

BN
545
L961c

UNIVERSIDAD DE SANTO DOMINGO
REPUBLICA DOMINICANA

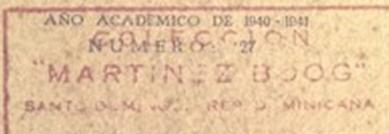
Facultad de Farmacia y Ciencias Químicas

**Contribución al Estudio
de los Métodos Cuantita-
tivos de Análisis Químico**

TESIS
PARA EL DOCTORADO

Sustentada por

Luis Manuel Luna Pereyra



"La Universidad no se hace solidaria de las opi-
niones emitidas por el sustentante". (Orde-
nanza Núm. 2149 de fecha 30 de Setbre. de 1940).

EDITORIAL EL DIARIO : : : SANTIAGO, R. D.



32433

 **Biblioteca
Nacional**

PEDRO
HENRIQUEZ
UREÑA

EXLIBRIS



MARTÍNEZ BOOS

COLECCION



UNIVERSIDAD DE SANTO DOMINGO
REPUBLICA DOMINICANA

Facultad de Farmacia y Ciencias Químicas

Contribución al Estudio de los Métodos Cuantita- tivos de Análisis Químico

TESIS
PARA EL DOCTORADO

Sustentada por

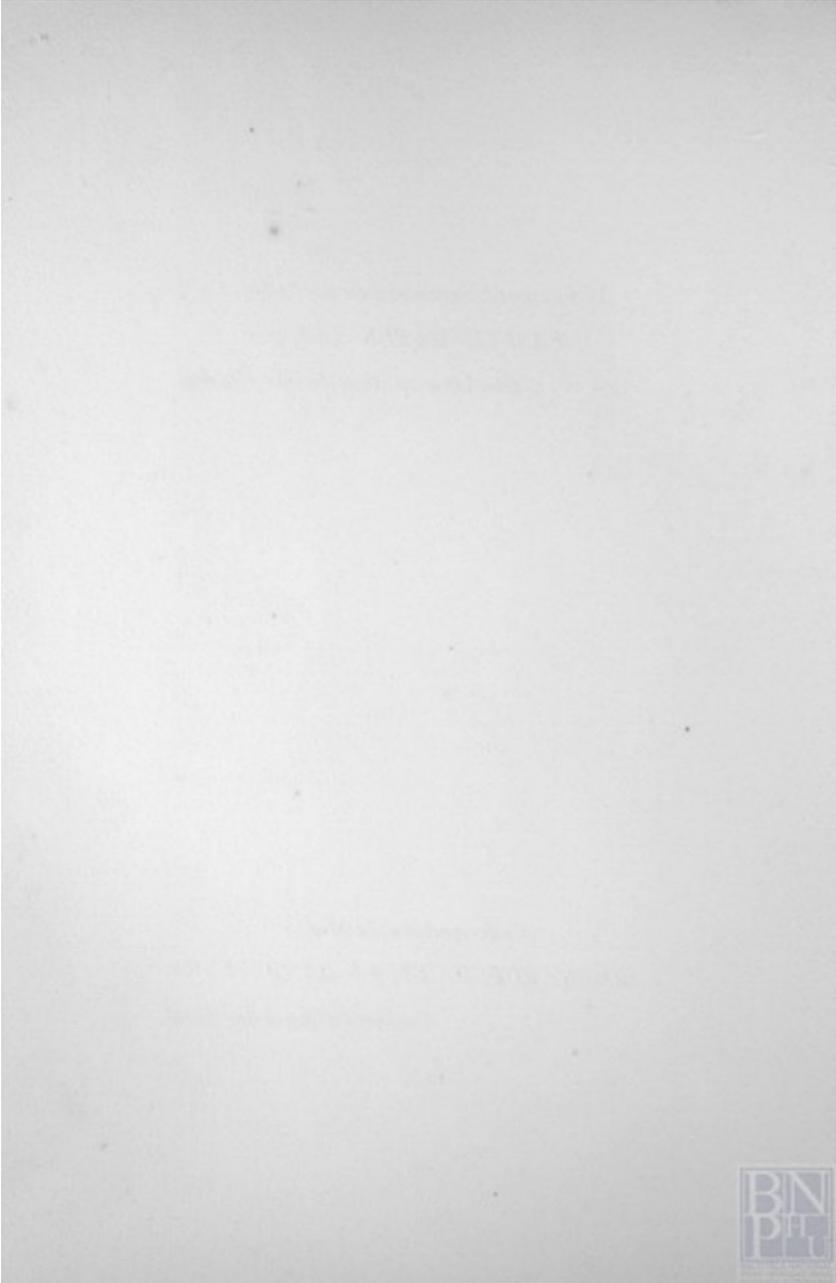
Luis Manuel Luna Pereyra



"La Universidad no se hace solidaria de las opiniones emitidas por el sustentante". (Ordenanza Núm. 21-40 de fecha 30 de Setbre. de 1940).

EDITORIAL EL DIARIO : - : SANTIAGO, R. D.





A la sagrada memoria de mi Abuelo

FRANCISCO PEREYRA

Con el recuerdo que su ausencia me inspira.

A mi querida Abuela

CARMEN RODRIGUEZ VIUDA PEREYRA

Con cariño y devoción.



A la sagrada memoria de mi Hermano

MANUEL RAMON LUNA P.

Tristemente, con el dolor de su ausencia.

A mis demás Hermanos:

*ALEJANDRO, CARMEN, ROSA, ANA GREGORIA,
TETÉ y RAFAEL*

Cariñosamente.

A MIS TIAS Y TIOS

Con mis más grandes afectos.

A mi Prima

CARMEN IRENE PEREYRA PETERSON

Cordialmente.

A TODOS LOS MIOS.



Al Presidente de mi Tesis

SILVAIN COISCOU ORTIZ

Profesor de Física Farmacéutica, Química
Orgánica y Química Biológica de la Facul-
tad de Farmacia y Ciencias Químicas.

Testimonio de admiración, afecto y amistad.



A DON

JOAQUIN OBREGON GARCIA

Ex-Profesor de Análisis Químico de la Facultad de Farmacia y Ciencias Químicas.

A cuyo lado obtuve mis primeros conocimientos Químicos Cuantitativos. Con mis más intensos agradecimientos.

A mis Maestros

Dr. BIENVENIDO GARCIA GAUTIER

Dr. FELIX VELOZ SALDAÑA

Dr. JOSE MARIA BERNARD

Dr. RENE RODRIGUEZ OCA

Dr. LUIS EMILIO CUEVAS A.

En testimonio de gratitud.

A mis compañeros de Estudio

FRANK RODRIGUEZ JIMENEZ

y

JUAN ANTONIO HADDAD

Fraternalmente.

A MIS AMIGOS TODOS



INTRODUCCION

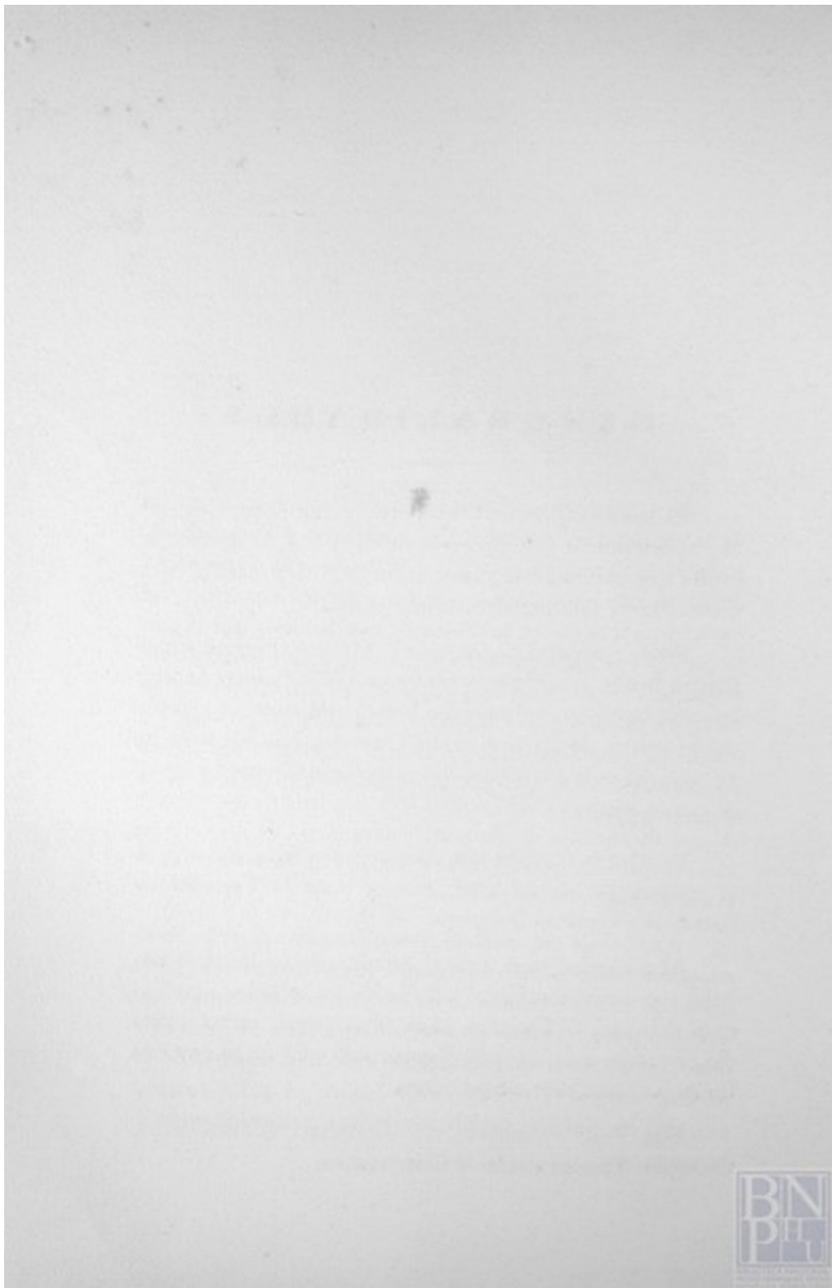
Mi ingénita y espontánea admiración por la maravilla de la cantidad en sus múltiples variaciones y modalidades, se ha visto estimulada por mis estudios en esta Universidad de Santo Domingo, vieja y querida casa del intelecto y del espíritu para todos sus profesores y estudiantes y por la participación creciente que tiene el número en los maravillosos adelantos de este Siglo de las Luces que, con un ejército de virtuosos en las nobles y fecundas labores de la investigación científica, descubren todo un mundo planetario allí donde edades centenarias sólo podían concebir la existencia de la materia indivisible.

De aquí la elección que de este punto haya hecho para la sustentación de mi tesis Doctoral ante la Facultad de Farmacia y Ciencias Químicas.

Al presentar, pues, ante el jurado, este mi humilde trabajo, como contribución al estudio de los métodos cuantitativos del Análisis Químico, hago votos porque en no lejano día, cerebros más robustos lleguen más allá de lo que mis limitadas facultades me permiten.

Esta Tesis comprende tres capítulos: Generalidades, Conceptos Fundamentales y Conclusiones.





GENERALIDADES

El Análisis Químico Cuantitativo es aquel que tiene por objeto determinar la proporción de cada uno de los componentes que entran en la constitución de una sustancia cualquiera, fuera ésta definida, o una mezcla.

Breve reseña histórica.— El Análisis Químico Cuantitativo tiende sus primeras raíces en 1775, cuando Antoine Laurent Lavoisier, celeberrimo hombre de ciencias y desdichado mártir de la Revolución Francesa, procede a la investigación cuantitativa en los procesos químicos; y desde el citado año de 1775 hasta 1780, los fructíferos trabajos de ese ilustre hijo de Francia, determinan una etapa de la ciencia química que se caracteriza por la investigación de las relaciones estequiométricas.

Antes de la mencionada época, las páginas de la Historia no muestran el más leve haz de luz en este estudio particular; lo único conocido hasta esa fecha consistía en uno que otro trabajo en que se determinaban las relaciones existentes entre el peso de las materias reaccionantes y el de los productos a que la reacción daba lugar. A guisa de ejemplo, cito los trabajos de Black relativos a la calcinación de la magnesia.



La naturaleza elemental de ciertos cuerpos simples que hasta entonces se consideraban como cuerpos compuestos, fué demostrada por primera vez mediante las trascendentales investigaciones cuantitativas de Lavoisier. De esta manera ocurrió con los metales primero, y con el azufre y el fósforo después; además, cuerpos que hasta entonces, los sustentadores de la teoría flogista, consideraban como elementos (el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico y los carbonatos metálicos) se les dió el carácter definitivo de cuerpos compuestos.

Los célebres trabajos del ilustre Lavoisier, producen, pues, en el escenario de la Química, una verdadera revolución que transforma por completo las ideas que hasta esa época habian predominado. La relativa rapidez con que esta fructífera revolución se opera, se debe, sobre todo, a la balanza que ayudó de manera ostensible, como instrumento auxiliar, a Lavoisier y sus discípulos en sus trabajos de investigación, prestándoles el valioso concurso de factor de comprobación en las determinaciones practicadas.

Nació Antoine Laurent Lavoisier en el año de gracia de 1743, un año después que el notable químico Scheele; amante del estudio, su consagración en esta honrosa vía le permitió cultivarse de manera especial en las Matemáticas y en la Física. Los primeros trabajos del eminente hombre de ciencias corresponden al año 1770, y en ellos se ve ya el carácter cuantitativo. Trataba de poner en evidencia, recurriendo a la pesada, que la tierra que se forma en la ebullición del agua, no procede de ella, sino de la vasija de vidrio que ha servido para hacerla hervir. El provecho que en estas experiencias obtuvo de la balanza, fueron, a no dudarlo, decisivos para la índole de sus investigaciones posterior-

res, las cuales se encaminaron a estudiar la combustión de los cuerpos y la calcinación de los metales. De tal magnitud es la intervención numérica en este problema que, la resolución exactamente cuantitativa de él, utilizando las observaciones de Priestley y de Sheele sobre el oxígeno, lo conducen, en el año 1777, a lanzar su famosa teoría de la combustión, tanto tiempo mantenida, y que ha venido a ser sustituida en nuestros días después de innúmeras investigaciones de los hombres de ciencia de este Siglo de las Luces.

Corresponde, pues, al celeberrimo químico francés, el haber sentado los cimientos del Análisis Químico Cuantitativo. Numerosas notabilidades del saber han aumentado, en los años que han sucedido a estos imperecederos trabajos, el caudal de aportaciones que, juntamente con los principios establecidos por Lavoisier, han hecho de este aspecto particular de la Química, un factor de vastísima influencia en los brillantes adelantos de estos días.

MÉTODOS GENERALMENTE EMPLEADOS

Estos métodos varían mucho, a causa de ser muy distintos los casos que pueden presentarse; fundamentalmente todos ellos pueden referirse a cinco métodos generales:

- A) — Métodos ponderales o gravimétricos.
- B) — Métodos físicos.
- C) — Métodos colorimétricos.
- D) — Métodos gasométricos.
- E) — Métodos volumétricos.

Cabe observar, sin embargo, que en ésta, como en toda otra clasificación, suelen registrarse diferencias, a veces un tanto notorias, entre los diferentes autores, ya que los diferentes puntos de vista que sirven de orientación al que a tal tarea se dedica, influyen de manera decisiva en la estructuración de toda clasificación. Así, a los procedimientos antes enunciados, podrían agregarse los llamados micrométodos y semimicrométodos que se refieren a aquellos procedi-

mientos que permiten actuar sobre muy pequeñas cantidades de sustancia.

Métodos Ponderales.— Son los que determinan por medio de la balanza la proporción de los constituyentes que entran en la composición de un peso dado de la materia sometida al análisis. En estos métodos, el elemento analítico, se separa, tal cual, CO_2 de un carbonato; OH^2 de un combustible; al estado de concentración definida, SO^4Ba por el ácido sulfúrico; COOH.COOH por la cal. Se determina el peso del elemento separado o el de su combinación mediante la balanza de precisión.

El elemento analítico puede separarse:

- A) Por vía química.
- B) Por vía electrolítica.

Método Ponderal Químico.— Hace actuar los agentes químicos a los que a menudo se añade el calor. Se aplica a numerosas valoraciones: Fe, Al, Ca, Ba, Mg, SO^3 , P^2O^5 .

Por ej.: para valorar el ácido sulfúrico se añade a la solución un exceso de cloruro de bario; todo el ácido pasa al estado de sulfato de bario insoluble, el cual se separa como un precipitado blanco; se filtra; el precipitado se lava, se seca y se pesa. Sabiendo que una molécula de sulfato de bario (233) proviene de una de ácido sulfúrico (98) o de una de SO^3 (80), se deduce del peso, la cantidad de ácido sulfúrico contenido en la solución.

Método Ponderal Electrolítico.— Interviene la corriente eléctrica para separar el elemento analítico. Se usa



a menudo para valorar metales: Cu, Zn, Pb, Sn, Sb, etc. El cátodo previamente tarado recibe el metal que la corriente separa; una segunda pesada da, por diferencia, el peso del metal. Es un método de gran precisión y necesita un mínimo de trabajo. Tiene el inconveniente de exigir un material costoso.

Métodos Físicos.— Están basados en algunas de las propiedades físicas, que siendo diferentes para cada cuerpo, varían especialmente en las soluciones de una misma sustancia, proporcionalmente con su concentración; como ocurre por ej.: con la densidad, el poder rotatorio, resistencia eléctrica, etc.

Métodos Colorimétricos.— En ellos se utiliza la coloración que toman soluciones de ciertos elementos analíticos por acción de distintos reactivos. Por ej.: las sales de cobre toman coloración azul por adición de amoníaco; las sales férricas producen coloración rojo sangre por adición de sulfocianuro de amonio. Estas reacciones son muy sensibles y la intensidad de la coloración crece con la cantidad de un elemento analítico contenido en un volumen determinado de la solución. Se aplican estos métodos a la valoración de sustancias que sólo existen en indicios. Así se valora el hierro en las aguas y en algunas sales, como el sulfato de aluminio. Ej.:

100 centímetros cúbicos de agua a investigar se evaporan hasta 10c.c., se pasan estos a un tubo de ensayo y se les agrega 1c.c. de ácido nítrico a 36 grados Baumé, y 10 gotas de solución de sulfocianuro al 5%; se compara luego su coloración con la de una serie de tubos que contienen:

Tubo de ensayo de 20 cc.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Hierro									
1mg.	2mg.	3mg.	4mg.	5mg.	6mg.	7mg.	8mg.	9mg.	10mg.
Acido Nitrico									
1cc.	1cc.	1cc.	1cc.	1cc.	1cc.	1cc.	1cc.	1cc.	1cc.
Sulfocainuro									
X	X	X	X	X	X	X	X	X	x gotas.

Agua destilada hasta volumen de 10cc. en cada tubo.

Si se constata que la coloración del tubo a examinar, es como la del tubo N^o3, se deduce que el agua analizada contiene:

$$3 \times 10 = 30 \text{ mg por ciento.}$$

Métodos Gasométricos.— Aplicables estos métodos cuando el elemento analítico es un gas. Se hace desprender el gas por una reacción conveniente, después se mide el volumen recogido, o se determina con la balanza la pérdida de peso del producto tratado. Así se valora el CO² en una calcita, o en un cemento, haciendo actuar el ácido clorhídrico y determinando la pérdida de peso. Se valora el oxígeno del agua oxigenada, desprendiéndolo por un reactivo, y midiendo el volumen recogido. Si la sustancia a analizar es un gas complejo, como por ej.: gas de humo, de iluminación, se utiliza un método rápido que consiste en absorber sucesivamente los distintos elementos analíticos gaseosos por reactivos apropiados: potasa para el anhídrido carbónico, pirogalato de potasio para el oxígeno, cloruro cuproso para el óxido de carbono.



Métodos Volumétricos.— En ellos, el elemento químico a valorar se deduce del volumen de una solución de concentración conocida, necesaria para producir con él una reacción determinada. Así, para valorar ácido sulfúrico en una muestra, se le añade solución de sosa de concentración conocida, hasta que un indicador señale el fin de la combinación. Conociendo la concentración de la solución de sosa, y el volumen empleado, se deduce la cantidad de ácido contenido en el líquido ensayado.

Son métodos muy usados porque pueden aplicarse no solamente a los cuerpos ácidos y básicos, sino también a los oxidantes, a los reductores o a los que reaccionan con precipitación. Presentan las ventajas de evitar las pesadas, las filtraciones, los lavados sobre filtros, las desecaciones, las calcinaciones, operaciones tan frecuentes en los métodos ponderales o gravimétricos. Son métodos rápidos y simples, son los métodos por excelencia de los laboratorios químicos e industriales. Cualquiera que sea el método, en un trabajo cuantitativo debe considerarse como condición primera la exactitud, y como segunda la facilidad. Sólo en los análisis de aplicación se tendrá en cuenta la segunda condición, así como la rapidez, aunque se obtengan en perjuicio de la primera; siempre que ésta sea lo suficiente.

Hay que tener presente que ningún procedimiento cuantitativo es absolutamente exacto; además de los errores inherentes al procedimiento mismo, las condiciones personales y sobre todo la habilidad del analista influyen notablemente en los buenos resultados; de aquí se deduce el cuidado con que el analista debe operar, debiendo éste comprobar los datos hallados, hasta encontrar dos resultados concordantes aunque no idénticos.



De manera pues, que generalmente, son cinco los métodos que pueden emplearse en cualquiera determinación de Análisis Químico Cuantitativo; de ellos me ocuparé exclusivamente de los volumétricos, por ser los que se utilizan en la valoración de ciertas sustancias, en la cual, las ventajas de la intensificación de la parte matemática, constituirá el objeto esencial de la presente Tesis.

No es mi objeto hacer un estudio detallado de los métodos volumétricos, simplemente me valdré de ellos porque son los empleados en las determinaciones químicas de que trataré; sin embargo, ya que ellos representan el camino que conducirá a las uniones de las diferentes moléculas químicas, es lógico que para mejor explicación sea necesario tratar aunque superficialmente de su división, de los diferentes medios e instrumentos que se usan en su realización, así como también de las distintas maneras en que se puede hacer actuar la solución valorada sobre la sustancia que se determina.

División de los Métodos Volumétricos.— “Los métodos volumétricos por el estado físico del cuerpo que se determina en los análisis volumétricos, se dividen en *Hidrovolumétricos y Gasométricos*”

“Los primeros comprenden, la volumetría propiamente dicha y la colorimetría; los segundos, los métodos gasométricos y el análisis de los gases”. Teniendo en cuenta esta división, podemos reducir a tres los cinco métodos generales que pueden seguirse en todo Análisis Químico Cuantitativo; para ello incluiremos en los métodos volumétricos los colorimétricos y los gasométricos.



Volumetría.— Está fundada en el empleo de soluciones valoradas, de manera que por medio de un fácil cálculo, se puede deducir la cantidad de sustancia que se determina por el volumen exacto de solución que se necesitó para producir una reacción dada o hacerle entrar en una combinación.

Se basa en la ley de las proporciones definidas, que dice: "La cantidad de reactivo que se consume en una reacción es proporcional a la del cuerpo con que reacciona". No solamente está basada en la ley citada, sino también en el hecho de que, en las soluciones homogéneas, los pesos de cuerpos disueltos son proporcionales a los pesos o a los volúmenes de la solución; de manera, que conociendo el peso del reactivo disuelto en un volumen o en un peso dado, se puede saber por medio del cálculo el que existe en otro volumen o peso cualquiera del mismo líquido.

La única utilidad que presta la balanza en los métodos volumétricos, es la de servir para pesar el ejemplar que va a ser analizado, así como también para efectuar la del reactivo que ha de constituir la solución valorada; en cambio, hacen falta medios que permitan medir ésta, así como los volúmenes que son necesarios en las reacciones; imprescindibles son también los medios que permiten conocer el fin de la reacción, es decir, el momento preciso en que se ha empleado la solución valorada en cantidad exactamente necesaria para que todo el cuerpo que se determina dé la reacción que se desea.

Medida de los Volúmenes.—En la volumetría, la medida de los volúmenes tiene gran importancia; la precisión de los resultados que se obtienen, depende en gran par-

te, de la precisión en la medida de los volúmenes. Dicha medida puede realizarse:

- A) Con recipientes aforados.
- B) Con recipientes graduados.

Los recipientes aforados sólo permiten la medida del volumen de su aforo; los graduados permiten las medidas entre los límites de su graduación. Estos recipientes deben ser todos instrumentos de precisión. Bien graduados, deben llevar los trazos de graduación o de aforo en las partes de sección estrecha.

La cristalería de laboratorio para estos fines es:

- A) Matraces.
- B) Pipetas.
- C) Buretas.
- D) Probetas.

Todos ellos están graduados a 15° C., (si lo están a otra temperatura se indica junto al trazo) temperatura a la que debe operarse cuando se utilizan, si se quiere evitar errores por dilución de los líquidos. Los líquidos ordinarios que tienen la propiedad de mojar el vidrio, (el mercurio y los metales fundidos no lo mojan) presentan en los lugares de sección estrecha una superficie libre curva, un menisco cóncavo. Por convención, para tomar el volumen en el recipiente aforado, (o graduado) hay que llevar el líquido hasta que la señal del aforo o graduación sea tangente al borde inferior del menisco.

Matraces.— Son siempre aforados. Las capacidades más usuales son: 25, 50, 125, 150, 200, 250, 500, 1000 y 2000 c.c.; tienen forma cónica o de pera. De vidrio neutro, aunque soporta cambios bruscos de temperatura, no están contruídos para ser calentados. En algunos casos es indispensable que tengan tapón esmerilado.

Pipetas.— Son aforadas o graduadas. En general no son instrumentos de gran precisión. Llevan una bola de seguridad en el extremo superior. Hay pipetas de uno y dos trazos; son preferibles estas últimas, de mayor precisión; en la de un trazo siempre hay una indeterminación en el número de gotas que deben dejarse escurrir. Las pipetas corrientes van de 1cc. a 100cc. (aforadas) y de 1 a 25cc. (graduadas). Las de 1 a 2cc. pueden ser graduadas en décimas o en fracciones mayores. Para análisis biológico se construyen pipetas de volumen mucho menor. A fin de facilitar su lectura, las pipetas (también las buretas) graduadas suelen llevar una banda azul o roja en toda su longitud, en contraste con una banda blanca; por refracción, la banda coloreada se ve estrangulada en el punto de tangencia con el menisco.

Buretas.— Son las más usadas de las vasijas graduadas. Presentan la ventaja de que permiten sacar cantidades diferentes de líquido de una manera sucesiva, midiendo cada vez el volumen sacado. Las antiguas buretas inglesas y de Gay-Laussac, son instrumentos incómodos; se han sustituido por buretas de Mohr con espitas de cristal, o de goma con pinzas metálicas. Son tubos de cristal, largos, cilíndricos, graduados en $1/5$ o $1/10$ de cc., ensanchados a veces en su extremo superior en embudo, y terminando por una espita con una salida muy fina. Los modelos co-

rrientes son 10, 20, 25, 30, 35, 50 y 100cc. Por economía, se reemplaza a veces la espita de cristal frágil por un tubo de caucho que se cierra con una pinza de Mohr; el manejo de la pinza es menos cómodo que el de la espita, y algunos líquidos, como el permanganato de potasio, solución de hidróxido de sodio, atacan la goma; mientras que la espita de cristal es prácticamente inalterable para todos los líquidos volumétricos.

Uso.— Se fija en un soporte especial sin apretarla demasiado, después se llena con el líquido a medir hasta más arriba del cero de la graduación; hecho ésto, se expulsa el aire de la punta de salida, abriendo bruscamente la espita. El chorro rápido que se produce, separa las burbujas de aire que se forman bajo la espita; después se lleva el nivel superior al cero exacto. Cuando se ha tomado el volumen necesario, es preciso antes de hacer la lectura del menisco, esperar medio minuto para permitir el descenso del líquido adherido a las paredes; si no se tomara esta precaución podría cometerse un error de una o dos décimas de cc. Para los líquidos opacos (solución de yodo, permanganato, etc.) las lecturas se hacen sobre el borde superior del menisco, porque el borde inferior no es visible.

Precauciones.—Además de las expuestas, ténganse presentes las siguientes:

- A) Engrasar la espita con un poco de vaselina para que no se cierre.
- B) Sujetar la espita de la bureta por un anillo de caucho para evitar su caída accidental.



- C) Mantener la bureta un poco más alta que el matraz de valoración, lo que evita la rotura de ella.
- D) No utilizar más que buretas limpias y secas; si están limpias y húmedas, deben lavarse dos veces con un poco del líquido reactivo, de lo contrario, se diluye este líquido y su concentración cambia.
- E) Después de usada, lavar la bureta con agua común varias veces, después con agua destilada; dejarla en su soporte colocada al revés y con la espita abierta para que se seque. (Si la solución reactivo reacciona con el agua común, nitrato de plata por ej., debe lavarse únicamente con agua destilada.)

A la larga, las buretas se ensucian con los reactivos; hay que limpiarlas a fondo. Primero se les pasa una solución tibia de fosfato trisódico al 10% con una brocha de crin, de mango largo; después agua y luego se llenan 10 cc. con la siguiente solución:

Agua destilada	100cc.
Bicromato de K.	6 gramos
Acido sulfúrico	100cc.

Luego se vacían, se lavan con agua y finalmente con agua destilada. Este procedimiento se aplica también a los demás recipientes de cristal. Algunos líquidos atacan al vidrio (álcalis, hipocloritos, silicatos, etc.) provocando la soldadura de las partes esmeriladas.

En algunos casos se puede hacer funcionar de nuevo, calentando la parte inferior de la bureta en un recipiente con agua, que se lleva a la ebullición. Cuando este procedimiento no resulta, se calienta directamente con una llama luminosa, poco calorífica. La dilatación de la parte periférica permite a veces abrir la espita o el tapón. En caso contrario debe reparar la bureta el constructor.

Probetas.— Son vasijas graduadas; consisten en vasos cilíndricos, altos, estrechos, con una base para mantenerlos vertical; por la parte superior están terminados en pico. Tienen un inconveniente y es que por su diámetro no sirven para determinaciones exactas.

Hemos visto que la determinación de la división a que corresponde el nivel del líquido en las vasijas aforadas y graduadas, puede ser causa de errores en la lectura de los volúmenes de soluciones valoradas gastadas, pero dichos errores son evitables, si la lectura del nivel del líquido se hace de acuerdo a las reglas establecidas para tal caso, viniendo a facilitar la exactitud de tal operación el empleo del flotador de ERDMANN.

Soluciones Valoradas.— En las determinaciones volumétricas, las soluciones valoradas son esencialísimas; podríamos decir sin temor alguno que constituyen una de sus partes fundamentales, puesto que no podemos tildar de menos la necesidad de la presencia de los indicadores. De aquí que sea preciso conocer lo llamado solución valorada; pero antes haremos algunas consideraciones sobre el peso molecular, molécula-gramo, y sobre todo, sobre peso equivalente, para comprender mejor lo que se dirá respecto a líquido valorado.

Para conocer el peso molecular de un cuerpo, basta sumar los pesos atómicos de los elementos que lo constituyen, multiplicado por el exponente correspondiente. Por ej., el peso molecular del cloruro férrico (Cl^3Fe) será:

$$\begin{array}{r} \text{peso atómico del cloro } 35.45 \times 3 = 106.35 \\ \text{peso atómico del hierro } 55.90 \times 1 = 55.90 \\ \hline 162.25 \end{array}$$

Molécula-gramo.— Es un peso en gramo igual al peso molecular de un cuerpo. La molécula-gramo del cloruro férrico es 162.25 gramos.

Peso Equivalente.— Un átomo de hidrógeno se combina con uno de cloro para formar ácido clorhídrico:



El átomo de hidrógeno y de cloro son equivalentes. Un átomo de oxígeno se combina con dos de hidrógeno para formar agua:



Uno de carbono se combina con 4 de hidrógeno para formar el metano:



El átomo de oxígeno equivale a dos de hidrógeno y el de carbono a cuatro. Para las equivalencias químicas se toma el átomo de hidrógeno como punto de partida; así, el equivalente del cloro es igual a su peso atómico, el del oxígeno a la mitad del suyo y el de carbono a la cuarta parte. De una manera general, el equivalente de un elemento se obtiene dividiendo su peso atómico por su valencia. Cuando

un cuerpo tiene diferentes valencias actúa con distintos equivalentes; el equivalente del hierro en las sales férricas donde el hierro es trivalente es: $\frac{55.9}{3}$; en las sales ferrosas

donde él actúa como divalente es $\frac{55.9}{2}$.

También se asignan equivalentes a los cuerpos compuestos, cuando se considera que actúan químicamente, ej.:



En esta reacción, el ácido sulfúrico pierde dos hidrógenos; su fuerza química equivale a dos H; su equivalente será: $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$

En general, el equivalente de un ácido es igual a su peso molecular dividido por el número de sus hidrógenos salificables, así:

$$\text{HCl} = \frac{36.18}{1}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{98}{2}$$

Hay algunos casos más complicados como:



Dos moléculas de permanganato desprenden cinco átomos de oxígeno y como cada átomo de oxígeno equivale a dos de hidrógenos, el permanganato tiene en esta reacción un equivalente 5; luego su equivalente será 157/5.



Llámanse soluciones valoradas a todas aquellas que en un volumen dado contienen una cantidad conocida de reactivo disuelto. El valor de la solución puede representarse: en función del reactivo disuelto, o en función de la cantidad de un cuerpo con que ese reactivo puede reaccionar.

Las soluciones valoradas son llamadas normales cuando contienen por litro una cantidad de reactivo que corresponde a su equivalente molecular expresado en gramos, o sea, cuando tienen en solución, por litro, una cantidad de reactivo considerada como correspondiente a un átomo gramo de hidrógeno. Ellas están representadas por las letras SN. Como para determinadas valoraciones estas soluciones se juzgan muy concentradas, se ha convenido en emplear otras de menor concentración, utilizando para ello, las mismas normales, pero diluídas al medio, al décimo, o al centésimo, etc., obteniéndose las soluciones di, deci y centinormales respectivamente; representadas por $\frac{SN}{2}$, $\frac{SN}{10}$, $\frac{SN}{100}$.

Indicadores.— Los medios que nos indican el final de la reacción son absolutamente necesarios, pues por ellos sabemos cuando el cuerpo que se determina ha sido totalmente transformado; esos medios que nos prestan esa gran utilidad pueden ser: la desaparición, la aparición, o el cambio de una coloración; el cese de la formación de un precipitado, o la formación del mismo. En algunas ocasiones, ni el reactivo ni el cuerpo que se determina, hacen posible el conocimiento del final de la reacción; entonces se emplean cuerpos que por tener ese papel reciben el nombre de indicadores. Estos pueden ser externos e internos, indicando el nombre, la diferencia que hay entre ellos. Los indicadores internos son de uso más cómodo y exacto que los externos,

por lo que deben utilizarse siempre que sea posible; entre ellos, se les debe dar preferencia a los que, produciendo un cambio de coloración lento, informan al operador la aproximación del término de la reacción.

He hecho exclusión de la moderna teoría de los indicadores por ser éste un punto que está fuera de la índole de esta Tesis.

Forma de Volumetría.— Según la manera como se haga actuar la solución valorada sobre la sustancia objeto del trabajo, los análisis volumétricos pueden ser: directos, inversos, por diferencia o por resta, por doble resta, y análisis volumétricos por serie. De todos ellos los más usados son los tres primeros.

Análisis Directo.— Consiste en verter sobre la solución de la sustancia que se dosifica, el reactivo valorado en cantidad suficiente, según indicación del indicador para término de la reacción. Por el volumen empleado, sabiendo la equivalencia del valorado reactivo con el cuerpo que se determina, se calcula la cantidad de cuerpo que se dosifica.

Análisis Inverso.— En este método se vierte sobre un volumen dado de la valorada solución, la solución en que está contenido el cuerpo que se determina, en cantidad necesaria para reaccionar con la totalidad del reactivo contenido en el volumen de la solución valorada empleada; por lo tanto, lo que se determinará será el volumen en que está disuelto dicho cuerpo. Como ejemplo tenemos, la dosificación de la glucosa por el reactivo de Benedicto; empleando 25cc. de dicho reactivo, se necesitarán para reducirlo 0,05 grs. de glucosa; lo que se determinará será pues, el volumen en que están contenidos los 0,05 grs.



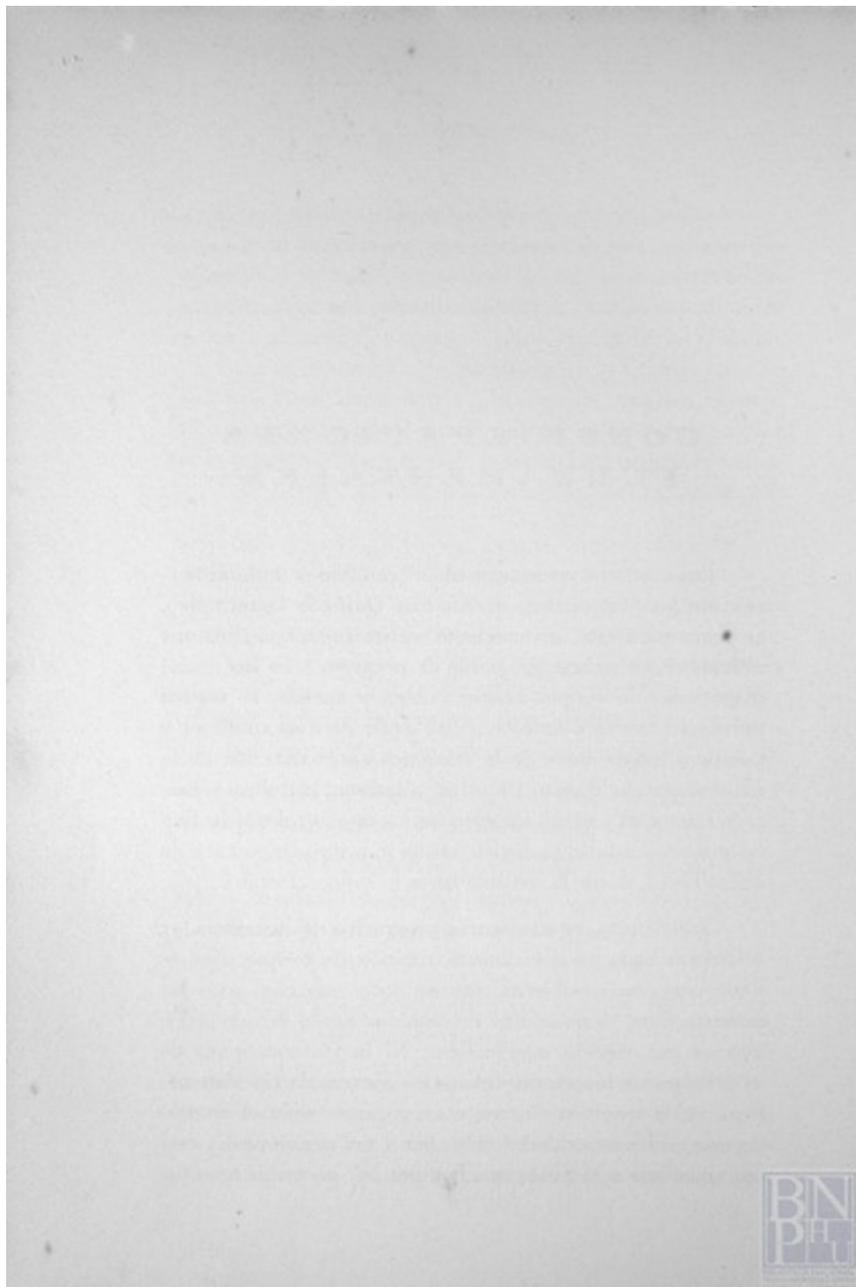
Análisis por Diferencia.— Consiste en verter sobre un volumen conocido de la solución que contiene el cuerpo que se determina, una cantidad medida y excesiva de la solución valorada que se emplea para dosificarlo; por medio de otra valorada solución cuya equivalencia con la primera se conoce, se determina el exceso de aquella, de modo, que por diferencia nosotros sabemos el número de cc. de la solución valorada gastada en la dosificación; multiplicando dichos cc. por el coeficiente fijo del cuerpo que se determina, podremos saber la cantidad que de él existe.

División de la Volumetría.— Hay una clasificación, que aunque no del todo exacta, se ha admitido de una manera general por su gran sencillez. Ella divide la volumetría por la reacción que se verifica en la determinación, en los cuatro grupos siguientes:

- A) Análisis por saturación o neutralización. Comprende la alcalimetría y la acidimetría.
- B) Análisis por oxidación o reducción. Comprende: la manganimetría, iodimetría, cuprometría, estannometría y la arsenimetría.
- C) Análisis por precipitación. Comprende: las determinaciones con las sales de plata y de urano.
- D) Análisis por formación de sales dobles. Comprende: la cianoargentimetría.

Conocidos ligeramente los principios fundamentales de los métodos volumétricos, así como también los medios indispensables para su realización; voy a utilizarlos en las valoraciones que más adelante expondré.





CONSIDERACIONES FUNDAMENTALES

Los efectivos y trascendentales resultados de la aplicación de las Matemáticas al Análisis Químico Cuantitativo, es punto que recibe una creciente reafirmación a medida que el hombre, en su sed insaciable de progreso y en sus ansias inagotables de verdad, busca, indaga y analiza, la verdad universal, eterna y única que, al sentir de esos sublimes y fanáticos inquisidores de la armónica sistematización de lo existente que se llaman filósofos, relaciona, entrelaza y hasta hermana, el piélago inmenso de los cosmos, desde lo físico-químico hasta lo biológico, desde lo macro-físico hasta lo micro-físico, desde lo sensible hasta lo supre-sensible.

Y en efecto, en el decurso progresivo de la ciencia, se observa a cada paso la matematización de lo que ayer se tomó como inaccesible al rigorismo de esas ciencias. En nuestros días, ya no admite discusión el hecho de que la Física es una ciencia matemática. Si la Química pura de ayer no puede prescindir del vasto concurso de las Matemáticas, en la Química de nuestros días, que según el criterio de innegables autoridades del saber y del pensamiento, está tan vinculada a la Física que hoy por hoy no puede admitir-



se separación entre ambas ciencias, la intervención matemática se hace más notable aún, hasta el punto de que no se concibe el intento de penetrar, siquiera de una manera elemental, no ya en la esencia de su fenomenología, sino en dicha fenomenología misma, hecha abstracción de todo concepto de causalidad, sin que *ipso facto* tengamos que enfocarlo con la lente de la cantidad en todas sus innumerables propiedades y proteicas modalidades.

Hasta en el mundo biológico, que está caracterizado, aún para los partidarios de la doctrina mecanicista, por una intrincada red de complicaciones milenarias, se descubren, aunque lentamente, relaciones cuantitativas. Valgan de ejemplos la célebre constante de Ambard y las trascendentales ecuaciones de Donnan, que caracterizan y relacionan lo físico con lo biológico; las conocidas notaciones de Sørensen (pH) y Giribaldo (pR) y el moderno (rH), función logarítmica de la potencialidad reductora de un tejido.

Ya el ilustre pensador de Koenisberg se levantaba cientos por encima de los adelantos de su época, cuando proclamaba a las Matemáticas juntamente con la Física como "*las más perfecta de las ciencias*". esa condición de perfectibilidad atribuida por Kant a las ciencias de la cantidad, es precisamente lo que, unido a su naturaleza íntima, les da ese valioso y extenso poder de fructífera ingerencia en el campo de acción de otras ciencias.

Hay quien haya dicho que "*en la Naturaleza todo es una relación matemática*", y en el escenario particular de la Química, *la relación de interdependencia que existe entre los términos de los dos miembros de su ecuación (ecuación química) conduce a la noción de función matemática con sus consiguientes variabilidades*. Este aserto se funda en la



ley de la conservación de la materia del inmortal Lavoisier y en la estructura íntima de la ecuación química que ha de responder *“al precepto intransgredible de la igualdad de peso de los dos sistemas materiales simbolizados en los dos miembros de la ecuación”*. Por tanto, si la función matemática emana de la estructura íntima de la ecuación química, lo que determina un estrecho vínculo entre una y otra, es lógico inferir que todas las especulaciones numéricas obtenidas a favor de la función, serán aplicables a los procedimientos químicos que en tal ecuación se funden. Y como quiera que son características esenciales de las especulaciones matemáticas, la abstracción y la exactitud dentro de la rapidez, se desprende como razonable consecuencia, *que el estudio de las funciones a que me he referido, puede y debe producir, frente a las determinaciones cuantitativas del Análisis Químico, la eliminación de manipulaciones que implican tiempo, consumo de material y hasta en ciertas ocasiones, peligros para el operador.*

Estudios de Algunos Casos en su Relación con los Principios Sustentados

*Dosificación de la solución de aldehído fórmico. Mé-
todo del Codex:*

“Operando con un aldehído fórmico que ha sido pre-
viamente transformado en ácido fórmico por la acción del
agua oxigenada en medio alcalino, se determina de la mane-
ra siguiente: el tenor de aldehído fórmico de la solución
oficial.

En una redomita de vidrio delgado, pésense exactamen-
te 2 gramos de la solución por dosificar, añádanse 30 cc.
de solución normal de sosa y viértase gota a gota, en la mez-
cla constantemente agitada, 40cc. de solución oficial de
agua oxigenada; tibiese el líquido y, para que el exceso de
agua oxigenada se destruya, agítese suavemente hasta cese
de la efervescencia. El ácido fórmico que resulta de la oxi-
dación del aldehído, ha neutralizado parcialmente la sosa;
títúlese la sosa que ha permanecido libre, por medio de la
solución normal de ácido sulfúrico en presencia de algunas
gotas de tinte de tornasol. Sea n el número de centíme-

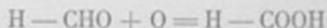
tros cúbicos de líquido titulado ácido que neutraliza la sosa en exceso: $30 - n$ será el volumen de la solución normal de sosa neutralizado por el ácido fórmico. Una molécula de aldehído fórmico ($H - CHO = 30$) neutraliza, después de la transformación en ácido fórmico, una molécula de hidróxido de sodio, o sea 1000cc. de solución normal alcalina, 1cc. de esta última, será neutralizada por el producto de la oxidación de 0.03 gramos de formaldehído; el peso p , en gramos, de formaldehído contenido en 100 de la solución que se ensaya, será pues:

$$p = \frac{0,03 \times (30 - n) \cdot 100}{2} \quad \text{o} \quad p = 1,5 (30 - n)$$

“El ensayo así practicado en una solución de formaldehído al 35%, deberá dar $n = 6,6$ ”.

“Si el agua oxigenada empleada es ácida, determinese, por un ensayo acidimétrico previo que se practique con la misma solución normal alcalina, el volumen de esta solución que neutraliza el ácido contenido originalmente en los 40cc. de la toma de ensayo, y disminúyase otro tanto del valor de $30 - n$ ”.

TEORIA.— El método del Codex se funda en la siguiente reacción:



Estas ecuaciones nos demuestran, por enlaces sucesivos, que una molécula de aldehído fórmico que pesa 30, corres-



ponde a una molécula de OHNa , y como, por definición la molécula gramo de OHNa está contenida en 1000cc. de su solución normal, 1000cc. de esta solución corresponderán a 30 gramos de $\text{H}-\text{CHO}$ y 1cc. de dicha solución normal corresponderá a una cantidad 1000 veces menor de aldehído fórmico, o sea, a 30 dividido por mil que da 0,03 gramos.

Como de los 30cc. de SN de OHNa que se tomaron para la dosificación, quedaron libres *ncc.*, es evidente que $30 - n$ fué la cantidad de SN de OHNa que se combinó con el $\text{H}-\text{COOH}$ proveniente de la oxidación del $\text{H}-\text{CHO}$ por el agua exiguada. Ahora bien, como 1 cc. de SN de OHNa corresponde a 0,03 de $\text{H}-\text{CHO}$, los $30 - n$ cc. empleados, corresponderán a

$$(30 - n) \ 0,03.$$

Para determinar la fórmula que nos da el tanto por ciento de la solución recordaremos que la cantidad de solución de $\text{H}-\text{CHO}$ tomada para el ensayo fué 2 gramos; luego: 2 gramos de la solución que se dosifica tienen $(30 - n) \ 0,03$ gramos de $\text{H}-\text{CHO}$; 1 gramo de la misma contendrá una cantidad 2 veces menor, o sea $(30 - n) \ 0,03$ dividido por 2, y 100 gramos de dicha solución contendrán una cantidad 100 veces mayor:

$$\frac{[(30 - n) \ 0,03] \ 100}{2}$$

Efectuando la multiplicación por 100, y designando el tanto por ciento por p y teniendo presente que en el numerador de este quebrado estamos frente a la multiplicación de un producto de dos factores por un número, para lo cual



basta multiplicar uno sólo de los factores por dicho número, tendremos:

$$p = \frac{(30 - n) 3}{2}$$

En esta última expresión tenemos indicada la división de un producto de dos factores por un número y para ello, basta dividir uno sólo de los factores por dicho número; dividiendo el factor 3:

$$p = (30 - n) 1,5$$

que es, precisamente, la fórmula a que conduce el método del Codex.

Si neutralizamos la acidez del agua oxigenada con parte de los 30cc. de SN de OHNa tomados para la dosificación y designamos por a el número de cc. de dicha solución normal empleados para la neutralización, tendremos que la cantidad de SN de OHNa que se combinó con el ácido fórmico proveniente de la oxidación del aldehído fórmico no será ya $30 - n$, sino

$$(30 - a) - n;$$

los 2 gramos de la solución de H — CHO contendrán

$$[(30 - a) - n] 0,03$$

de H — CHO; 1 gramo de la misma contendrá, por las razones matemáticas ya expuestas,



$$\frac{[(30 - a) - n] 0,03}{2}$$

y 100 gramos contendrán 100 veces más, o sea

$$\frac{\{ [(30 - a) - n] 0,03 \} 100}{2}$$

expresión que, efectuando las multiplicaciones y divisiones indicadas se transforma como sigue:

$$\begin{aligned} \frac{\{ [(30 - a) - n] 0,03 \} 100}{2} &= \frac{[(30 - a) - n] 3}{2} = \\ &= [(30 - a) - n] 1,5 \end{aligned}$$

Designando el tanto por ciento por p , se tendrá, pues:

$$p = [(30 - a) - n] 1,5$$

Observación.— Según lo expresa el Codex, a cc. deben restarse de $(30 - n)$ lo que algebraicamente se expresaría así: $(30 - n) - a$ y nos daría la fórmula:

$$p = [(30 - n) - a] 1,5;$$

pero como la expresión $(30 - n) - a = (30 - a) - n$, porque, quitando el paréntesis en $(30 - a) - n$, no se alteran ni los valores cuantitativos ni los cualitativos de esta expresión y se convierte en $30 - a - n$, que es a su vez igual a $30 - n - a$ (el orden de los sumandos no altera la

suma) que puede escribirse sin alteración de dichos valores cualitativos y cuantitativos, de este modo: $(30 - n) - a$, resulta que las fórmulas $p = [(30 - a) - n] 1,5$ y $p = [(30 - n) - a] 1,5$ son equivalentes.

Demostración del carácter excesivo de los 30 cc. de Solución Normal de OHNa.— En su procedimiento, el Codex significa la necesidad de emplear un exceso de solución normal de OHNa, y luego emplea para este fin 30cc. que, por consiguiente, deben constituir una cantidad excesiva.

Para demostrar la condición excesiva de dichos 30cc. de solución normal de OHNa, es preciso tener presente que las soluciones de aldehído fórmico tienen generalmente una concentración que no se aparta de 35%, (ya que, cuando la concentración sobrepasa de 40%, la solución suele polimerizarse, con la consecencial precipitación). Por tanto, si empleamos una cantidad de solución normal de OHNa que corresponda a una solución de H—CHO al 45%, estaremos en el caso de un exceso, y los 30cc. de dicha solución que señala el Codex corresponden, precisamente, a una concentración de 45%, como queda demostrado a continuación: los dos gramos de la solución que se dosifica supuesta al 45% contienen:

$$\frac{2 \times 45}{100} = 0,9 \text{ gramos de aldehído fórmico.}$$

Ahora bien, si como se ha demostrado, 1cc. de SN de OHNa corresponde a 0,03 gramos de H—CHO, 30cc. de la misma solución corresponderán a una cantidad 30 veces mayor, o sea,

$$0,03 \times 30 = 0,9 \text{ gramos de H—CHO.}$$



DISCUSION DE LAS FUNCIONES:

$$p = f(n) \quad \text{y} \quad p = f(n, a).$$

Funciones.

En Matemáticas se dice que una cantidad es *función* de otra, cuando su valor depende del valor de esa otra cantidad, suponiendo que ésta puede tener varios valores.

De igual modo, una cantidad es función de otras, cuando su valor depende de los valores de esas otras cantidades.

De lo dicho se desprende que una función es una cantidad cuyo valor *varía* cuando otras cantidades, de las cuales depende, también *varían*.

De ahí que, tanto la función como las cantidades de que depende se llamen *variables*.

Variable independiente, es una cantidad a que pueden atribuirse valores arbitrarios, sea sin restricción alguna, sea dentro de ciertos límites o condiciones.

Variable dependiente, es una cantidad que varía según los valores de la variable o variables independientes de que depende.

Comparando, se saca como conclusión evidente que *función* significa lo mismo que variable dependiente. Es de uso muy generalizado designar las variables independientes por la palabra *variables*, y las variables dependientes por la palabra *funciones*.

En general, toda expresión que contiene variables independientes es una *función* de dichas variables.

Se llama *cantidad constante*, o abreviadamente *constante*, toda cantidad que entra en una expresión y que, sea por su naturaleza o sea *por los fines de un estudio o investigación especial*, permanece *invariable o fija*.

Las constantes pueden ser numéricas o literales. En este último caso, aún cuando no tenga ningún valor numérico determinado, se supone permanecer fija mientras otras cantidades varían.

Es de notarse que las constantes que entran en una función son independientes de las variables; o lo que es lo mismo, dichas variables no entran en las *constantes*. De no ser así, las constantes variarían con las variables, lo que sería contrario a la definición de *constantes*.

Notación de las funciones.— Cuando se quiere indicar que una cantidad o expresión es función de una o más variables, dichas variables se escriben entre paréntesis y separadas por comas, y antes del paréntesis se escribe una letra arbitraria. Por. ej., en la ecuación:

$$y=f(x,z)$$

cuyo segundo miembro se lee: *función de x,z o función x,z*, se expresa que *y* es función de *x* y *z*.

Para indicar que el trinomio

$$x^2 + 2xy + y^2$$

es función de *x* e *y* se procede así:

$$f(x,y) = x^2 + 2xy + y^2$$

Teniendo presente que la letra que se pone antes del paréntesis es arbitraria; así pues, en vez de f pudiéramos haber escrito u , p , etc.

Sin embargo, las letras que, para este fin, se emplean más a menudo, son F , f y la letra griega φ (léase Fi). Cualquiera que sea la letra, siempre se lee *función* cuando en el problema o análisis o discusión de que se trate no haya más que una función de ciertas variables. En el caso de más de una variable, para cada función se usa una letra distinta, la cual debe nombrarse al mencionar la función.

Si se tienen por ejemplo los trinomios:

$$ax^2 + bx + c$$

y

$$mx^3 + px + q$$

que son ambos, funciones de x , el primero puede representarse por $F(x)$ (función efe de x) y el segundo por $\varphi(x)$ (función Fi de x).

Cuando ya ha sido elegida, una letra para el paréntesis en que se incluyen las variables, si a estas variables se les da valores particulares cualesquiera, se sustituyen, en el paréntesis, las variables por sus valores correspondientes.

Sea la función:

$$F(x) = \frac{x^2 + 2x - 8}{x^2 + 3x - 4}$$

Si para una finalidad particular cualquiera se le da a x el valor 3, el resultado se anota así:

$$F(3) = \frac{3^2 + 2 \times 3 - 8}{3^2 + 3 \times 3 - 4} = \frac{7}{14} = \frac{1}{2}$$

De la misma manera, si en lugar de hacer

$x = 3$, hiciéramos

$x = A$, escribiríamos:

$$F(A) = \frac{A^2 + 2A - 8}{A^2 + 3A - 4}$$

Discusión de una función.— Se llama discusión de una función, al estudio e interpretación de las formas y de los valores de la función, para determinados valores de las variables de que la función depende. En el caso en que la función expresa la solución de un problema, la discusión está tan íntimamente ligada a la discusión del problema que se convierte en la discusión misma del problema, y sirve, muy especialmente para determinar las condiciones en que el problema es indeterminado o imposible.

Dominio o intervalo de una variable.— Se da el nombre de *dominio* o *intervalo* de una variable, al conjunto de los valores que la variable puede tener entre dos valores dados, incluyendo ambos valores. Estos dos valores se llaman *extremos* del intervalo. Por ej., si por cualquier motivo se desea estudiar la función $2x - 1$ exclusivamente para los valores $x = 1$; $x = 4$, y los comprendidos entre 1 y 4, los extremos serían 1 y 4, y el dominio de x se representa en este caso por la notación (1,4). De una manera general, si los extremos son x , y x^2 , el intervalo o dominio se representará por (x, x^2) .



Funciones crecientes y decrecientes.— Se dice que una función es *creciente* en un intervalo dado de la variable, si aumenta cuando la variable también aumenta; se dice que es *decreciente*, cuando disminuye si la variable aumenta.

Variables continuas.— Una variable independiente es *continua* entre dos valores dados, cuando puede recibir esos valores así como cualquier valor comprendido entre ellos.

Como quiera que la variable independiente es generalmente arbitraria, ya sin restricción alguna, ora dentro de ciertos límites, la supondremos continua. Esto supuesto, resulta evidente que, en un intervalo cualquiera pueden dársele valores que difieran entre sí tan poco como se quiera, fueren estos positivos o negativos.

Se dice que una *función es continua* en un intervalo de la variable (supuesta continua) cuando a todo valor de la variable en dicho intervalo, corresponde un valor finito determinado de la función, y, además, cuando, para cualquiera valor de la función puede hallarse otro que difiera de dicho valor tan poco como se quiera. Por ej., la función:

$$y = 3x^2 - 2x + 1$$

es continua en todo intervalo de x , ya que a todo valor de x corresponde uno de y , y a partir de un valor cualquiera de x , puede darse a dicha letra un incremento suficientemente pequeño para que la diferencia entre los valores correspondientes de y sea tan pequeña como se desee.

Función $p = f(n)$.— De acuerdo con los conceptos matemáticos que preceden, la función

$$p = f(n)$$

o sea

$$p = (30 - n) 1,5$$

es continua decreciente. Sus extremos son 0 y 30. A medida que n crece, p disminuye, pues, permaneciendo constante el sustraendo (30), el resto $(30 - n)$ disminuye a medida que el sustraendo (n) aumenta; y como el resto $(30 - n)$ es un factor del producto

$$[(30 - n) 1,5 = p]$$

en que el otro factor (1,5) es constante, resulta que cuando el factor variable $(30 - n)$ disminuye, el producto también disminuirá.

De manera análoga, cuando n decrece, p aumenta, pues como el sustraendo (30) es constante, el resto $(30 - n)$ aumenta a medida que n decrece; y como el resto $(30 - n)$ es un factor del producto

$$[(30 - n) 1,5 = p]$$

en que el otro factor (1,5) es constante, resulta que cuando el factor variable $(30 - n)$ aumenta, el producto

$$[(30 - n) 1,5 = p]$$

también aumentará.

La misma naturaleza de la función nos da también, para cada valor de n , el correspondiente de p . Bastará pues, conocer el número de cc. de SN de ácido sulfúrico empleado

(o sea n) para, por medio de una sencillísima operación CONOCER CON RAPIDEZ el valor de p , o sea el tanto por ciento de la solución, ELUDIENDO DE ESTE MODO EL TENER QUE PROCEDER A EFECTUAR LA DOSIFICACION EN CIEN GRAMOS DE LA SOLUCION.

La función $p = (30 - n) 1,5$ sirve, pues, por su estructura matemática, de fundamento al establecimiento de una tabla que nos dé inmediatamente el tanto por ciento de la solución problema, una vez obtenido el número (n) de cc. de solución normal de ácido sulfúrico empleado para neutralizar la sosa en exceso. DE NO EXISTIR NI LA FUNCION NI LA TABLA, para determinar el tanto por ciento de la solución, sería preciso recurrir a la dosificación directa en 100 gramos de la solución, o hacer un cálculo aritmético.

El primer procedimiento no solo implicaría EL EMPLEO DE MAYOR TIEMPO, SINO TAMBIEN, UN CONSUMO MUCHO MAS GRANDE DE MATERIAL; en el segundo caso, el cálculo aritmético RESULTA SER MUCHO MAS LARGO.

Para $n = 0$, $p = 45$, y para $n = 30$,
el segundo miembro se hace igual a cero, lo que da
 $p = 0$.

Los valores de la función correspondiente a los extremos 0 y 30, acusan, en el primer caso, un tanto por ciento igual a 45, y en el segundo caso, un tanto por ciento igual a cero. En cuanto a este último caso, la solución problema no tendría nada de H—CHO; en cuanto al primer caso, no sería posible encontrarlo en la práctica, ya que cuando las

soluciones de aldehído fórmico sobrepasan el 40%, suelen polimerizarse.

La solución oficial del Codex tiene una concentración de 35%; los extremos antes señalados, satisfacen, pues, la concentración oficial citada.

Función $p = f(n, a)$.—En cuanto a esta función, o sea,

$$p = [(30 - n) - a]$$

su discusión es análoga a la de la función

$$p = (30 - n) 1,5$$

ya que, una vez encontrado el valor numérico de la variable a que está dado por el número de cc. de solución normal de OHNa empleado para neutralizar la acidez del agua oxigenada, dicha variable a desaparece, lo que determina que la función

$$p = [(30 - n) - a] 1,5$$

se convierta en $p = (30 - n) 1,5$.

Consideraciones acerca del valor especulativo de la función $p = (30 - n) 1,5$.— Esta función nos da el tanto por ciento en peso referido a peso que, desde luego, no es lo mismo que el tanto por ciento en peso referido a volumen.

Conocida la fórmula que nos da el tanto por ciento en peso referido a peso, bastará para encontrar el tanto por ciento en peso referido a volumen, multiplicar dicha fórmula por la densidad de la solución.

La fórmula que nos ha de dar el tanto por ciento en peso referido a volumen, será pues

$$p = (30 - n) 1,5d$$

en que d representa la densidad de la solución.

En efecto, si en 100 gramos de la solución hay una cantidad en peso, de H—CHO igual a $(30 - n) 1,5$ esta misma cantidad de H—CHO estará contenida en el volumen de dicha solución equivalente a 100 gramos de la misma. Pero sabemos que conocido el peso y la densidad, el volumen es igual al peso partido por la densidad; luego, el volumen correspondiente a 100 gramos será igual a $\frac{100}{d}$ cc.

Ahora bien, si en $\frac{100}{d}$ cc. hay una cantidad en peso de H—CHO igual a $(30 - n) 1,5$, en 100 cc de la misma solución habrá x , lo que es lo mismo

$$\frac{\frac{100}{d}}{(30 - n) 1,5} = \frac{100}{x}, \quad \text{de donde}$$

$$x = \frac{(30 - n) 1,5 \times 100}{\frac{100}{d}}$$

Dividiendo ambos términos de la fracción compleja por 100:

$$x = \frac{(30 - n) 1,5}{\frac{1}{d}}$$

y multiplicando ambos términos de esta fracción por d tenemos finalmente:

$$x = (30 - n) 1,5 d$$

fórmula que se presta a interesantes y provechosas especulaciones. Si por ejemplo, tenemos en un laboratorio una solución valorada en que el tanto por ciento en peso esté referido a peso, y se nos pidiera con urgencia una solución valorada en que el tanto por ciento en peso estuviera referido a volumen, bastaría multiplicar, tal como lo dice la fórmula, a $(30 - n) 1,5$ por la densidad, para obtener el tanto por ciento en peso referido a volumen. Un sencillo cálculo nos permitiría, partiendo de aquí, suministrar la cantidad pedida. Supongamos que disponemos de 350 gramos de formol al 35% en peso, y que se pidan con urgencia 500cc. de una solución de aldehído fórmico al 20% en peso referido a centímetros cúbicos, y que no se disponga de balanza sino de vasijas graduadas. La densidad de la solución es 1,079. Según la fórmula demostrada, el tanto por ciento de la solución dada, una vez que la referencia se haga a centímetros cúbicos, será, en virtud de la fórmula demostrada, igual a 35 multiplicado por 1,079 que da 37.765. En 100cc. de la solución dada tenemos pues, 37,765 de H—CHO

Por otra parte, en los 500cc. de la solución que se nos pide, habrá

$$\frac{500 \times 20}{100} = 100 \text{ gramos de H—CHO.}$$

Ahora bien, si 37,765 gramos de H—CHO están contenidos en los 100 cc. de la solución dada, 100 gramos de H—CHO (que corresponden a los 500 cc. de la solución que se nos pide) en cuantos cc. de la solución dada estarán contenidos?

$$\frac{37,765}{100} = \frac{100}{x} \text{ de donde}$$

$$x = \frac{10000}{37,765} = \frac{7,553}{2000}$$

o, aproximadamente 264,8cc.

Bastará pues, medir 264,8 cc. de la solución dada y completar 500 cc. con agua.

Comprobación.— Si en 100 cc. de la solución obtenida hay 37,765 gramos de H—CHO, en 1cc. habrá cien veces menos, o sea,

$$\frac{37,765}{100}$$

y en los 264,8 cc. habrá 264,8 veces más:

$$\frac{37,765 \times 264,8}{100} = 100 \text{ gramos de H—CHO,}$$



que es la cantidad de H—CHO en gramos que han de contener los 500 cc. de la solución que se nos pide.

Una vez convertido el tanto por ciento en peso referido a peso, en tanto por ciento en peso referido a volumen, pudiéramos haber procedido, para resolver la parte restante del problema, a utilizar la fórmula conocida que nos permite, conocido el tanto por ciento de una solución, obtener un volumen determinado de otra solución menos concentra-

da. Esta fórmula es $V \frac{b}{a}$,

en que b representa el tanto por ciento de la solución que se pide, a el tanto por ciento de la solución de que se dispone (supuesta más concentrada) y V , el número de cc. de la solución que se pide. Aplicando esta fórmula tendremos que multiplicar a 20 por 500 y dividir el producto por 37,765, lo que nos da 264,8. La diferencia de esta última cantidad con respecto a 500 será el volumen de agua que habrá que agregarle a los 264,8 cc. de la solución que se tiene para obtener los 500 cc. de la solución que se nos solicita. Ambas soluciones son, pues, iguales.

Si para resolver el problema no se hubiera hecho uso de las ventajas que nos dan las fórmulas y cálculos que preceden, no hubiéramos podido hacer entrega de la solución solicitada, sino después de haber procedido a una nueva dosificación, procedimiento que hubiera implicado UNA PERDIDA DE TIEMPO CONSIDERABLE con la agravante consiguiente de haberse necesitado la solución para una urgente desinfección.

Observación.— El procedimiento que emplea la actual Farmacopea Francesa (Codex de 1937) no es el que hemos



citado, el cual corresponde al de la edición de 1920 de dicha farmacopea. La naturaleza de lo que sustento no tiene nada que ver con el cambio operado por la misma. Por otra parte, la obra *Pharmacie Chimique* de los renombrados autores Lebeau et Courtois (edición de 1938) consigna el procedimiento que hemos transcrito, o sea el de la *Farmacopea Francesa* de 1920.

*
Caso del Acido Cianhídrico

La solución oficial del Codex tiene un título de 2% en peso. A continuación transcribo el método que establece esa farmacopea para la obtención de dicha solución:

“Para preparar la solución oficial al 2%, que debe estar rigurosamente titulada, tómese una solución de ácido cianhídrico puro cuyo título deberá igualar o sobrepasar a dos centésimas; determínese su tenor en ácido y, si fuere necesario, llévase al título prescrito de 2 por 100”.

“Para este fin, viértase en un vaso de saturación 10 gramos muy exactamente pesados, de la solución cianhidrica por dosificar y dilúyase esta toma de ensayo con, aproximadamente, 200 centímetros cúbicos de agua destilada. Añádanse 15 centímetros cúbicos de amoníaco oficial y diez gotas de solución de yoduro de potasio al quinto (reactivo). Mézclese”.

“Por medio de una bureta graduada, déjese caer en la mezcla, poco a poco y agitando, un líquido decinormal de nitrato de plata. El líquido permanecerá límpido en tanto que pueda formarse un cianuro doble de plata y de amonio;

una vez sobrepasado este punto, el nitrato de plata producirá yoduro de plata que determina un enturbiamiento persistente. En este momento nosotros habremos agregado una molécula de nitrato de plata (170) para dos moléculas de ácido cianhídrico ($27 \times 2 = 54$). Hágase atentamente la lectura del volumen del líquido de plata empleado y calcúlese, a partir de este volumen, el peso de ácido cianhídrico contenido en la toma de ensayo, sabiendo que 1 centímetro cúbico del líquido argéntico corresponde a 0,0054 gramos de ácido cianhídrico: sea n el número de centímetros cúbicos y décimas de centímetro cúbico del líquido argéntico empleado, $n \times 0,0054$, es el peso de ácido cianhídrico contenido en la toma de ensayo de 10 gramos”.

“Si la solución primitiva de ácido cianhídrico tiene el título de 2%, el volumen de líquido argéntico empleado será de 37 centímetros cúbicos; si la solución cianhídrica es más concentrada, el volumen del líquido argéntico empleado será más grande”.

Supongamos una lectura de 44,3 centímetros cúbicos de líquido argéntico: se tendrá $44,3 \times 0,0054 = 0,23922$; éste último número expresa el peso, en gramos, del ácido cianhídrico puro contenido en la toma de ensayo de 10 gramos: 100 gramos de la solución ácida contienen, pues, 2,3922 gramos de ácido cianhídrico. Como el tenor en ácido cianhídrico debe ser llevado a 2%, que es la proporción exigida para el ácido cianhídrico oficial, a 100 gramos de la solución ensayada se les deberán adicionar agua destilada hasta que la mezcla pese

$$2,3922 \times \frac{100}{2} = 119,61 \text{ gramos;}$$



a 100 gramos de la solución cianhídrica primitiva será, pues, necesario, agregarle

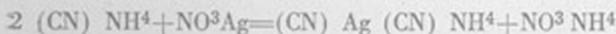
$$119,61 - 100 = 19,61 \text{ gramos de agua.}$$

“Dicho de otro modo, el número de centímetros cúbicos leídos en la bureta, multiplicados por

$$10 \times 0,0054 \times \frac{100,}{2}$$

es decir, por 2,7, dará el número de gramos a que hay que llevar, por dilución 100 gramos de la solución demasiado concentrada, para que contenga exactamente, 2 centésimas en peso de ácido cianhídrico”.

Teoría.— El fundamento de este procedimiento reside en la reacción siguiente:



Como lo revelan las ecuaciones que anteceden, se obtiene un cianuro doble de plata y de amonio soluble, el cual se forma a expensas del ácido cianhídrico. Una vez que todo el ácido contenido en la solución que se dosifica, haya sido convertido en dicho cianuro doble, el nitrato de plata ya no podrá seguir integrando la sal doble y actuará sobre la solución de yoduro de potasio que sirve de indicador; así se formará un yoduro de plata que enturbiará la mezcla, que hasta este momento era clara.



Las relaciones cuantitativas dadas por las mencionadas ecuaciones, establecen que dos moléculas de ácido cianhídrico engendran dos moléculas de cianuro de amonio, las cuales son transformadas en cianuro doble de plata y de amonio por una molécula de nitrato de plata; luego, por vía indirecta, una molécula de nitrato de plata, (170) corresponde, en la reacción, a dos moléculas ($27 \times 2 = 54$) de ácido cianhídrico.

Por otra parte, la solución de nitrato de plata que se emplea es decinormal y contiene, por tanto, 17 gramos en 1000cc. Para encontrar el coeficiente fijo, bastará, pues, hacer la siguiente consideración:

Si 170 gramos de nitrato de plata corresponden a 54 gramos de ácido cianhídrico, 17 gramos de nitrato de plata (cantidad 10 veces menor que 170) corresponderán a una cantidad de ácido cianhídrico 10 veces menor que 54, o sea 5,4 gramos de dicho ácido; y como 17 gramos de nitrato de plata están contenidos en 1000 cc. de la solución decinormal de nitrato de plata, resulta que 1000 cc. de solución decinormal de nitrato de plata corresponden a 5,4 gramos de ácido cianhídrico; 1 cc. de esta misma solución, corresponderá, pues, a una cantidad de ácido cianhídrico 1000 veces menor, o lo que es lo mismo, a

$$\frac{5,4}{1000} = 0,0054 \text{ gramos de ácido cianhídrico.}$$

Si multiplicamos el número de centímetros cúbicos de solución decinormal de nitrato de plata empleados hasta el momento de la aparición del enturbiamiento, por el coeficiente fijo 0.0054, y designamos aquel número por n ,



$n \times 0,0054$ gramos representará la cantidad de ácido cianhídrico en gramos que habrá en la cantidad de líquido que se haya tomado para la dosificación.

Supongamos que para los 10 gramos de solución que indica el Codex se hayan empleado n cc. de solución decinormal de nitrato de plata. El peso de ácido cianhídrico contenido en dichos 10 gramos, será, según lo que acabo de demostrar, igual a $n \times 0,0054$ gramos; y en 100 gramos de la misma solución (cantidad 10 veces mayor que 10) habrá 10 veces más o sea, $n \times 0,0054 \times 10$ gramos de ácido cianhídrico puro.

Si la solución que se dosifica tiene el título establecido oficialmente, el producto $n \times 0,0054 \times 10$ tendrá que ser igual a 2, ya que se trata del contenido, en ácido cianhídrico puro, de 100 gramos de la solución; pero, como se supone que se está frente a una concentración mayor, el producto citado tendrá que ser mayor que 2, y precisará determinar la cantidad de agua que será preciso agregarle a 100 gramos de dicha solución, para que la nueva solución obtenida responda al título deseado. El Codex, tal como se ha visto, establece que bastará hacer el producto $n \times 2,7$ para obtener el número a que será necesario llevar, por dilución, 100 gramos de la solución dosificada, para que responda al título a que nos referimos.

En efecto, en los 100 gramos de la solución dosificada tenemos un peso de ácido cianhídrico puro igual a $n \times 0,0054 \times 10$. Diremos, pues: si en la solución oficial, 2 gramos de ácido cianhídrico están contenidos en 100 gramos de dicha solución, en la misma solución oficial, $n \times 0,0054 \times 10$ gramos, del citado ácido, en qué cantidad de solución deberán estar contenidos?:

$$\frac{2}{100} = \frac{n \times 0,0054 \times 10}{X} \text{ de donde}$$

$$X = \frac{100 \times n \times 0,0054 \times 10}{2}$$

efectuando la multiplicación del numerador:

$$X = \frac{n \times 5,4}{2}$$

Y efectuando la división indicada, teniendo en cuenta que se trata de la división de un producto de dos factores ($n \times 5,4$) por un número (2) para lo cual basta dividir uno sólo de los factores:

$$X = \frac{5,4}{2} \times n = 2,7 \times n \text{ que era lo que deseá-$$

bamos demostrar.

Si representamos por S la cantidad en peso de agua que es necesario agregarle a 100 gramos de la solución dosificada, para que el título así obtenido esté de acuerdo con la concentración oficial de 2%, podremos establecer la siguiente ecuación:

$$S + 100 = 2,7 \times n \text{ de donde;}$$

$$S = 2,7 \times n - 100.$$

Tratándose de la solución oficial, la cantidad de centímetros cúbicos de solución decinormal de nitrato de plata



que habrá que emplear, se puede fácilmente determinar por medio de la función

$$S + 100 = 2,7 \times n.$$

En efecto, en el caso de la solución oficial no hay necesidad alguna de diluir 100 gramos de la solución dada, lo que equivale a hacer $S = 0$. La ecuación se convierte en esta otra:

$$100 = 2,7 \times n$$

y despenjando a n

$$n = \frac{100}{2,7}$$

$$n = 37.03\text{cc.}$$

Para hacer evidente las ventajas de la matematización del método del Codex, tomemos un ejemplo que resolveremos por medio de la fórmula citada primero, y luego por el cálculo directo que sería preciso emplear a falta de dicha matematización.

Supongamos que en una dosificación hayamos necesitado 40cc. de solución decinormal de nitrato de plata para la obtención del enturbiamiento característico de la terminación de la reacción; según la fórmula en que nos ocupamos, para determinar el número de gramos a que será preciso llevar por dilución 100 gramos de la solución dosificada para que su título responda al oficial, bastará multiplicar a n , que en este caso tiene un valor de 40, por 2,7, lo que nos da 108 gramos.



En ausencia de la ventajosa fórmula tendríamos que hacer estas consideraciones de orden directo: si 1 centímetro cúbico de la solución de nitrato de plata decinormal corresponde a 0,0054 gramos de ácido cianhídrico, 40 centímetros cúbicos de dicha solución corresponderán a X:

$$\frac{1}{0,0054} = \frac{40}{X} \quad \text{de donde:}$$

$$X = 40 \times 0,0054 = 0,216.$$

Ahora bien, si en 10 gramos de la solución hay 0,216 gramos de ácido cianhídrico, en 100 gramos (cantidad diez veces mayor) habrá $0,216 \times 10 = 2,16$ y para concluir, si 2 gramos de ácido cianhídrico están contenidos en 100 gramos de la solución oficial, 2,16 gramos del mismo en que cantidad de dicha solución estarán contenidos?:

$$\frac{2}{100} = \frac{2,16}{X} \quad \text{de donde:}$$

$$X = \frac{100 \times 2,16}{2} = 108.$$

Cálculo rápido del tanto por ciento de la solución problema.— El análisis de la teoría de la dosificación expuesta nos ha revelado que 1 centímetro cúbico de la $\frac{SN}{10}$ de nitrato

de plata corresponde a 0,0054 de (CN) H; luego, n cc. de dicha solución corresponderán a $n \times 0,0054$ gramos de (CN)H; y como en el procedimiento ya expresado se opera con 10 gramos de la solución problema, suponiendo que pa-

ra estos 10 gramos hayamos necesitado n cc. de $\frac{SN}{10}$ de nitrato

de plata, en los mismos 10 gramos habrá $n \times 0,0054$ gramos de (CN)H, y en 100 gramos de la solución habrá 10 veces más (CN)H, o sea

$$n \times 0,0054 \times 10 = n \times 0,054 \text{ gramos de (CN)H.}$$

$n \times 0,054$, representa, pues, la cantidad de (CN)H contenido en 100 gramos de la solución, o lo que es lo mismo, *el tanto por ciento* de la misma. Si designamos el tanto por ciento por p , tendremos, pues, establecida y demostrada la fórmula siguiente, de la cual se pueden derivar numerosas ventajas en la práctica de laboratorio:

$$p = n \times 0,054$$

La ecuación que antecede es una *función continua creciente*, ya que, para cada valor de n tendremos el correspondiente de p , y, a medida que n crece también crece p . Por tanto, dando a n diferentes valores numéricos, podremos establecer los correspondientes de p , llegando de este modo a la obtención de una tabla.

Valiéndome también de la expresada función, bastará conocer el valor numérico de n , esto es, el número de centímetros cúbicos de solución de nitrato de plata empleados, para, por medio de una sencilla multiplicación, obtener el tanto por ciento de la solución, sin necesidad de ninguno otro cálculo ulterior.

Por ejemplo, supongamos que en una dosificación hayamos necesitado 32,4cc. de $\frac{SN}{10}$ de nitrato de plata para

la aparición del enturbiamiento característico del término de la reacción. Llegado a este punto, diríamos que el tanto por ciento de la solución problema es de 1,75, porque multiplicando a 32,4 por 0,054 nos da 1,75.

Si en vez de utilizar esta fórmula, hubiéramos tomado el camino del cálculo directo, la operación hubiera sido mucho más larga. En efecto, el cálculo se hubiera alejado poco del siguiente: como lcc. de $\frac{SN}{10}$ de nitrato de plata

corresponde a 0,0054, 32,4 de dicha solución corresponderán a $0,0054 \times 32,4$ gramos de ácido cianhídrico, y como esta es la cantidad de dicho ácido contenida en 10 gramos de la solución problema, en 100 gramos de la misma habrá 10 veces más, o sea, $0,0054 \times 32,4 \times 10 = 1,75$.

CONCLUSIONES

De lo expuesto se deducen las siguientes conclusiones que sustentan esta Tesis:

A) Que es de tal magnitud la participación de las Matemáticas en el Análisis Químico Cuantitativo, que a esta rama de las ciencias debe dársele el calificativo de matemática.

B) Que, dada la naturaleza cuantitativa de la ecuación química y la relación de interdependencia que existe entre los términos de sus dos miembros, procede, como consecuencia, el establecimiento de la función Matemática que inmediatamente de ella emana.

C) Que todas las especulaciones matemáticas obtenidas a favor de la función, serán aplicables a los procedimientos químicos que en tal ecuación se funden.

D) Que la naturaleza abstracta, exacta y rápida de las especulaciones numéricas obtenidas a favor de la función, producen, en el campo de las determinaciones cuantitativas del Análisis Químico, la eliminación de manipulaciones que implican consumo de tiempo y material, y en ciertas ocasiones, hasta peligros para la vida del operador.

INDICE

Introducción	17
--------------------	----

CAPITULO I

Generalidades	19
Breve reseña histórica	19
Métodos generalmente empleados	23
Métodos ponderales	24
Métodos físicos	25
Métodos colorimétricos	25
Métodos gasométricos	26
Métodos volumétricos	27
División de los métodos volumétricos	28
Volumetría	29
Medidas de los volúmenes	29
Soluciones valoradas	34
Indicadores	37
Forma de volumetría	38
División de la volumetría	39

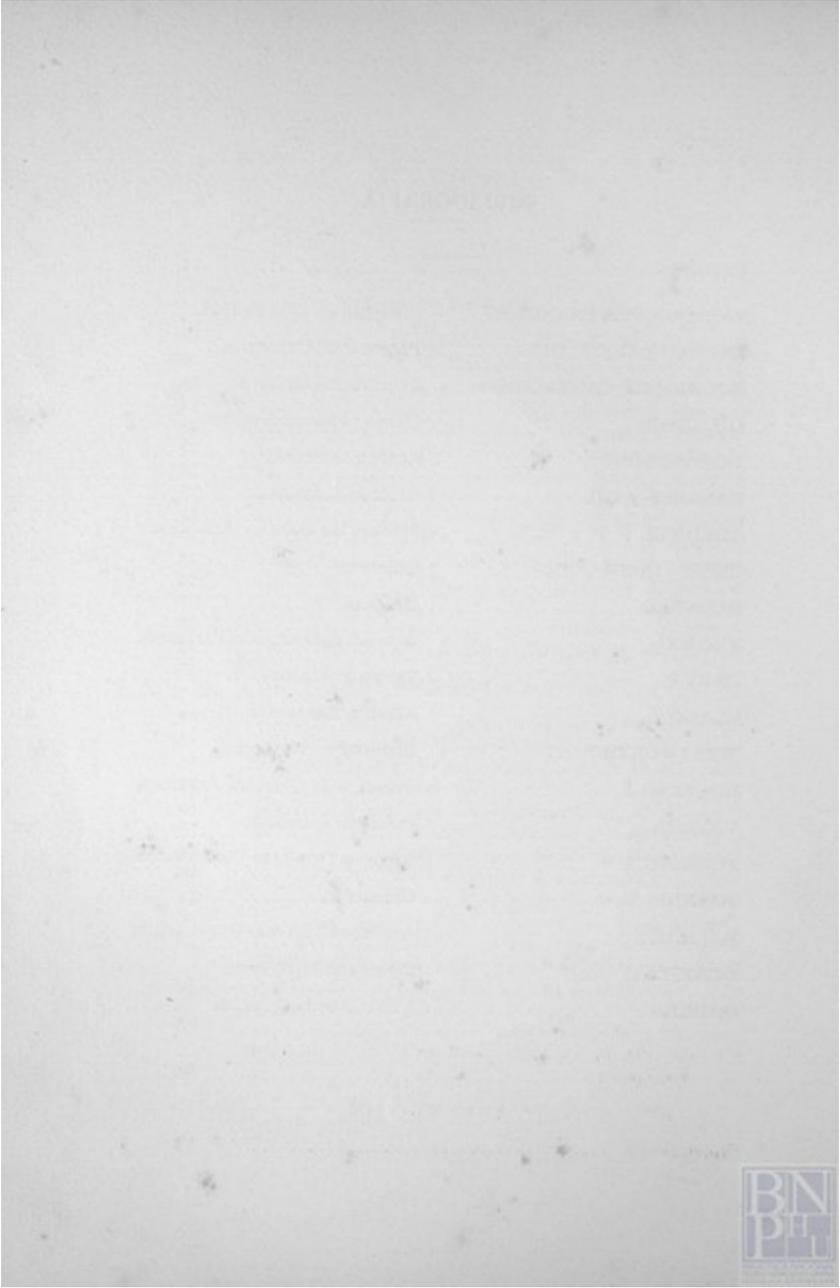
CAPITULO II

Consideraciones fundamentales	41
Dosificación de la solución de aldehído fórmico	45
Discusión de las funciones: $p=f(n)$ y $p=f(n,a)$..	51
Funciones	51
Notación de las funciones	52
Discusión de una función	54
Dominio o intervalo de una variable	54
Funciones crecientes y decrecientes	55
Variables continuas	55
Función $p=f(n)$	55
Función $p=f(n,a)$	58
Consideraciones acerca del valor especulativo de la función $p=(30-n) 1,5$	58
Observación	62
Caso del ácido cianhídrico	63
Cálculo rápido del tanto por ciento de la solución problema	70

CAPITULO III

Conclusiones	73
--------------------	----





BIBLIOGRAFIA

- FARMACOPEA FRANCESA : ediciones de 1920 de 1937.
LEBEAU y COURTOIS : Pharmacie Chimique.
RODRIGUEZ CARRACIDO : Química Biológica.
GILKINET : Chimie Pharmaceutique.
DORRONSORO : Análisis Químico.
CASARES y GIL : Análisis Químico.
TREDWEL F. P. y W. D. : Tratado de Química Analítica.
CELSI y IACOBUCCI : Química.
BLONDEL : Química.
THOMS : Química aplicada a la Farmacia.
GREVY : Traité d' Algèbre.
LLANO : Algebra Elemental.
WENTWORTH-SMITH : Elementos de Algebra.
RUSBERG F. : Introd. a la Química Analítica.
VITORIA : Prácticas Químicas.
FRESENIUS R. : Analyse Chimique Cuantitative
JOANNIS M. A. : Chimie.
BARRAL E. : Analyse Chimique Cuantitative
DENIGES G. : Chimique Analytique.
BAUER : Historia de la Química.

