047$ gr de K_2O.

6. Determinación de los álcalis libres.—La presencia de álcalis en un jabón se revela cualitativamente disolviendo 1 parte de jabón en 50 partes de alcohol de 95° y agregando algunas gotas de solución de fenolftaleína (coloración roja); o bien dejando caer sobre un corte reciente del jabón una gota de solución de cloruro mercúrico (coloración amarilla) o de nitrato mercurioso (coloración negra).

Cuantitativamente se determinan los álcalis libres en estado de hidratos y en estado de carbonatos del siguiente modo:

a) ÁLCALIS EN ESTADO DE HIDRATOS. En 100 cm^3 de alcohol absoluto se disuelven 10-15 gr de glicerina anhidra y se neutraliza, si es necesario, con algunas gotas de potasa alcohólica (indicador: fenolftaleína); en este líquido alcohólico glicerínico se disuelven 5 gr del jabón en examen, se agregan 2-5 cm^3 de una solución alcohólica de cloruro de estroncio saturada en frío, para precipitar los carbonatos alcalinos; por fin se valora la alcalinidad libre mediante una

solución alcohólica valorada de ácido esteárico, con fenolftaleína como indicador (1).

b) ÁLCALIS EN ESTADO DE CARBONATOS. Si el jabón no contiene silicatos, boratos u otras sales alcalinas, los álcalis en estado de carbonatos pueden calcularse *indirectamente* o *por diferencia*, es decir restando de los álcalis totales (n. 4) la suma de los álcalis en estado de hidratos, más los álcalis en estado de combinación con los ácidos grasos (n. 5 y 6 *a*), expresados en Na_2O o en K_2O: esta diferencia transformada en Na_2CO_3 o en K_2CO_3, representa los álcalis en estado de carbonatos.

En presencia de silicatos, boratos u otras sales alcalinas, el método más atendible de determinación de los carbonatos es el de descomponer el jabón con ácido sulfúrico diluído y absorber el anhidrido carbónico, que se desprende, con la potasa cáustica, por los procedimientos ordinarios (2).

7. Determinación de los ácidos grasos libres.—Sólo se debe efectuar cuando la solución alcohólica del jabón no presenta reacción alcalina.

20 gr de jabón se disuelven en alcohol neutro de 60°; luego se valora con solución alcohólica decinormal de hidrato potásico y con fenolftaleína como indicador. La acidez se expresa en ácido oleico.

1 cm³ de KOH $\frac{N}{10}$ = 0,0282 gr de ácido oleico.

8. Determinación de la grasa neutra y de las substancias insaponificables.—6-8 gr de la grasa total, extraída como se ha indicado en el n. 3, se disuelven en unos 50 cm³ de alcohol de 96° y se neutralizan con solución alcohólica seminormal de potasa cáustica, en presencia de fenolftaleína (hasta ligera coloración rosada); dilúyese luego con unos 50 cm³ de agua y se extrae con 100 cm³ de éter de petróleo que hierva a menos de 65°, y luego por otras dos veces, con 50 cm³ de éter de petróleo cada vez. Las soluciones etéreas reunidas se lavan por tres veces con 10-20 cm³ de alcohol de 58° cada vez; se evaporan, se deseca el residuo a 100°-105° y se pesa.

Así se obtiene la grasa neutra más las substancias insaponificables que pueden estar contenidas en el jabón.

En presencia de estas últimas que se pueden descubrir mediante un ensayo aparte), hay que saponificar con potasa alcohólica el resi-

---

(1) La solución alcohólica de ácido esteárico se prepara disolviendo unos 7 gr de ácido esteárico en 1 litro de alcohol absoluto (solución aproximadamente $\frac{N}{40}$) y se determina el título, es decir, los gr de NaOH o KOH correspondientes a 1 cm³, con solución $\frac{N}{10}$ de KOH, en presencia de fenolftaleína. A propósito de éstas y otras determinaciones véase tambien la memoria de G. GIANOLI: *Intorno ai metodi uniformi di analisi dei saponi* (*L'Industria*, 1914, pág. 488).

(2) V. la última parte de la nota precedente.

duo ya pesado, volver a extraer la solución con éter de petróleo de la manera antedicha, y pesar el nuevo extracto petrólico, que representa precisamente las substancias insaponificables. Restando el peso del segundo extracto del del primero resulta el peso de la grasa neutra.

9. Determinación de la resina.—La presencia de la resina (colofonia) en un jabón se reconoce por la reacción de Morawski (pág. 525) sobre los ácidos grasos obtenidos del mismo jabón, con tal que éste no contenga grasa de lana, pues entonces la reacción se ensaya sobre los ácidos grasos una vez eliminado lo insaponificable.

Cuantitativamente la resina se determina por el método de Twitchel (pág. 525).

10. Determinación de la glicerina.—Contienen glicerina los jabones de empaste y los blandos o potásicos (3-5 por 100), en los cuales ya se halla por el modo de preparación, así como los jabones transparentes o a la glicerina, en los cuales se ha adicionado adrede.

Para su determinación se disuelven en agua caliente 20-25 gr de jabón, se descomponen con ácido sulfúrico diluído, se filtra para separar los ácidos grasos, se neutraliza el líquido filtrado, se defeca con acetato de plomo, se diluye hasta un volumen determinado, se filtra y en una parte alícuota se determina la glicerina por el método al bicromato (V. Glicerina).

Si el jabón contiene aceites etéreos, azúcar, dextrina u otras substancias oxidables por el bicromato, este método no es aplicable. En tales casos se evapora el líquido acuoso defecado, con adición de cal, y se extrae luego la glicerina con alcohol y éter del modo prescrito para la determinación de la glicerina en los vinos.

11. Reconocimiento de la naturaleza de las grasas que constituyen el jabón.—Los caracteres exteriores del jabón dan ya algún indicio respecto a la naturaleza de las materias grasas empleadas en la fabricación de los jabones. Los jabones blancos o veteados están casi siempre preparados con sebo, aceites de oliva, de cacahuete, de sésamo, de algodón, de coco; los amarillos pueden contener resina, aceite de palma; los verdes o pardos aceite al sulfuro, resina. Además, el punto de solidificación, el número de acidez, el número de yodo, algunas reacciones cromáticas de los ácidos grasos obtenidos de un jabón y otras investigaciones sobre los mismos, permiten hasta cierto punto hacerse cargo de con qué grasas ha sido preparado el producto.

Por ejemplo: Los jabones preparados con oleína dan ácidos grasos que se solidifican a baja temperatura (inferior a 10°) y contienen sólo pequeñas cantidades de ácidos sólidos (para la determinación de éstos, V. pág. 518).

Los jabones de aceite de coco dan ácidos grasos con número de acidez superior a 205 y número de yodo bajo.

Los jabones de aceite de linaza o de otros aceites secantes contienen oxiácidos insolubles en frío en el éter de petróleo y dan ácidos grasos con número de yodo alto.

Los jabones de aceite de algodón, de sésamo, de cacahuete, dan ácidos grasos que verifican las reacciones de Milliau y de Villavecchia-Fabris, y contienen ácido aráquico (V. Aceites de algodón, de sésamo, de cacahuete, en el Cap. precedente).

Los jabones con resina dan la reacción de ésta con anhídrido acético y ácido sulfúrico (V. n. 9).

Para saber si en un jabón entran grasas animales y vegetales se pueden buscar las colesterinas y fitosterinas (V. Grasa de cerdo).

12. Substancias extrañas contenidas en los jabones.—Pueden ser de diversa naturaleza, y principalmente las siguientes:

a) SUBSTANCIAS MINERALES. Pueden ser cloruros, sulfatos, carbonatos, fosfatos alcalinos, vidrio soluble, bórax, espato pesado, caolín, talco, arena silícea, pómez, trípoli, etc. En algunos jabones (especialmente en polvo) se encuentran también agentes oxidantes, como peróxido de sodio, perboratos, percarbonatos, persulfatos.

Todas estas substancias se pueden reconocer y determinar tratando el jabón con alcohol absoluto y examinando el residuo insoluble por los métodos analíticos habituales, así cualitativa como cuantitativamente.

b) SUBSTANCIAS ORGÁNICAS VARIAS. Pueden consistir en almidón, fécula, dextrina, azúcares (sacarosa, glucosa, melaza), cola vegetal, albúmina, caseína. También quedan estas substancias sin disolver cuando se trata el jabón con alcohol absoluto y en el residuo insoluble se pueden reconocer por medio del microscopio y de la tintura de yodo (almidones, dextrinas), o del poder rotatorio y reductor (azúcares), o por la manera de arder (albuminoides, etc.).

c) ALCOHOL. Unos 50 gr del jabón se disuelven en 100 cm^3 de agua tibia, descompónense con ligero exceso de ácido sulfúrico diluído y se filtra; neutralízase con potasa el líquido filtrado (que no ha de ser mucho más de 150 cm^3), y se destila, recogiendo 100 cm^3 del destilado. Sobre éste se determina la densidad, para deducir de ella el alcohol, el cual, multiplicado por 2, dará el alcohol contenido en 100 gr de jabón.

d) PERFUMES. Consisten en aceites esenciales varios o en nitrobenzol (esencia de mirbana). Para su investigación se disuelven en un poco de agua 30-50 gr de jabón, se descompone con ligero exceso de ácido sulfúrico diluído, y se destila en corriente de vapor, recogiendo el precipitado en una probeta muy estrecha.

El aceite volátil se recoge en gotículas, o en una delgada capa, en la superficie del agua destilada. Agregando éter, pasando todo a un embudito separador, lavando la probeta con más éter, agitando, eliminando el agua y dejando por fin evaporar la solución etérea a

la temperatura ordinaria, se aislará el aceite volátil, que puede identificarse por el olor o por otros caracteres, si se encuentra en suficiente cantidad.

Para identificar el nitrobenzol, se disuelve en un poco de alcohol el extracto etéreo obtenido del modo descrito, se agrega un pedacito de zinc y 2-3 cm^3 de ácido sulfúrico diluído; abandónase por 2-3 horas, se filtra en una capsulita y se expone el filtrado por un instante a los vapores de cloro que se desprenden de un tubo de ensayo en el que se haya puesto un poco de clorato potásico y ácido clorhídrico concentrado: se produce una hermosa coloración violeta persistente (*Armani* y *Barboni*).

Hay que tener presente que los jabones a base de aceite de coco y de palma dan, con vapor de agua, pequeñas cantidades de ácidos volátiles de olor especial, que no hay que confundir con el de los jabones que contienen perfumes adicionados.

e) SUBSTANCIAS MEDICAMENTOSAS. Se preparan jabones medicinales con las más variadas substancias, generalmente antisépticas, entre las cuales se pueden citar: formalina, ácido fénico, naftalina, alquitrán, ictiol, alcanfor, azufre, ácido salicílico, ácido bórico, sales de mercurio, compuestos arsenicales, zumos de plantas medicinales, etcétera.

El reconocimiento de las substancias medicamentosas se puede hacer agitando el jabón con éter, evaporando la solución etérea y ensayando convenientemente el residuo; o bien disolviendo el jabón en agua, precipitando con cloruro de bario y lavando luego con alcohol o éter el jabón de bario formado.

Los compuestos mercuriales y arsenicales, el ácido bórico y substancias análogas se pueden reconocer descomponiendo el jabón con ácido clorhídrico o nítrico y ensayando el líquido acuoso ácido.

Uno de los jabones medicinales más comunes es el jabón al fenol. Si hay que determinar el fenol contenido en un jabón, se disuelven 5-10 gr del jabón en agua adicionada de sosa; la solución se agita con éter; el líquido acuoso se trata con un exceso de cloruro sódico para precipitar todo el jabón; se filtra, se lava la parte insoluble con una solución saturada de cloruro sódico; se acidifica el líquido con ácido sulfúrico diluído y así se obtiene el ácido fénico que se determina con el bromo (V. Acido fénico, pág. 444).

f) ACEITES MINERALES, DE RESINA, PARAFINA, TREMENTINA, ETCÉTERA. Reconócense estas substancias extrayendo con éter el jabón. Generalmente las mezclas de jabón con aceites minerales o de resina, vaselina y substancias análogas, constituyen lubrificantes o untos para carruajes, de cuyo análisis se ha tratado en el artículo Lubrificantes (pág. 491).

***

Para formar juicio acerca de un jabón, con arreglo a los resultados del análisis, no se tienen todavía criterios bien definidos y generalmente adoptados. Cabe fundarse en las propuestas de la *Comisión para la clasificación de los diversos tipos de jabones puros comerciales*, hechas en la Asamblea de la *U. S. I.* de diciembre 1904 (informe ROMAGNOLI: *Industria saponiera*, 1904, pág. 191) y en las del trabajo del prof. G. GIANOLI: *Sobre la clasificación comercial de los jabones, para los usos comunes e industriales* (*L'Industria*, 1912, pág. 107).

GLICERINA

Hállanse en el comercio las *Glicerinas brutas* (*Glicerinas de saponificación, de sublejía, de destilación*), constituídas por líquidos entre amarillentos y pardos, de olor desagradable y sabor acre; y las *Glicerinas purificadas* (*Glicerina refinada, destilada y bidestilada, para dinamitas*), constituídas por líquidos siruposos, incoloros o casi incoloros, inodoros de sabor dulce.

El análisis de las glicerinas comerciales comprende ensayos cualitativos, para comprobar la pureza, y diversas determinaciones cuantitativas que sirven para apreciar el valor comercial o la bondad para determinados usos. Según se trate de glicerinas puras o brutas, los reconocimientos y determinaciones que han de realizarse son los siguientes:

A. Glicerina bruta

Las aguas glicéricas de jabonería, sin concentrar o concentradas (como ordinariamente se hallan en el comercio) están muy impurificadas por diversas sales minerales (cloruros, sulfatos, sulfuros, sulfitos, hiposulfitos, cal, álcalis) y substancias orgánicas (jabones, substancias alquitranosas y albuminoides, etc.). Su análisis se limita ordinariamente a las determinaciones de los álcalis (libres y combinados), de los ácidos libres, del residuo de evaporación, del agua y de la glicerina, que se llevan a cabo por los métodos aquí descritos (1).

Toma de la muestra.—La muestra de la glicerina bruta que se debe analizar ha de ser tomada de todos los recipientes que forman la partida, y a ser posible en cuanto éstos se acaban de llenar, porque las glicerinas brutas contienen a menudo substancias en suspensión que con el tiempo se sedimentan.

---

(1) Métodos fijados en 1911 por una Comisión internacional de analistas americanos, ingleses, alemanes y franceses, creada por el Congreso de fabricantes de glicerina celebrado en Londres en 1909 (Véase *Zeitschr. ang. Chem.*, 1911, I, pág. 865 y *L'Industria Chimica*, 1911, pág. 245).

Si tal sedimentación ya ha ocurrido, para obtener una buena muestra media, es útil servirse de una sonda especial (1).

Si durante la toma de la muestra se advierten materias en suspensión, se hace constar en el acta de toma de prueba, y se anota en la misma la temperatura y la forma y capacidad de los recipientes si no fuesen todos iguales.

1. Determinación de las cenizas y de los álcalis totales.—2-5 gr de glicerina, pesados en una cápsula de platino, se evaporan cuidadosamente a la llama directa, y el residuo se carboniza a la temperatura más baja posible.

Trátase luego la masa carbonosa con agua hirviente, se filtra y se lava. El filtro con su contenido carbonoso se incinera en la misma cápsula de platino; agrégase la solución acuosa junto con las aguas de loción, se evapora al baño maría y se incinera nuevamente, procurando que las cenizas no fundan.

Las cenizas así obtenidas se pesan, se disuelven en agua, y se determina su alcalinidad con un ácido normal y anaranjado de metilo, alcalinidad que se expresa en Na_2O por 100 gr de glicerina.

2. Determinación de los álcalis cáusticos libres.—En un matraz de 100 cm^3 se pesan 20 gr de la glicerina en examen; se disuelven en 50 cm^3 de agua destilada recién hervida; se agrega un exceso de solución de cloruro de bario y 1 cm^3 de solución alcohólica de fenolftaleína; dilúyese hasta enrase con agua hervida, se agita enérgicamente y se deja en reposo. Tómanse con una pipeta 50 cm^3 del líquido claro y se valoran con un ácido normal.

El contenido en álcalis libres por 100 gr de glicerina se expresa en Na_2O.

3. Determinación de los álcalis en estado de carbonatos.—10 gr de la muestra se diluyen con 50 cm^3 de agua destilada; se agrega una cantidad de ácido normal correspondiente a la necesaria para neutralizar los álcalis totales, hallada en el n. 1; se hierve por 15-20 minutos con refrigerante de reflujo; se lava el refrigerante con agua destilada recién hervida; y se valora la acidez libre con sosa normal, y fenolftaleína.

Calcúlase el tanto por ciento en Na_2O; de él se resta el tanto por ciento de Na_2O hallado en el n. 2; la diferencia representa el tanto por ciento de Na_2O en estado de carbonato.

4. Determinación de los álcalis combinados con los ácidos orgánicos.—El tanto por ciento de Na_2O en estado de sales orgánicas se calcula restando del Na_2O total (n. 1) la suma Na_2O libre + Na_2O carbonatado (n. 2 y 3).

5. Determinación de la acidez.—10 gr de muestra disueltos en

(1) La descripción y el dibujo de esta sonda se hallan en los periódicos citados en la nota anterior.

BIBLIOTECA P. DIDACTICA BURGOS

50 cm^3 de agua recién hervida, se valoran con sosa normal y fenolftaleína. El resultado se expresa en Na_2O necesario para neutralizar la acidez de 100 gr de glicerina.

6. Determinación del residuo a 160°.— En un matraz graduado de 100 cm^3 se pesan 10 gr de glicerina, se diluyen con un poco de agua, y se les agrega ácido o álcali normal (según la muestra sea alcalina o ácida) en cantidad tal que la glicerina quede con una alcalinidad correspondiente a 0,2 por 100 de Na_2O. Dilúyese hasta enrase, agítase, tómanse 10 cm^3 del líquido, o menor cantidad si la glicerina fuese muy impura, de modo que el residuo que se ha de pesar no exceda de 30-40 mgr, y se vierten en una cápsula de porcelana de fondo plano de 6 cm de diámetro y 12 mm de profundidad, tarada. Evapórase al baño maría la mayor parte del agua, pásase a una estufa de aire, provista de termómetro, de $30 \times 30 \times 30$ cm, cuyo fondo se apoya en una placa de hierro de 20 mm de espesor, y está provista a la mitad de altura de un estante cubierto de cartón de amianto sobre el cual se coloca la cápsula con la glicerina. Caliéntase a 160° hasta que no se desprendan más que vestigios de tenues vapores; quítase la cápsula de la estufa, déjase enfriar, agréganse 0,5-1 cm^3 de agua, hácese oscilar la cápsula de modo que se forme un líquido homogéneo, y se vuelve a evaporar, primero al baño maría y después en la estufa calentada a 160°, hasta que el residuo no forme más espuma. En estas operaciones se pasan en general 2-3 horas.

Cuando se ha llegado a este punto, se mantiene la cápsula en la estufa a 160° por 1 hora exacta; quítase de ella, déjase enfriar en desecador con ácido sulfúrico y se pesa. Vuelve a tratarse el residuo con agua, a evaporarse, a desecarse, y a mantenerse durante una hora a 160° como precedentemente, y se van repitiendo estas operaciones hasta que en dos pesadas consecutivas no se produzca una pérdida de peso superior a 1-1,5 mgr por hora.

El peso del residuo a 160° se *corrige* por el ácido o el álcali agregado al ensayo para darle el grado de alcalinidad requerido. Si se trata de glicerinas ácidas, se restan 0,022 gr por cada cm^3 de álcali normal agregado. Si se trata de glicerinas alcalinas se resta el valor resultante de la transformación de NaOH y Na_2CO_3 en NaCl. El peso así corregido, referido a 100, representa el residuo a 160° por 100 gr de glicerina.

Este residuo se guarda para la determinación eventual de las impurezas acetilables.

7. Determinación del residuo orgánico.—El residuo orgánico está representado por la diferencia entre el residuo a 160°, y las cenizas.

Hay que observar, sin embargo, que el CO_2 formado por la transformación de las sales alcalinas de ácidos orgánicos durante la incineración, no está contenido en el residuo orgánico.

8. Determinación del agua.—En un vidrio de reloj de 15 cm³ de capacidad se ponen 2-3 gr de asbesto muy voluminoso, previamente lavado cuidadosamente con un ácido, con agua y desecado a 100°; el conjunto se pone en un desecador al vacío y sobre ácido sulfúrico, a la presión de 1-2 mm de mercurio, y se deja hasta peso constante. Luego se dejan gotear sobre el asbesto, de modo que sean uniformemente absorbidos por él, 1-1,5 gr de la glicerina en examen; se pesa exactamente, se vuelve a poner en el desecador, a la presión antes indicada, y se mantiene así hasta peso constante (ordinariamente precisan unas 48 horas, a la temperatura de 15°). La pérdida de peso representa el agua, que luego se refiere a 100 gr de muestra.

9. Determinación de la glicerina.—Para esta determinación se pueden seguir los dos métodos siguientes (1):

A) Método de la acetilación, aplicable a las glicerinas brutas, con tal de que no contengan más de 50 por 100 de agua.

Reactivos. Son precisos los reactivos siguientes:

a) *Anhídrido acético* purísimo, con la pureza escrupulosamente verificada, y que en un ensayo de eterificación en blanco no requiera más de 0,1-0,2 cm³ de sosa normal, y hervido por 1 hora con acetato sódico sólo pardee ligeramente.

b) *Acetato de sodio seco puro*, obtenido fundiendo la sal comercial en una cápsula de platino, y pulverizado rápidamente y guardado en vasija cerrada, y en un desecador. Ha de estar absolutamente exento de humedad.

c) *Solución normal de sosa cáustica*, preparada con todo cuidado, empleando agua bien hervida y que debe estar enteramente exenta de carbonatos.

d) *Acido sulfúrico normal.*

e) *Solución de fenolftaleína*, 0,5 partes en 100 partes de alcohol y neutralizada.

Modo de operar. En un matraz de fondo redondo, de unos 120 cm³ de capacidad, bien lavado y desecado, se pesan rápidamente 1,25 a 1,50 gr de la glicerina en examen; agréganse 3 gr de acetato sódico y 7,5 cm³ de anhídrido acético; se enlaza el matraz a un pequeño refrigerante de reflujo mediante enlace esmerilado o tapón de goma (si se usa este último, debe haberse antes depurado exponiéndolo a los vapores de anhídrido acético hirviente) y se hierve suavemente durante 1 hora aproximadamente. Déjase enfriar un poco, agréganse 50 cm³ de agua caliente (a unos 80°) recién hervida, haciéndolos pasar por el tubo del refrigerante; se agita, calentando un poco, si es preciso, pero no a más de 80°, hasta disolución completa (salvo algunos copos negros debidos a impurezas); déjase enfriar

(1) Recomendados por la Comisión internacional citada.

completamente; vuélvese a lavar el tubo del refrigerante con más agua hervida; se separa el matraz, se lava el tapón o conjunción esmerilada; se filtra todo el líquido en un matraz de 1 litro aproximadamente; se lava a fondo matraz y filtro con agua hervida y fría, se agregan 2 cm³ de fenolftaleína y se neutraliza con la sosa normal, hasta débil coloración rojo-amarillenta, cuidando de agitar continuamente el líquido mientras se deja gotear de una bureta la solución alcalina.

Conseguido el punto de neutralización, se agregan otros 50 cm³ de sosa normal, se cierra el matraz con un tapón provisto de largo tubo de vidrio que desempeñará el papel de refrigerante de reflujo; se hierve suavemente por 15 minutos; se enfría rápidamente y se valora el exceso de álcali con el ácido normal, hasta reaparición del color rojo-amarillento primitivo.

Simultáneamente se procede a una prueba testigo en las mismas condiciones descritas.

De la cantidad de sosa consumida para saponificar la triacetina (diferencia entre los centímetros cúbicos de sosa agregada después de la neutralización y los centímetros cúbicos de ácido consumidos en la última valoración), rebajada en la que se haya hallado en la prueba testigo, se deduce la glicerina, sabiendo que 1 cm³ de álcali normal = 0,03069 gr de glicerina.

Si se tratase de *glicerinas brutas de sublejía*, en el caso de que éstas contuviesen más de 2,5 por 100 de residuo orgánico a 160° (V. n. 7), habría que proceder también a la acetilación del residuo a 160°, obtenido como en el n. 6; y si se obtuviese un resultado correspondiente a más de 0,5 por 100 de glicerina sobre el mismo residuo, la cantidad de glicerina así calculada, por encima de 0,5, se restaría de la hallada en la muestra.

Para las *glicerinas de saponificación*, *destiladas* y análogas, la acetilación del residuo orgánico se verifica cuando éste pasa de 1 por 100, procediendo como en el caso precedente, es decir, teniendo en cuenta sólo la glicerina que excede de 0,5 por 100.

B) Método al bicromato. *Reactivos*. Se necesitan los siguientes reactivos:

a) *Bicromato potásico* purísimo, pulverizado, desecado a 110°-120° y conservado en vasija bien cerrada.

b) *Solución valorada de bicromato*. 7,4564 gr del bicromato *a* se disuelven en agua, y la solución se diluye hasta 1 litro.

c) *Sulfato ferroso-amónico*, que se valora con el bicromato de la manera siguiente: Disuélvense 3,7282 gr de bicromato en 50 cm³ de agua y 50 cm³ del ácido sulfúrico diluído *g*; se agrega un conveniente exceso de sulfato ferroso-amónico exactamente pesado (por ejemplo, 3-4 gr); y se valora este exceso mediante la solución de bicromato *b*, con ferricianuro de potasio como indicador al toque.

Calcúlase luego a cuánto bicromato corresponde cada gramo de sulfato ferroso amónico (para productos puros 1 gr de sulfato = 1,25 gr de bicromato).

d) *Carbonato de plata*, que se prepara en cada caso tratando 140 cm³ de una solución al 0,5 por 100 de sulfato de plata, con 4,9 cm³ de solución normal de carbonato sódico, dejando posar el precipitado, decantando el líquido y lavando una vez por decantación.

e) *Acetato básico de plomo*, obtenido haciendo hervir por 1 hora una solución al 10 por 100 de acetato neutro con un exceso de litargirio, y filtrando en caliente.

f) *Ferricianuro de potasio*, en solución al 1 por 1000.

g) *Acido sulfúrico diluído* con agua en volúmenes iguales.

Modo de operar. 20 gr de la muestra se introducen en un matraz de 250 cm³, y se completa el volumen con agua; tómanse 25 cm³ del líquido, viértense en un matraz de 100 cm³, agrégase el carbonato de plata *d* y al cabo de unos 10 minutos, 5 cm³ de acetato de plomo *e*; complétase el volumen, y agréganse además 1,5 cm³ de agua para compensar el volumen del precipitado; agítase enérgicamente; fíltrase con filtro seco, tirando los 10 primeros cm³ del filtrado; el resto se vuelve a filtrar si pasa turbio (1); se ensaya sobre una pequeña porción si una ulterior adición de acetato de plomo daría todavía precipitado, y en caso afirmativo se repite el tratamiento descrito con otros 25 cm³ de la solución primitiva, pero empleando 6 cm³ de acetato plúmbico (lo cual se verifica raramente).

Tómanse 25 cm³ del filtrado, que se introducen en un vaso limpísimo (lavado con bicromato y ácido sulfúrico); se agregan 12 gotas de ácido sulfúrico diluído (1 : 4) para precipitar el exceso de plomo y 3,7282 gr de bicromato en polvo *a* y 25 cm³ de agua. Cuando el bicromato queda disuelto, se agregan 50 cm³ de ácido diluído *g* y se introduce el vaso en un baño de agua hirviente donde se mantiene por 2 horas, teniendo cuidado de resguardarlo de vapores orgánicos (alcohol, etc.) y de polvo. Déjase enfriar; se agrega un exceso de sulfato ferroso-amónico exactamente pesado (3-4 gr) y por fin se valora este exceso de sal ferrosa mediante el bicromato *b*, empleando como indicador al toque el ferricianuro potásico.

Sabiendo por la valoración del sulfato ferroso amónico expuesta en *c*, a cuánto bicromato corresponde cada gramo del sulfato ferroso amónico, se calcula la cantidad de bicromato consumida para oxidar la glicerina, y de aquí se deduce la cantidad de glicerina contenida en el ensayo, sabiendo que 1 gr de bicromato=0,13411 gr de glicerina.

A propósito de los dos métodos descritos, adoptados por la Comisión internacional, hay que observar que según TORTELLI y CECCHERELLI (2),

(1) Para obtener un filtrado límpido conviene agregar algunos centímetros cúbicos de solución de sulfato sódico al 10 por 100 antes de completar el volumen.

(2) *Annali di chimica applicata*, 1914, I, pág. 514.

solamente es exacto el segundo, es decir, el método al bicromato. El método a la acetina, según las escrupulosas investigaciones de estos autores, daría resultados poco constantes e inferiores al verdadero.

Los mismos autores proponen algunas modificaciones al método al bicromato, respecto a las cuales remitimos al lector a la memoria original [pueden verse también en la obra del Dr. SCANSETTI, *Manual del fabricante de jabones*, páginas 380 y siguientes].

B. Glicerina pura

En las glicerinas puras se determina el peso específico y se reconocen las diversas impurezas comunes (metales pesados, sulfatos, cloruros, oxalatos, cal, arsénico, acroleína, ácido fórmico, grasas) o sofisticaciones (azúcar, dextrina). En algunos casos se determinan los cloruros, y si conviene el residuo a 160°, o se procede a otras determinaciones descritas para las glicerinas brutas. En la glicerina para dinamitas se verifica también un ensayo de nitrificación.

1. **Peso específico.**—Determínase con la balanza de Westphal, o con el picnómetro, o con el densímetro.

Si la glicerina es pura, se puede deducir del peso específico el contenido en agua, sirviéndose de la siguiente tabla:

TABLA LI

Peso específico de las glicerinas

PESO ESPECÍFICO según		Por ciento en peso de glicerina	PESO ESPECÍFICO según		Por ciento en peso de glicerina
Lenz a 12°-14° agua a 12° = 1	Gerlach a 15° agua a 15° = 1		Lenz a 12°-14° agua a 12° = 1	Gerlach a 15° agua a 15° = 1	
1,2691	1,2653	100	1,2212	1,2184	82
1,2664	1,2628	99	1,2185	1,2157	81
1,2637	1,2602	98	1,2159	1,2130	80
1,2610	1,2577	97	1,2016	1,1990	75
1,2584	1,2552	96	1,1889	1,1850	70
1,2557	1,2526	95	1,1733	1,1711	65
1,2531	1,2501	94	1,1582	1,1570	60
1,2504	1,2476	93	1,1455	1,1430	55
1,2478	1,2451	92	1,1320	1,1290	50
1,2451	1,2425	91	1,1183	1,1155	45
1,2425	1,2400	90	1,1045	1,1020	40
1,2398	1,2373	89	1,0907	1,0885	35
1,2372	1,2346	88	1,0771	1.0750	30
1,2345	1,2319	87	1,0635	1,0620	25
1,2318	1,2292	86	1,0498	1,0490	20
1,2292	1,2265	85	1,0374	—	15
1,2265	1,2238	84	1,0245	1,0245	10
1,2238	1,2211	83	1,0123	—	5

2. Reconocimiento de las impurezas y sofisticaciones.—Se logra mediante los siguientes ensayos:

a) Se disuelve 1 volumen de la glicerina en examen en 5 volúmenes de agua y se ensaya el líquido con papel de tornasol: la glicerina pura debe ser neutra.

Partes alícuotas del mismo líquido se tratan luego con hidrógeno sulfurado y sulfuro amónico para descubrir los *metales pesados* (pardeamiento); con cloruro de bario para revelar los *sulfatos*; con nitrato de plata para los *cloruros*; con cloruro de calcio para los *oxalatos*; con oxalato amónico para las *sales de cal*.

b) 1 cm³ de glicerina se trata con 5 cm³ del reactivo de Bettendorf para el reconocimiento del *arsénico*: no debe observarse coloración alguna ni aun al cabo de una hora.

c) 1 cm³ de glicerina y 1 cm³ de amoníaco se calientan a 60°, y se agregan 3 gotas de nitrato de plata: la aparición de una coloración o de un precipitado pardo, en el término de 5 minutos, denota la presencia de *acroleína*, de *ácido fórmico*.

d) 1 cm³ se calienta con 1 cm³ de solución de hidrato sódico al 15 por 100: si desprende olor de amoníaco indica *sales amoniacales*; si el líquido se tiñe de amarillo indica *glucosa*. La presencia de esta última se puede confirmar haciendo hervir algunas gotas de la glicerina con el licor de Fehling (precipitado rojo).

e) 1 cm³ se calienta ligeramente con ácido sulfúrico diluído y se observa si despide olor rancio desagradable (*substancias grasas*); luego se neutraliza y se hace hervir con licor de Fehling (*azúcar*).

f) 1 volumen de glicerina se trata con unos 2 volúmenes de alcohol fuerte: un enturbiamiento indica la presencia de *gomas* o *dextrina*.

g) Se evaporan algunos centímetros cúbicos de glicerina en una capsulita, y se observa si dejan residuo (*substancias minerales* en general).

3. Determinación de los cloruros.—Una cantidad pesada de glicerina se quema con cautela; se carboniza el residuo a baja temperatura; se lixivia con agua y en la solución se determina el cloro volumétricamente. El resultado se expresa en cloruro de sodio.

4. Prueba de nitrificación (para la glicerina para dinamitas).—En un vaso muy ancho se vierten 150 gr de mezcla nitrificante (1 parte en peso de ácido nítrico de D = 1,5 y 2 partes en peso de ácido sulfúrico de D = 1,845) y sobre ella se deja gotear, con precaución y enfriando exteriormente el vaso, 20 gr de la glicerina en examen. Luego se pasa el producto, con toda precaución, a una probeta graduada y se observa si la nitroglicerina se separa prontamente, y si es límpida y clara. Cuando la nitroglicerina se ha sepa-

rado netamente del líquido ácido, se mide su volumen, el cual, multiplicado por 1,6009 (peso específico de la nitroglicerina, a 15°), da el peso de la misma.

***

Las *Aguas glicéricas* provenientes directamente de la saponificación con los álcalis o en autoclaves, contienen 5-10 por 100 de glicerina; las provenientes de la saponificación por el método de Twitchell o con fermentos contienen 12-19 por 100.

Las *Glicerinas brutas* (concentradas) contienen ordinariamente 80-90 por 100 de glicerina, y cantidades variables de sales (cenizas), de residuo fijo a 160°, de álcalis o de ácidos libres, etc.

Las *Glicerinas refinadas* (pura, purísima) deben estar privadas o casi privadas de las diversas impurezas precedentemente mencionadas (V. Glicerina pura, n. 2).

La glicerina purísima bidestilada, para uso farmacéutico, debe corresponder especialmente a los diversos ensayos enumerados en 2.

La *Glicerina para dinamitas* ha de tener un peso específico no inferior a 1,261; debe ser perfectamente neutra; no ha de contener más que vestigios de cloruros (no más de 0,025 por 100 en Na Cl), sulfatos, cal, magnesia, alúmina, substancias reductoras, y no más de 0,25 por 100 de residuo fijo a 160°; en la prueba de nitrificación no ha de dar menos de 200 por 100 de nitroglicerina (rendimiento teórico 246,7 por 100), la cual debe separarse en poco tiempo para formar un líquido incoloro o casi incoloro y perfectamente límpido.

ÍNDICE ANALÍTICO

	Págs.
CAP. I.—**Aguas**	1
Aguas potables	1
Análisis sumario	2
Tabla I. Tabla de las durezas	6
Análisis completo	10
Aguas para uso industrial	17
Tabla II. Ejemplos de análisis de aguas potables de algunas ciudades de Italia	18
Tabla II bis. Ejemplos de análisis de algunas aguas de España	19
CAP. II.—**Productos químicos**	23
Aceites de acetona	23
Acetato de aluminio	25
» de amilo	25
» de calcio	27
» de hierro	28
» de plomo	29
» de sodio	29
Acetona	30
Ácido acético	31
» bórico	33
» carbónico	34
» cítrico	35
Zumos de limón y de otros agrios	37
Ácido clorhídrico	40
» crómico	42
» fluorhídrico	43
» fórmico	43
» fosfórico	45
» hidrofluosilícico	47
» láctico	47
» nítrico	49
» oxálico	50
» pícrico	50
» sulfúrico	51
» » fumante (Oleum)	53
» tartárico	55
Tártaros y otros materiales tartáricos	56
Agua oxigenada	58
Alcohol amílico	60
» etílico	60
» metílico	60
Alcohol metílico puro	61
Tabla III. Tabla de los pesos específicos del alcohol metílico	62
Alcohol metílico comercial, bruto o rectificado	63

Págs.

Aluminato de sodio 66
Amoníaco 68
Anilina 69
Anilina 69
Aceites de anilina 70
Toluidina líquida 71
Azufre 71
Mineral de azufre 72
Azufre bruto 74
Azufre refinado 75
Azufre sublimado 76
Magisterio de azufre 76
Azufre cúprico 77
Piritas 77
Barita 80
Bicarbonato de sodio 82
Bicromato de potasio 83
» de sodio 84
Bisulfato de sodio 84
Bisulfito de potasio 85
» de sodio 85
Bitartrato de potasio 86
Bórax y boratos naturales 87
Bromo 88
Bromuro de potasio 89
Carbonato de amonio 90
» de potasio 90
» de sodio 92
Carburo de calcio 97
Cianuro de potasio 98
Citrato de calcio 100
Clorato de potasio 104
» de sodio 105
Cloroformo 105
Cloruro de amonio 106
» de bario 106
» de cal 107
» estánnico 108
» estannoso 109
» férrico 110
» de magnesio 111
» mercúrico 111
» mercurioso 113
» de potasio 113
» de sodio 113
Cromato de potasio 116
Estannato de sodio 117
Éter 118
Ferricianuro de potasio 119
Ferrocianuro de potasio 119
Formaldehido 120
Fosfato de sodio 122
Hidrosulfitos 122
Lactato de potasio 123
Magnesia 124
Mordientes de cromo 126
» de hierro 128
Nitrato de plata 128
» de potasio 129
» de sodio 130

Págs.

Nitrito de sodio . . . 130
Nitrobenzol . . . 131
Oxalato de potasio . . . 131
Perborato de sodio . . . 132
Permanganato de potasio . . . 132
Peróxido de bario . . . 133
» de manganeso . . . 133
» de sodio . . . 135
Persulfato de amonio . . . 136
Potasa cáustica . . . 137
Silicato de sodio . . . 138
Sosa cáustica . . . 140
Sulfato de aluminio . . . 140
» » y potasio . . . 143
» de amonio . . . 143
» de cobre . . . 143
» ferroso . . . 145
» de magnesio . . . 146
» de potasio . . . 146
» de sodio . . . 147
Sulfito de sodio . . . 148
Sulfocianuro de amonio . . . 149
Sulfuro de carbono . . . 150
» de potasio . . . 150
» de sodio . . . 151
Tartrato de antimonio y potasio . . . 152
Tetracloruro de carbono . . . 153
Tiosulfato de sodio . . . 154
Tungstato de sodio . . . 154
Vanadiato de amonio . . . 154
Yodo . . . 155
Yoduro de potasio . . . 156

CAP. III.—**Abonos** . . . 158

Métodos generales . . . 161
Examen preliminar . . . 161
Determinación de la humedad . . . 162
» del nitrógeno . . . 163
» del ácido fosfórico . . . 168
» de la potasa . . . 169
Parte especial . . . 172
Abonos nitrogenados . . . 172
Sulfato de amonio . . . 172
Nitrato de sodio . . . 172
Otros nitratos . . . 175
Calciocianamida . . . 175
Abonos fosfatados . . . 176
Fosfatos . . . 176
Superfosfatos . . . 178
Escorias . . . 181
Fosfato precipitado . . . 183
Abonos potásicos . . . 184
Análisis completo . . . 184
Determinación del cloruro de sodio . . . 185
Abonos complejos . . . 186
Estiércol . . . 187
Otros abonos complejos . . . 188

CAP. IV.—**Materiales aglomerantes de construcción** . . . 189

Calizas y margas . . . 189

Págs.

Análisis sumario 190
» completo 191
Arcillas. 197
Puzolanas y escorias. 199
Análisis químico. 200
Ensayos técnicos sobre las puzolanas 201
Tabla IV. Ejemplos de análisis de puzolanas y materias análogas 205
Cal 206
Cales hidráulicas y cementos. 207
Análisis químico. 207
Ensayos técnicos 208
Yeso. 216
Tabla V. Ejemplos de análisis de cales hidráulicas 217
Tabla VI. » » de cementos rápidos 218
Tabla VII. » » de cementos lentos. 219

CAP. V.—**Metales y aleaciones** 221

Hierro 221
Determinación del carbono 223
» del silicio 233
» del manganeso 236
» del fósforo 237
» del azufre 241
» del arsénico 245
Tabla VIII. Ejemplos de análisis de hierro y aceros. 248
Aceros especiales 248
Ensayos cualitativos 249
Aceros al cromo 250
Tabla IX. Ejemplos de análisis de aceros al cromo 254
Aceros al níquel 254
Tabla X. Ejemplos de análisis de aceros al níquel 256
Aceros al manganeso 256
Tabla XI. Ejemplos de análisis de aceros al manganeso 256
Aceros al tungsteno 257
Aceros al vanadio 259
Tabla XII. Ejemplos de análisis de aceros al vanadio 261
Aceros al molibdeno 261
» al silicio 263
» al cromoníquel 264
» al cromotungsteno. 264
Tabla XIII. Ejemplos de análisis de aceros al cromotungsteno . 265
Aceros al cromovanadio 265
Tabla XIV. Ejemplos de análisis de aceros al cromovanadio . . 266
Aleaciones ferrometálicas 266
Ferrosilicio 267
Tabla XV. Ejemplos de análisis de ferrosilicio. 269
Ferromanganeso y fundición especular 269
Ferrosiliciomanganeso 276
Ferrocromo 276
Tabla XVI. Ejemplos de análisis de ferrocromo 278
Ferrotungsteno. 278
Tabla XVII. Ejemplos de análisis de ferrotungsteno 280
Ferrovanadio 280
Tabla XVIII. Ejemplos de análisis de ferrovanadio 281
Ferromolibdeno 281
Tabla XIX. Ejemplos de análisis de ferromolibdeno. 282
Ferrotitanio. 282
Tabla XX. Ejemplos de análisis de ferrotitanio 284
Ferroaluminio 284
Análisis electrolítico de los metales. 285

Págs.

Cobre y sus aleaciones 292
Cobre 292
Tabla XXI. Ejemplos de análisis del cobre del comercio 300
Cobre fosforoso. 301
» silícioso 302
Cobre-manganeso 302
Latones comunes 304
Por vía electrolítica 305
Por vía gravimétrica 307
Tabla XXII. Ejemplos de análisis de latones 309
Latones especiales 309
» al plomo 310
» al estaño 310
» al manganeso 310
Tabla XXIII. Ejemplos de análisis de latones al manganeso . . 311
Latones al hierro 311
» al aluminio 311
» complejos 312
Por vía electrolítica 312
Por vía gravimétrica y volumétrica combinadas. 314
Bronces comunes 315
Por vía electrolítica 316
Por vía gravimétrica. 318
Bronces especiales 321
Bronces fosforosos. 321
Bronces siliciosos 322
Tabla XXIV. Ejemplos de análisis de bronces siliciosos 323
Bronces al plomo 323
Tabla XXV. Ejemplos de análisis de bronces al plomo. 324
Bronces al manganeso 324
Tabla XXVI. Ejemplos de análisis de bronces al manganeso . . 324
Bronces al níquel 325
» al plomo-níquel. 325
» al aluminio 326
Tabla XXVII. Ejemplos de análisis de bronces de aluminio. . . 327
Zinc y sus aleaciones 327
Zinc 328
Tabla XXVIII. Ejemplos de análisis de zinc 330
Polvo de zinc. 331
Plomo y sus aleaciones. 331
Plomo 332
Tabla XXIX. Ejemplos de análisis de plomo 335
Plomo endurecido 335
Análisis parcial 336
» completo 337
Tabla XXX. Ejemplos de análisis de plomo endurecido 339
Antimonio y sus aleaciones 339
Antimonio 339
Tabla XXXI. Ejemplos de análisis de antimonio 341
Estaño y sus aleaciones 341
Estaño 342
Tabla XXXII. Ejemplos de análisis de estaño 344
Hojalata 344
Estaño fosforoso 348
Aleaciones de plomo y estaño 349
Papel de estaño 352
Metales blancos. 353
Aleaciones a base de Sn y de Sb. 354
» » de Pb, Sb y Sn 357
» » de Pb y Sb. 359

Págs.

Tabla XXXIII. Ejemplos de análisis de metales blancos 359
Níquel y sus aleaciones 359
Níquel 360
Tabla XXXIV. Ejemplos de análisis de níquel. 362
Cobre blanco. 363
Por vía electrolítica 363
» » gravimétrica. 365
Tabla XXXV. Ejemplos de análisis de cobres blancos 366
Platería falsa 366
Aluminio y sus aleaciones 367
Aluminio 368
Tabla XXXVI. Ejemplos de análisis de aluminio. 373
Aleaciones de aluminio y cobre. 374
» » y magnesio 374
Plata y sus aleaciones. 375
Plata. 375
Aleaciones de plata 375
Oro y sus aleaciones 388
Oro 388
Aleaciones de oro y cobre 388
» de oro, plata y cobre 394
Revestimientos metálicos. 396
Dorado 396
Plateado 397
Niquelado. 398
Estañado 399
Zincado 399
Plumbado. 399
Aluminado 400
Encobrado 400
Enlatonado 400
Oxidado 400

CAP. VI.—**Combustibles** 403

Métodos generales 404
Análisis químico 404
Determinación del poder calorífico. 407
Parte especial. 418
Carbón de madera 418
Turba 418
Lignito 419
Carbones minerales propiamente dichos 419
Tabla XXXVII. Ejemplos de análisis de lignitos 420
Tabla XXXVIII. Límites de la composición de los carbones minerales 421
Tabla XXXIX. Ejemplos de análisis de carbones minerales . . . 422
Cok 425
Combustibles conglomerados. 425

CAP. VII.—**Alquitrán de hulla y sus productos** 427

Alquitrán bruto. 428
Aceites ligeros de alquitrán brutos 430
» de alquitrán medios y pesados 431
» antracénicos. 432
Pez 432
Aceites impregnantes 434
Benzoles 435
Tabla XL. Caracteres y composición de algunos benzoles . . . 440
Naftalina 441

Págs.

Antraceno . . . 442
Acido fénico . . . 444
Piridina . . . 447

CAP. VIII.—**Aceites minerales y productos derivados** . . . 450

Petróleo bruto . . . 451
Ensayos físicos . . . 451
Ensayos químicos . . . 453
Aceites minerales ligeros (Bencinas) . . . 457
Petróleo de alumbrado . . . 461
Ensayos físicos . . . 461
Tabla XLI. Factores para el cálculo de la unidad buscada . . . 465
Ensayos químicos . . . 467
Aceites medios (aceites de gas) . . . 470
» pesados (aceites lubrificantes) . . . 471
Ensayos físicos . . . 471
Pruebas químicas . . . 478
Residuos . . . 484
Vaselina . . . 485
Parafina . . . 486
Ceresina . . . 489
Cera montana (Cera de monte) . . . 490
Lubrificantes . . . 491
Lubrificantes consistentes . . . 491
» emulsivos . . . 495

CAP. IX.—**Substancias grasas** . . . 497

Métodos generales . . . 498
Preparación de la muestra y determinaciones preliminares . . . 498
Caracteres organolépticos . . . 499
Peso específico . . . 499
Puntos de fusión y de solidificación . . . 499
Saponificación . . . 501
Acción de los disolventes . . . 502
Número de acidez . . . 502
» de saponificación . . . 505
» de los éteres . . . 506
» de los ácidos volátiles . . . 507
» de acetilo . . . 509
» de yodo . . . 510
» » absoluto o interno . . . 514
» de los ácidos insolubles y fijos . . . 514
Oxiácidos . . . 516
Lactonas o Anhídridos internos . . . 516
Determinación de la glicerina . . . 517
» de los ácidos grasos sólidos y líquidos . . . 518
Tabla XLII. Acido esteárico y palmítico deducidos del número de acidez . . . 521
Tabla XLIII. Acido palmítico y esteárico, deducidos del punto de fusión . . . 522
Substancias no saponificables . . . 522
Reconocimiento y determinación de la resina . . . 525
Grado termosulfúrico . . . 527
Secantividad de los aceites . . . 528
Reacciones cromáticas . . . 529
Ensayo elaidínico . . . 531
Parte especial . . . 532
Aceites vegetales . . . 532
Aceite de algodón . . . 532

Págs.

Aceite de almendras 535
» de cacahuete 537
Aceites de colza y de otras crucíferas. 541
Aceite de linaza 545
» de oliva 547
» de ricino. 550
Tabla XLIV. Caracteres de los aceites vegetales 552
Aceite de sésamo 554
Grasas vegetales. 555
Manteca de cacao 555
Aceite de coco 557
» de palma 557
Tabla XLV. Caracteres de las grasas vegetales 558
Aceite de palmisto. 560
Otras grasas vegetales 560
Grasas animales 561
Sebo 561
Tabla XLVI. Tabla de Dalican 564
Oleomargarina 565
Grasa de cerdo 565
» de hueso 572
Aceite de pies 574
Tabla XLVII. Caracteres de las grasas y aceites de animales terrestres 575
Aceites de peces y de otros animales marinos 576
Aceites de peces y de cetáceos 577
Aceite de hígado de bacalao 578
Tabla XLVIII. Caracteres de los aceites de animales marinos. . 580
Ceras 581
Cera de abejas 581
Grasa de lana 588
Grasa de lana bruta 588
» de lana depurada (Lanolina) 589
Espermaceti 590
Aceite de espermaceti 591
Tabla XLIX. Caracteres de las ceras 592

CAP. X.—**Productos industriales derivados de las materias grasas** . . . 593

Aceite de linaza cocido 593
Aceites oxidados (aceites insuflados) 595
» endurecidos o hidrogenados 597
Aceite para rojo turco 598
Oleína (Acido oleico). 601
Tabla L. Contenido en estearina de las oleínas 602
Oleína de la grasa de lana. 603
Estearina (Acido esteárico) 604
Estearina de grasa de lana 605
Degrás 606
Bujías 610
Jabones. 613
Glicerina 620
Glicerina bruta 620
» pura 626
Tabla LI. Peso específico de la glicerina 626

La lámina que contiene las figuras 28 a 33 ha de colocarse frente a la página 402.

GUSTAVO GILI, Editor, C. Universidad, 45-Barcelona

Los productos comerciales. *Manual de Mercología Técnica,* por el Doctor P. E. ALESSANDRI. Obra destinada a los comerciantes e industriales, peritos mercantiles, empleados de Aduanas, etc.

Tomo I. *Primeras materias:* Un vol. de 510 págs., de 20 × 13 cms., con 93 grabados.

Tomo II. *Productos químicos:* Un vol. de 488 págs., de 20 × 13 cms., con 16 grabados.

Manual del Químico, para uso de los químicos analíticos y técnicos, de los directores de fábricas, de los fabricantes de productos químicos, de los estudiantes de Química, etc., por el Doctor L. GABBA, profesor del Real Instituto Técnico de Milán; versión de D. F. NOVELLAS. Un vol. de 508 págs., de 20 × 13 cms., aumentado con las tablas analíticas de H. WILL.

Reconocimiento de venenos y medicamentos activos. *Tratado de Toxicología práctica,* por el Dr. G. AUTENRIETH. Un volumen de 344 páginas de 20 × 13 cms., con 14 grabados.

Manual de Química clínica. Obra indispensable a los médicos y a los farmacéuticos, por el Dr. R. SUPINO. Un volumen de 288 págs., de 20 × 13 cms., con numerosos grabados y 11 láminas fuera del texto.

Manual práctico de Farmacia, por el Dr. P. E. ALESSANDRI. Un volumen de 638 págs., de 23 ½ × 15 cms., con 186 tablas y 109 grabados. Obra utilísima no sólo a los médicos y a los farmacéuticos, sino también a toda persona que haya de manejar drogas medicinales.

Elementos de Química, por el prof. GUILLERMO OSTWALD. Un vol. de 460 págs., de 20 × 13 cms., con 76 grabados.

Colección de tarjetas para facilitar el estudio de la Química, por el Doctor J. ESTALELLA. Una caja con 228 tarjetas, tiradas a cuatro colores y con un folleto explicativo.

Química popular, por el Doctor C. BRUGUES. 3.ª edición corregida y aumentada. Un vol. de 470 págs., de 20 × 13 cms., con 52 grabados.

Colores y barnices. *Manual para uso de los pintores, ebanistas, barnizadores y fabricantes de colores y barnices,* por MAX MEYER y el Dr. P. BONOMI DA MONTE. 2.ª edición. Un volumen de 350 págs., de 20 × 13 cms., con 39 grabados.

Manual del fabricante de jabones, por el Dr. V. SCANSETTI; versión del Dr. José ESTALELLA. Un volumen de 450 páginas, de 20 × 13 cms., con 131 grabados.

Manual del tintorero y del quitamanchas, por el Doctor R. LEPETIT; versión del Dr. José PRATS AYMERICH. Un vol. de 530 págs., de 20 × 13 cms., con 44 grabados.

Manual del Curtidor, por el Dr. A. GANSSER. Un vol. de 462 págs., de 20 × 13 cms., con 23 grabados intercalados en el texto y dos láminas en color.

Fabricación de Chocolates, *Maquinaria, sistemas de fabricación, fórmulas, usos comerciales y legislación,* por D. A. BENITO HERRERO. Un volumen de 161 págs., de 18 ½ × 12 cms., con grabados.

La Industria lechera. *Estudio de la leche, fabricación de quesos y mantecas, contabilidad y administración de las asociaciones lecheras,* por el ingeniero L. MORELLI; versión del Dr. P. GIRONA. 2.ª edición. Un vol. de 300 págs., de 20 × 13 cms., con 123 grabados.

La Abeja y la Colmena, por L. LANGSTROTH y CARLOS DADANT; versión por M. PONS FÁBREGUES. Un vol. de 648 págs., de 20 × 13 cms., ilustrado con 241 grabados.

Tratado popular de Física, por los Dres. KLEIBER y KARSTEN. *Manual al alcance de todo el mundo, con numerosas figuras, ejemplos y problemas resueltos, de aplicación a la industria y a la vida práctica;* versión del Dr. J. ESTALELLA, catedrático de Física. 3.ª edición. Un vol. de 590 págs., de 20 × 13 centímetros, con 538 grabados y una lámina en color.

Elementos de Ciencias físicas y naturales, por el Doctor EDUARDO FONTSERÉ, catedrático de la Universidad de Barcelona. 3.ª edición. Un vol. de 294 páginas, de 20 × 14 cms., con 774 grabados. Encuadernación en cartoné policromado. Excelente regalo para los niños.

Ciencia recreativa: *Enigmas y problemas; observaciones y experimentos; trabajos de habilidad y paciencia,* por el Dr. José ESTALELLA. Un vol. de 516 págs., de 23 × 15 cms., con 882 grabados.

Compendio de Física y Química, por los profesores J. KLEIBER, de la Escuela Municipal de Comercio de Munich, y Dr. J. ESTALELLA, del Instituto general y técnico de Gerona. Un vol. de 400 págs., de 20 × 13 cms., con 375 grabados y una lámina en color.

Tratado elemental de Mecánica aplicada. Obra escrita para las Escuelas de Artes y Oficios, para las Escuelas de Industrias y para los cursos técnicos de obreros y jefes de taller, por J. A. BOCQUET, ingeniero. 3.ª edición. Un volumen de 500 págs., de 20 × 13 cms., con 178 grabados.

La Electricidad y sus aplicaciones, por el Dr. L. GRAETZ, Profesor de la Universidad de Munich. Un volumen de 582 págs., de 23 × 15 cms., con 667 magníficos grabados en boj. El Prof. W. Kübler ha publicado las siguientes frases en la *Berg- und-Hüttenmännischen Zeitung:* «Cuando se me pregunta cuál es el tratado más recomendable para iniciarse en las vastas aplicaciones de la Electrotecnia y en los fundamentos científicos de esta rama de las actividades humanas, contesto siempre sin vacilar: el **Graetz.** En su clase el Graetz es único; no hay nada que se le parezca, y me temo que será muy difícil que llegue a publicarse otra obra que le iguale.»

Tratado elemental y práctico de Telegrafía sin hilos, por el Ingeniero E. BAUDRAN. Un vol. de 214 págs., de 20 × 13 cms., con 100 grabados.

Manual práctico de Electrotecnia, por el prof. G. MARCHI. Un vol. de 492 páginas, de 20 × 13 cms., con 265 grabados y 27 tablas numéricas.

Manual del Mecánico. Escrito para uso de los obreros mecánicos, jefes de taller, montadores, metalúrgicos, electricistas y encargados de máquinas de vapor, por el ingeniero E. GIORLI, del Real Arsenal marítimo de Spezia. Un volumen de 560 páginas, de 20 × 13 cms., con 373 grabados.

La Caldera de vapor. *Estudio completo de los generadores de vapor e instrucciones precisas para su manejo,* por L. CEI. Un vol. de 514 págs., de 20 × 13 cms., con 282 grabados y 33 tablas.

Manual del Maquinista y Fogonero; por el profesor G. GAUTERO y el ingeniero L. LORIA. 2.ª edición corregida y aumentada. Un vol. de 192 págs., de 20 × 13 cms., con 86 grabados.

Manual del Automovilista y del Piloto aviador, por el Dr. G. PEDRETTI. Un vol. de 860 páginas, de 19 × 13 centímetros, con 932 grabados, encuadernado en cuero artificial.

Manual del Tornero mecánico. *Guía práctica para la construcción de tornillos, engranajes y ruedas dentadas,* por S. DINARO, profesor de Mecánica industrial en la Escuela de Artes y Oficios de Génova. Un vol. de 200 págs., de 20 × 13 cms., con 19 grabados y numerosos problemas resueltos.

Manual del Modelista mecánico, del Carpintero y del Ebanista, por V. GOFFI. Un vol. de 460 págs., de 20 × 13 cms., con 305 grabados.

Filatura del algodón. *Manual teórico práctico,* por el ingeniero G. BELTRAMI, traducido y ampliado para uso de las fábricas España y América, por el ingeniero M. MASSÓ Y LLORENS. Un vol. de 658 págs., de 20 × 13 cms., con 197 grabados y 47 tablas.

Manual del Fundidor de metales, por G. BELLUOMINI; traducido y aumentado por E. RUIZ PONSETÍ. Un volumen de 224 págs., de 20 × 13 cms., con 48 grabados.

Textura mecánica de la seda, por P. PONCI, ingeniero. Edición española, publicada por iniciativa del COLEGIO DEL ARTE MAYOR DE LA SEDA DE BARCELONA. Un volumen de 306 págs., de 20 × 13 cms., con 179 grabados.

Métodos económicos de combustión en las calderas de vapor, por J. IZART, ingeniero de minas. Un vol. de 280 págs., de 20 × 13 cms., con 38 grabados.

Motores de gas, de alcohol y de petróleo, por el doctor V. CALZAVARA. 2.ª edición. Un volumen de 470 págs., de 20 × 13 cms., con 159 grabados.

Técnica del Dibujo, *o sea descripción de los instrumentos que se emplean en la práctica del dibujo, modo de usarlos y explicación breve y sencilla de los procedimientos más convenientes para facilitar su labor a los dibujantes,* por ALBERTO COMMELERÁN, catedrático de Dibujo de la Escuela Superior de Artes e Industrias de Madrid. Un volumen de 200 págs., de 25 ½ × 16 ½ cms., con 78 grabados.

Tratado práctico de Perspectiva, *obra al alcance de los dibujantes,* por F. T. D. Un vol. de 230 páginas, de 25 × 16 cms., con 310 grabados.

Manual de Dibujo geométrico e industrial, por A. ANTILLI. Un volumen de 156 págs., de 20 × 13 cms., con dos láminas y 132 grabados.

La Fotografía. *Manual para aficionados,* por el Dr. J. MUFFONE. Obra premiada en la Exposición Internacional de Fotografía de Florencia. 2.ª edición corregida y aumentada. Un vol. de 456 páginas, de 20 × 13 cms., lujosamente impreso y profusamente ilustrado.

Recetario fotográfico. *Colección de 537 fórmulas y procedimientos,* por el Dr. LUIS SASSI. Un vol. de 312 páginas, de 20 × 13 centímetros.

Recetario doméstico. *Enciclopedia de las familias en la ciudad y en el campo,* por el ingeniero GHERSI y el Dr. CASTOLDI. 5.ª edición. Colección de 6232 recetas prácticas para todas las necesidades de la vida. Un vol. de 1124 págs., de 20 × 13 cms., encuadernado en cuero artificial.

Consultor homeopático de las familias. Manual de Homeopatía práctica, por el Dr. E. H. RUDDOCK. Un hermoso vol. de más de 1000 págs., de 20 × 13 cms., encuadernado en cuero artificial.

El catálogo completo de la casa Gustavo Gili, se remite gratis a quien lo solicite.

IMPRESIÓN MANUL - TALLERES OFFSET - SAN SEBASTIAN

JUNTA DE INTERCAMBIO Y ADQUISICION DE BIBLIOTECAS PUBLICAS

543

Villavecchia

Química analítica aplicada

I

22796