

00021



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

MUSEO (FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES)

# ESTUDIO CRÍTICO DEL MÉTODO DE CARNOT PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS SALES DE POTASIO

TESIS

Para optar al grado de Doctor en Química

POR

CAROLINA ETILE SPEGAZZINI



DONACION.....



Fecha... 3-5-99

56.092

Tesis No 21

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



DEX-56092

po, calle 5 entre 49 y 50

F. 138  
Dic 12. 1919.



ESTUDIO CRÍTICO DEL MÉTODO DE CARNOT  
PARA LA  
DETERMINACIÓN DE LAS SALES DE POTASIO



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

MUSEO (FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES)

---

**ESTUDIO CRÍTICO DEL MÉTODO DE CARNOT**  
PARA LA  
**DETERMINACIÓN DE LAS SALES DE POTASIO**

—♦♦♦—  
TESIS

Para optar al grado de Doctor en Química

POR

CAROLINA ÉTILE SPÈGAZZINI



LA PLATA

Talleres Gráficos Christmann & Crespo, calle 5 entre 49 y 50

—  
1919



# UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Museo (Facultad de Ciencias Naturales)

## CONSEJO ACADÉMICO

Presidente..... Doctor Samuel A. Lafone Quevedo, M. A. (Cantab.).  
Consejero titular.... Doctor Juan Carlos Delfino.  
    »    »    Doctor Salvador Debenedetti.  
    »    »    Doctor Enrique Herrero Ducloux.  
    »    »    Doctor Pedro T. Vignau.  
    »    »    Doctor Luis M. Torres.  
    »    »    Doctor Miguel Fernández.  
Consejero suplente.. Doctor Carlos Bruch.  
    »    »    Doctor Enrique J. Poussart.  
Secretario..... Señor Maximino de Barrio.

## ACADÉMICOS HONORARIOS Y CORRESPONDIENTES NACIONALES

### *Escuela de Ciencias Naturales*

#### ACADÉMICOS HONORARIOS

Doctor Angel Gallardo (Buenos Aires), 1907.  
Doctor Carlos Spegazzini (La Plata), 1912.

#### ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES

Doctor Juan B. Ambrosetti (Buenos Aires), 1907. †  
Doctor Francisco Latzina (Buenos Aires), 1907.  
Doctor Miguel Lillo (Tucumán), 1907.  
Ingeniero Francisco Seguí (Buenos Aires), 1907.

### *Escuela de Ciencias Químicas*

#### ACADÉMICO HONORARIO

Doctor Juan J. J. Kyle (Buenos Aires), 1917.

## ACADÉMICOS HONORARIOS Y CORRESPONDIENTES EXTRANJEROS

### *Escuelas de Ciencias Naturales*

#### ACADÉMICOS HONORARIOS

S. A. S. Albert I de Mónaco, 1910.  
Doctor Eugen Bülo Warming (Dinamarca), 1907.  
Doctor Alberto Gaudry (Francia), 1907. †

Doctor Ernest Haeckel (Alemania), 1907.  
Doctor Théodore Jules Ernest Hamy (Francia), 1907. †  
Doctor Enrico Hillyer Giglioli (Italia), 1909.  
Profesor William H. Holmes (Estados Unidos), 1907.  
Doctor Otto Nordenskjöld (Suecia), 1907.  
Doctor Santiago Ramón y Cajal (España), 1907.  
Doctor Johannes Ranke (Alemania), 1907.  
Profesor Eduard Suess (Austria-Hungría), 1907.  
Profesor Frederic Ward Putnam (Estados Unidos), 1909.  
Doctor William Jacob Holland (Estados Unidos), 1912.

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES

Doctor Henry Fairfield Osborn (Estados Unidos), 1907.  
Doctor Hermann von Ihering (Brasil), 1907.  
Doctor Joshikiyo Koganei (Japón), 1907.  
Doctor Albert Auguste de Lapparent (Francia), 1907. †  
Doctor Abraham Lissauer (Alemania), 1907. †  
Doctor Richard Lydekker (Inglaterra), 1917.  
Doctor Rudolf Martin (Suiza), 1910.  
Doctor Stanilas Meunier (Francia), 1910.  
Doctor Giuseppe Sergi (Italia), 1917.  
Doctor Gustav Steinmann (Alemania), 1907.  
Doctor Paul Vidal de la Blanche (Francia), 1907.  
Profesor J. Wardlaw Redway (Estados Unidos), 1907.  
Doctor Ricardo J. Hunt (Inglaterra), 1914.

*Escuela de Ciencias Químicas*

ACADÉMICO HONORARIO

Profesor Wilhelm Ostwald (Alemania), 1907.

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES

Profesor Armand Gautier (Francia) 1907.  
Profesor José Rodríguez Carracido (España), 1908.  
Profesor Hawey W. Wiley (Estados Unidos), 1909.

---

## MUSEO (FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES)

---

### PERSONAL DIRECTIVO Y CIENTÍFICO

Director: Doctor Samuel A. Lafone Quevedo, M. A. (Cantab.).

Vice Director: Doctor Enrique Herrero Ducloux.

Secretario, bibliotecario y director de publicaciones: Señor Maximino de Barrio.

#### *Escuelas de Ciencias Naturales*

Jefe de sección y profesor de Geología y Paleontología, doctor Santiago Roth.

Jefe de sección y profesor de Botánica, señor Augusto S. Scala.

Jefe de sección y profesor de Zoología, doctor Carlos Bruch.

Profesor de Anatomía Comparada, doctor Miguel Fernández.

Profesor suplente de Zoología, señor Horacio Arditi.

Profesor de Lingüística, doctor Samuel A. Lafone Quevedo.

Jefe de sección y profesor de Antropología, doctor Roberto Lehmann-Nitsche.

Jefe de sección y profesor de Etnografía, doctor Luis María Torres.

Profesor adjunto de Arqueología, doctor Salvador Debenedetti.

Profesor de Geografía Física, licenciado Esteban Menendez.

Jefe de sección y profesor de Geología, ingeniero Moisés Kantor.

Profesor adjunto de Paleontología, doctor Eduardo Cayette.

#### *Escuela de Ciencias Químicas*

Director y profesor de Química analítica, Dr. Enrique Herrero Ducloux.

Profesor de Química orgánica, doctor Federico Landolph.

Profesor de Química general, doctor Enrique J. Poussart.

Profesor de Farmacología, doctor Angel Bianchi Lischetti.

Profesor de Química farmacéutica, señor Edelmiro Calvo.

Profesor de Química analítica cualitativa general, Ing. Alejandro Botto

Profesor de Terapéutica, doctor Alejandro Oyuela.

Profesor de Higiene, doctor Juan C. Delfino.

Profesor suplente de Higiene, doctor Manuel V. Carbonell.

Profesor de Química analítica especial, doctor Guillermo F. Schaefer.

Profesor de Análisis mineral, doctor Pedro T. Vignau.

**Profesor de Farmacia práctica, doctor Alejandro Cogliati.**  
**Profesor interino de Medicamentos sintéticos, doctor Segundo J. Tieghi.**  
**Profesor de Química tecnológica, doctor P. Abel Sánchez Díaz.**  
**Profesor de Química especial (Ingen.) doctor Atilio A. Bado.**  
**Profesor suplente de Química orgánica, doctor Segundo J. Tieghi.**  
**Profesor auxiliar de Farmacia práctica, señor Juan E. Machado.**  
**Profesor suplente de Complementos de Química, doctor Martiniano Leguizamón Pondal.**  
**Profesor suplente de Química analítica, doctor Hércules Corti.**  
**Profesor suplente de Química analítica especial, doctor Carlos A. Sagastume.**  
**Profesor de Química Biológica, doctor Juan C. Delfino.**

*Escuela anexa de Dibujo*

**Profesor de Dibujo geométrico y de perspectiva, señor E. Coutaret.**  
**Profesor de Dibujo natural, señor José Fonrouge.**  
**Profesor de Dibujo cartográfico y de relieve, señor A. Bouchonville.**  
**Profesor de Dibujo de arte y pintura, señor Antonio Alice.**  
**Profesor de Caligrafía, señor R. Berghmans.**  
**Profesor de Anatomía artística, doctor Roberto Lehmann-Nitsche.**  
**Profesor auxiliar de Acuarela y Modelado, señor Juan D. Jörgensen.**  
**Profesor auxiliar de Cartografía, señor José M. Rey.**  
**Profesor auxiliar de Fotografía, doctor Carlos Bruch.**  
**Profesor suplente de Dibujo de arte y pintura, señor Antonio Pagneux.**

*Materias de correlación*

**Profesor de Química-Física, doctor Teófilo Isnardi.**  
**Profesor de Complementos de Física, ingeniero Tebaldo J. Ricaldoni.**  
**Profesor de complementos de Matemáticas, ing. Virgilio Raffinetti.**  
**Profesor de Análisis Matemático, ingeniero Félix Aguilar.**  
**Profesor de Dibujo lineal, señor E. Coutaret.**  
**Profesor de Microbiología, doctor Federico Sivori.**

---

Padrino de Tesis

Doctor Enrique Herrero Ducloux.



À mis queridos padres y hermanos.



A la memoria de mis hermanos

Luis, Carlos y Pedro.



A mi distinguido maestro

Doctor Enrique Herrero Ducloux.



---

---

Señores Académicos:

Señores Profesores:

Cúmpleme elevar a vuestro elevado criterio, el trabajo final requerido como prueba de competencia, por los reglamentos universitarios.

Es este el momento en que puedo abiertamente, consignar mi gratitud para quienes hicieron durante mi vida de estudiante, más que lo que el cumplimiento de sus deberes de docentes exigía.

Debo el agradecimiento más sincero a mi querido maestro Doctor Enrique Herrero Ducloux, que con sus sabios consejos supo conducirme hasta aquí y que todavía hoy me hace el honor de acompañarme en estos momentos.

No puedo tampoco olvidar al Dr. Pedro N. Arata que tan desinteresadamente puso a mi disposición su valiosa biblioteca, proporcionándome toda la bibliografía requerida por este trabajo.



---

---

## INTRODUCCIÓN

---

El tema de este estudio nos fué propuesto por el Doctor Enrique Herrero Ducloux, con el fin de observar y catalogar las anomalías comprobadas por él y sus ayudantes en el Laboratorio del Ministerio de Agricultura al practicar el método de Carnot, aplicándolo a la determinación del óxido potásico en los análisis de tierras de cultivo y al mismo tiempo tratar de alcanzar el modo operatorio óptimo, ya fuese el problema una solución de sales potásicas puras (cloruro, nitrato, sulfato, etc.), o en mezclas preparadas de antemano con sales sódicas, magnésicas y cálcicas o aún en complejos mayores, comparables a los productos de ataque en los análisis aplicados (tierras, abonos, cenizas, aguas, etc.).

El trabajo comprende seis capítulos:

- I.—El hiposulfito bismútico potásico, su naturaleza y sus propiedades físicas y químicas.
- II.—El método de Carnot en la investigación cualitativa del óxido potásico.
- III.—Evolución del método de Carnot como procedimiento de evaluación del óxido potásico.
- IV.—Estudio crítico del método.
- V.—Resultados analíticos.
- VI.—Conclusiones.
  - I.—En él se estudia el hiposulfito doble de bismuto y

potasio, se observa su naturaleza, sus propiedades, métodos de cristalización, etc.

En los capítulos II y III se desarrolla la historia del método cualitativo y cuantitativo y se sigue paso a paso su evolución.

En el IV se exponen las anomalías anotadas y las modificaciones introducidas por nosotros, tanto en soluciones puras como en mezclas.

En el V se catalogan bajo la forma de cuadros los resultados de nuestros ensayos y por fin en el VI se reúnen las conclusiones a que se ha llegado.

---

---

## ÍNDICE BIBLIOGRÁFICO

---

- BOURREY G. et MARQUET E. — *Traité d'Analyse Chimique, Industrielle, Commerciale, Agricole*, an. 1908, pag. 339.
- CARNOT A. — *Sur de nouveaux sels de bismuth et leur emploi á la recherche de la potasse.*  
*Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris.*—Juillet 1876, t. LXXXIII, pag. 338.
- CARNOT A. — *Sur un nouveau procedé de recherche qualitative et de dosage de la potasse.*  
*Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris.* — Août 1876, t. LXXXIII, pag. 390.
- CARNOT A. — *Sur le dosage de la potasse.*  
*Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris.*—1877, t. LXXXIV, pag. 1504.
- CARNOT A. — *Sur le dosage de la potasse.*  
*Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris.* — 1877, t. LXXXV, pag. 301.
- CARNOT A. — *Méthode de dosage volumetrique de la potasse.*  
*Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris.* — 1878, t. LXXXVI, pag. 478.
- CARNOT A. — *Recherche qualitative de la potasse, son dosage ponderal et volumetrique par les sels de bismuth et les hyposulfites.*  
*Annales des Mines.* — 1898, t. XIV, pag. 131.

CARNOT A. — *Traité d'Analyse. Substances Minérales.*—t. III,  
pag. 4-22.

CAMPARI G. — *Zeitschrift für Analytische Chemie.*—t. 23, an. 1884,  
pag. 60.

FRESENIUS R. — *Reactif de Carnot.*

*Traité d'Analyse Qualitative*, 11<sup>e</sup> edit. française nota  
de la pag. 126, an. 1895.

FRESENIUS R. — *Dosage par precipitation a l'état d'hyposulfite  
double de bismuth et de potassium.*

*Analyse Chimique Quantitative.*—t. I, an. 1909, pag. 234.

GRANDEAU L. — *Traité d'Analyse des Matières Agricoles.*—  
t. I, an. 1897, pag. 95.

HUYSSE. — *Zeitschrift für Analytische Chemie.*—t. 36, an. 1897,  
pag. 512.

HUYSSE. — *Zeitschrift für Analytische Chemie.*—t. 39, an. 1900,  
pag. 9.

TREADWELL F. P. — *Trattato de Chimica Analitica.*

*Analisi qualitative.*

Trad. Miolati—t. I, pag 38.

---

---

## CAPÍTULO I

### Estudio crítico del método de Carnot para la determinación de las sales de potasio

---

En el año 1876, M. Adolfo Carnot obtenía una sal de bismuto compleja, con la particularidad de ser soluble en el agua, propiedad que sabemos no poseen las sales de ácidos minerales de este metal.

En una solución debilmente ácida de  $\text{BiCl}_3$  vertía una solución muy concentrada de hiposulfito de sodio, obteniendo un líquido de coloración amarilla, perfectamente límpido; adicionada una cantidad cualquiera de agua no producía ningún enturbiamiento siempre que se hubiera empleado una cantidad suficiente de hiposulfito de sodio (1) y la adición de alcohol tampoco producía precipitado alguno.

Al comenzar mis experiencias tropecé con que, preparado el reactivo Carnot, es decir, el hiposulfito de bismuto y calcio o sodio, obtenía un enturbiamiento más o menos grande agregando alcohol.

La lectura de una nota que el Dr. J. A. Sanchez publicara en 1911 titulada: «Algunas consideraciones sobre el reactivo Carnot y la preparación de hiposulfito de bismuto y

---

(1) C. R. T. 83, an. 1876, pag. 338.

sodio» me sugirió la idea de que con la adición de HCl diluido a este reactivo pudiera salvarse el inconveniente citado.

Por medio de una serie de ensayos obtuve un resultado positivo, pues la solución opalescente se aclara inmediatamente en presencia de unas gotas de este ácido.

Quise constatar enseguida el efecto que producía el agua sobre esta solución y comprobé que el agua en pequeña cantidad no dá precipitación alguna; pero en exceso da una opalescencia más o menos marcada a pesar de una buena acidez.

Esta sal doble de Bi y Na tiene mayor estabilidad que los hiposulfitos simples en presencia de un exceso de ácido; sin embargo no hay que olvidar que es poco estable, y que cuanto más concentrada más rápida es su descomposición; el calor favorece en parte este fenómeno y precipita sulfuro de bismuto.

En este mismo año Carnot pudo constatar que agregando al hiposulfito de bismuto y sodio una pequeñísima cantidad de KCl se producía un abundante precipitado amarillo canario.

Dicha reacción resultó característica para las sales de potasio pues la obtuvo también con el nitrato de potasio, con el fosfato, carbonato, tartrato, acetato, siendo menos neta y menos completa con el sulfato (1) a causa de la poca solubilidad de este en el alcohol concentrado. Otros metales no dan esta reacción salvo el Rb que dá un hiposulfito doble, amarillo, soluble en el agua e insoluble en el alcohol concentrado; el CsCl que dá un compuesto blanco, poco soluble en el agua y poco soluble en el alcohol diluido y el Ba y el Sr que dan un hiposulfito blanco y gelatinoso.

Se aconseja no trabajar en presencia de álcalis cáusticos

---

(1) Annales des Mines. T. XIV, ann. 1898, pag. 131.

y carbonatos; previamente se les debe transformar en cloruros por medio de HCl.

Tampoco hay que operar en presencia de sales de ácidos orgánicos, tales como tartratos, porque dan con el alcohol (1) otros compuestos insolubles; antes se calcinan suavemente con el objeto de quemar la materia orgánica y después se toman con agua acidulada con HCl.

Las características de esta nueva sal son las siguientes:

Es de color amarillo canario, tan soluble en agua fría como en caliente, aunque la acción de esta última es más rápida, dando una solución verdosa cuya intensidad depende de la cantidad de precipitado en presencia; es perfectamente insoluble en el alcohol concentrado frío y caliente, propiedad que disminuye a medida que se baja el título alcohólico; no precipita a altas temperaturas; pero por enfriamiento del líquido en que se formó se deposita en hermosos cristales amarillos verdosos; tampoco se forma en un medio excesivamente ácido.

Puede ser purificado de las sales que lo acompañan recibéndolo sobre un filtro, lavándolo con alcohol y luego disolviéndolo en agua para volverlo a precipitar de nuevo en un exceso de alcohol. Se le puede considerar bien puro después de una o dos operaciones semejantes.

En estas condiciones se puede secar el hiposulfito doble de bismuto y potasio sobre el filtro o mejor por succión prolongada y llevarlo a 100° sin sufrir ninguna alteración; bien purificado resiste largo tiempo sin descomponerse aparentemente cubierto por una capa de alcohol concentrado (he conseguido tenerlo sin aparente descomposición durante más de una semana). Se altera en contacto algo prolongado con el líquido madre (1 hora o más) y se produce precipitación de sulfuro de bismuto.

---

(1) Grandeau. *Traité d'Analyse des Matières agricoles*. —T. 1, pag. 95, an. 1897.

Su solución acuosa y neutra se altera dejando un depósito de sulfuro (1); esta solución se descompone rápidamente por el calor.

Según Carnot este precipitado es de aspecto cristalino; tanto más marcado cuanto más lenta ha sido su formación, esta propiedad la he podido comprobar en repetidas ocasiones.

Carnot trae un método para obtenerlo netamente cristalizado; consiste en formar una solución acuosa de 1 parte de cloruro de potasio, 3 de hiposulfito de sodio en cristales y 1 de bismuto metálico transformado en cloruro; esta se precipita por alcohol concentrado y se filtra para separar el líquido madre; se trata por agua, se agrega alcohol a esta nueva solución hasta que se produzca un débil enturbiamiento; en este líquido se coloca un dializador con alcohol concentrado; de este modo se eleva poco a poco el título alcohólico de la solución de hiposulfito y se forman sobre las paredes del vaso y sobre todo bajo la membrana del dializador, cristales de un amarillo verdoso, muy brillantes. Estos cristales se conservan bien al aire sin alteración pero acaban por virar al negro. (2)

He ensayado este método en diversas ocasiones y no he podido obtener el resultado deseado, en cambio el empleo del dializador me fué útil para obtener hermosos cristales de hiposulfito de sodio y bismuto siguiendo en parte la técnica de J. Sanchez.

En el año 1900 Huysse (3) dá otro método para la obtención de este compuesto al estado cristalizado y dice:

Sobre un vidrio de reloj se disuelve en la menor cantidad posible de HCl, subnitrato de bismuto; se agrega agua hasta formar un precipitado espeso, el cual se redisuelve por adición de hiposulfito de sodio cuidando de no usar más hipo-

---

(1) C. R. T. 183-876-338.

(2) C. R. T. 85, an. 1876, pag. 338.

(3) Huysse.—Zeltschrift fur Analytische Chemie.—T. 39, an. 1900, p. 9.

sulfito que el necesario para la redisolución del precipitado. Esta solución amarilla se mezcla con alcohol fuerte hasta obtener un enturbiamiento persistente, un poco de agua lo hace desaparecer y el reactivo queda listo.

Este se descompone muy facilmente por la formación de sulfuro de bismuto, siendo esta la razón por la cual no se le puede guardar largo tiempo.

El líquido a investigar se coloca sobre un porta-objeto, se le deja secar, se le agrega el reactivo: un enturbiamiento inmediato pone de manifiesto la presencia del potasio. Al microscopio este compuesto del potasio está constituido por agujas amarillo verdosas que pertenecen al sistema monoclinico; con 2 mg. de mg. de potasio aparecen todavía cristales y con 0.010 se produce un fuerte precipitado.

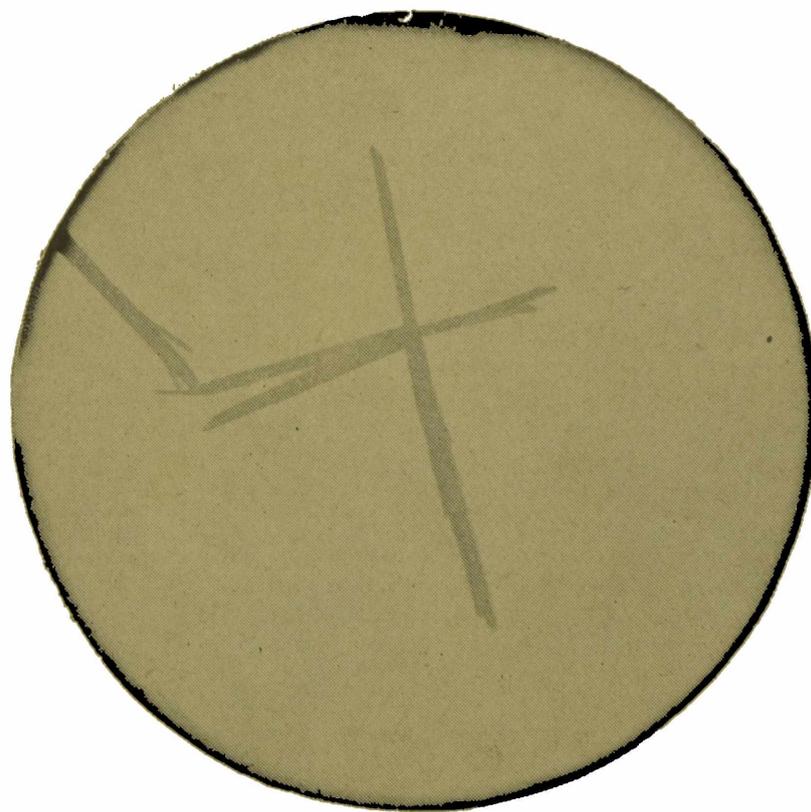
He ensayado este método con muy buen resultado aunque las mencionadas agujas son sumamente pequeñas.

Por un medio rápido y sencillo he conseguido hermosos cristales de esta sal.

En un vaso de precipitación, puesto en un baño de agua que tiene más o menos 50 grados de temperatura, coloco 2 c.c. de  $\text{BiCl}_3$  en solución alcohólica, 1 c.c. de hiposulfito de sodio al 10/0, unas gotas de ácido clorhídrico diluído y 100cc de alcohol concentrado; se deja que este reactivo adquiriera más o menos la temperatura del baño y se añade gota a gota la solución potásica.

A esta temperatura no se forma precipitado alguno; pero por un enfriamiento lento se depositan los cristales de hiposulfito doble de bismuto y potasio visibles a simple vista. Son agujas prismáticas de un color amarillo verdoso que he conseguido mantener sin descomposición en su líquido madre más de una semana.





Cristales de hiposulfito de bismuto y potasio



---

---

## CAPÍTULO II

### Investigación Cualitativa

Se trata de la formación del hiposulfito doble de bismuto y potasio por medio del hiposulfito doble de bismuto y sodio o calcio y de su precipitación en el alcohol absoluto.

Carnot aconseja la técnica siguiente:

No teniendo los reactivos preparados de antemano se toma 0.10 de subnitrató de bismuto en 2 o 3 gotas de HCl; por otra parte se disuelven 0.20 de hiposulfito en 1 o 2 cc. de agua pura.

Se vierte esta segunda solución en la primera y se agrega alcohol a 95° de modo de formar 20 o 25 cc. de reactivo. El líquido debe ser límpido si no se ha empleado un gran exeso de hiposulfito de sodio, porque entonces este exceso formaría un precipitado por adición de alcohol.

Si a este reactivo se mezcla una sal de potasio, se obtiene agitando un precipitado amarillo que indica la presencia de este metal. Aún sin haber disuelto previamente la sal de potasio, en pequeños fragmentos o en polvo, se reconoce su presencia en una mezcla por la franca coloración amarilla muy sensible al cabo de algunos minutos. Sin embargo se debe preferir la reacción sobre soluciones. (1) La formación del precipitado amarillo en el reactivo alcohólico se produce con todas las sales solubles de potasio de ácidos minerales: cloruro, nitrato, fosfato, y aún con el sulfato de potasio a pesar de su débil solubilidad en el alcohol.

---

(1) Annales des Mines - T. XIV—an. 1898, pág. 131.

Ella es todavía sensible en presencia de los ácidos orgánicos y no es impedida por la presencia de otros metales que pueden encontrarse con el potasio.

Cuando la solución que contiene la sal de potasio es muy extendida se la reduce a pequeño volumen por evaporación o también se puede llevarla a sequedad y tomarla por un poco de agua.

Por último aconseja, también cuando la solución es muy extendida, embeber pequeñas tiritas de papel de filtro, depositando en cada una de ellas gotas de la solución por medio de varillas de vidrio y después que se hayan secado sumergirlas en el reactivo alcohólico; la coloración amarilla se manifiesta enseguida, principalmente sobre los bordes del papel.

En el año 1897 Huysse da otro procedimiento para obtener cualitativamente el potasio bajo la forma de hiposulfito doble de bismuto y potasio.

Se usan 2 o 3 gotas de hiposulfito de sodio e igual volumen de la solución de cloruro de bismuto, 1 cc. de agua y 10 cc. a 15 cc. de alcohol absoluto. En el caso que el hiposulfito de sodio precipitase y que el enturbiamiento no desapareciese por agitación se debe agregar agua por gotas hasta completa transparencia del líquido.

A esta solución se le agrega «gota a gota» el líquido donde debe ser investigado el potasio. La presencia de la menor cantidad de sales de este metal determina la formación de un precipitado amarillo limón de hiposulfito de bismuto y potasio.

La presencia de cloruro de amonio, cloruro de calcio cloruro de magnesio, etc., no impide la investigación cualitativa de este metal por el método citado. (1).

---

(1) Huysse - Zeitschrift Fur Analytische Chemie — T. 36 — an. 1897, p. 512.

---

---

### CAPÍTULO III

## Investigación Cuantitativa

### Evolución del método

En la misma comunicación que hizo M. A. Carnot en 1876, da un método de evaluación de las sales de potasio aplicando la reacción que lleva su nombre. Me propongo poner de manifiesto, en este capítulo, todas las modificaciones de que han sido objeto, tomándolo desde su origen hasta llegar a nosotros.

*Reactivos:* Disuelve (sin precisar cantidades) hiposulfito de sodio cristalizado en una pequeña cantidad de agua en el momento de la experiencia.

El cloruro de bismuto lo prepara tratando el metal pulverizado por algunas gotas de ácido nítrico, evapora a seco y luego trata por una pequeña cantidad de HCl.

En la solución de sales de potasio, colocada en un pequeño vaso se vierte la solución clorhídrica de Bi y luego la de hiposulfito de sodio; se mezcla rápidamente y agrega alcohol concentrado en gran exceso, se agita y deja reposar. Al cabo de un cuarto de hora se recibe el precipitado formado sobre un filtro y por fin se lava cuidadosamente con alcohol también concentrado.

Para separarlo de las impurezas que pudiera contener se disuelve este precipitado, todavía húmedo, en una gran cantidad de agua, que deja sobre el filtro las sustancias insolubles; por último precipita el Bi al estado de sulfuro por me-

dio del sulfhidrato de amonio, se filtra, se lava por decantación sobre un filtro tarado, seca a 100° y se pesa.

Multiplicando el peso del  $\text{Bi}_2 \text{S}_3$  por relación

$$\frac{3\text{K}_2\text{O}}{\text{Bi}_2 \text{S}_3} = 0.549 \text{ se obtiene el peso del } \text{K}_2\text{O}.$$

Más tarde, teniendo en cuenta que la presencia de sulfatos es muy frecuente en las sustancias donde debe ser dosado el  $\text{K}_2\text{O}$ , tales como cenizas, abonos, aguas, etc., pensó que la introducción de una sal de calcio, podría, favoreciendo la separación del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , determinar en el mismo líquido la precipitación completa del  $\text{K}_2\text{O}$  por el alcohol, al estado de hiposulfito doble de bismuto y potasio. Separa el ácido nombrado por medio de  $\text{CaCl}_2$ .

Más tarde prefiere por más sencillo, emplear hiposulfito de calcio en lugar de hiposulfito de sodio y cloruro de calcio.

La operación la conduce entonces del siguiente modo:

Toma un gramo de sal a ensayar o una cantidad de materia que no contenga más de 0.60 o 0.65 de  $\text{K}_2\text{O}$  ni más de un gramo de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y si hay exceso de este ácido lo elimina antes por medio de  $\text{BaCl}_2$  sin ir hasta saturación completa. Eliminados los sulfatos por este medio, la sal de Ba se elimina a su vez por carbonato de amonio y por último la sal de amonio por ebullición antes de concentrar la solución y agregar los reactivos para la precipitación de la sal de K.

La solución a ensayar la lleva entonces a un volumen de 15 o 20cc., acidifica con unas gotas de HCl; agrega enseguida la solución de Bi y después la de hiposulfito de calcio (no indica cantidad de reactivo). Se forma un depósito blanco de  $\text{CaSO}_4$ ; añade 200cc. de alcohol, que determina la precipitación del hiposulfito doble de bismuto y potasio; deja reposar media o una hora, filtra y lava con alcohol.

El  $\text{K}_2\text{O}$  bajo la forma de sal doble se encuentra mez-

clado con  $\text{CaSO}_4$ . El precipitado se disuelve entonces en agua fría (pasa con él en solución parte de la sal de Ca al estado de sulfato); repite la filtración si la solución no es límpida.

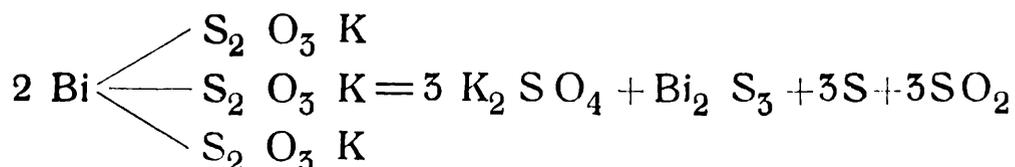
Por medio de unas gotas de  $\text{NH}_3$  y sulfhidrato descompone esta sal, precipitando el sulfuro de bismuto, filtra sobre filtro tarado, lava con agua destilada, seca a  $100^\circ$  y pesa.

El  $\text{K}_2\text{O}$  se calcula multiplicando el peso del sulfuro de bismuto por 0.547.

Para contralor de este dato se evapora a seco en una cápsula de porcelana la solución sulfhidratada que contiene todo el potasio, se agrega algunas gotas de  $\text{HNO}_3$ , para formar sulfatos, se calcina ligeramente, y se toma este residuo con agua caliente; se precipita el calcio con  $\text{NH}_3$  y carbonato de amonio.

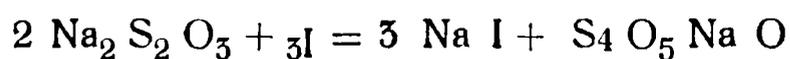
Después de corta ebullición se filtra, se evapora el líquido, se calcina progresivamente hasta el rojo vivo en un crisol de platino tarado y se pesa el  $\text{K}_2\text{SO}_4$  neutro. Este peso multiplicado por 0.5408 da el  $\text{K}_2\text{O}$  contenido en la muestra.

También se puede tomar la solución acuosa del hiposulfito doble, calentarla a  $100^\circ$ : se deposita entonces sulfuro de bismuto y azufre según la reacción:



Filtra y agrega a la solución  $\text{NH}_3$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  para separar el calcio, evapora a seco y calcina pesando por último  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Más tarde, el mismo Carnot propone una nueva modificación, que consiste en obtener una solución acuosa de la sal doble de potasio y bismuto y valorar por medio de una solución titulada de iodo el ácido hiposulfuroso en presencia, basándose en la siguiente reacción:



Sabemos que vertiendo poco a poco una solución de iodo en el hiposulfito de sodio, en presencia de engrudo de almidón, este no se colorea de azul hasta que la reacción haya terminado.

Si se opera sobre solución neutra y fría de hiposulfito de Bi y K se nota la formación de un precipitado color rojo de un oxyioduro de bismuto. Esta reacción interrumpiría la determinación volumétrica del ácido hiposulfuroso; pero puede evitarse este inconveniente acidulando el líquido con HCl.

Agregando iodo en estas condiciones se vé que la solución pasa al amarillo de oro; hacia el fin de la operación las gotas de iodo producen al caer un color oscuro que desaparece poco a poco por agitación; cuando la transformación del ácido hiposulfuroso ha terminado, una sola gota de iodo determina un color marrón oscuro persistente.

Los centímetros de iodo gastados multiplicados por el equivalente del  $K_2O$  dan inmediatamente el tenor en  $K_2O$  contenido en la solución ensayada.

La técnica aconsejada es la siguiente:

1 gr. de sal a ensayar o una cantidad que contenga al máximo 0.70 de  $K_2O$  se disuelve en 10cc de agua. Si hay mucho sulfato se agrega cloruro de calcio suficiente para 1 gr. de sulfatos; se deja formar el precipitado de  $Ca SO_4$ . En el mismo frasco se vierte 1 o 2cc. de  $BiCl_3$  según que el tenor supuesto en  $K_2O$  sea menor o mayor de 0.30 y luego un volumen igual de hiposulfito de calcio y por fin 100 ó 150cc de alcohol concentrado; se agita, se deja en reposo durante un cuarto de hora, se filtra y se lava cuidadosamente con alcohol; el precipitado se disuelve con agua fría por medio de una piseta.

A esta solución se agrega un poco de engrudo de almidón muy líquido y algunos cc. de HCl; sobre esta se vierte, por medio de una bureta graduada el iodo titulado hasta la

aparición de un color marrón verdoso. Multiplicando los centímetros de iodo gastados por el equivalente del  $K_2O$  se tiene el  $K_2O$  contenido en la muestra.

Esta evaluación se puede hacer en una o dos horas y su autor lo considera muy exacto.

Esta marcha sufrió algunas modificaciones:

Solo emplea 0.50 de muestra y la disuelve en 5 ó 6 cc. de agua; en caso de tener una solución muy abundante entonces concentra dulcemente hasta tener los 5cc. o sinó lleva a volumen conocido y de él toma los 5cc.

Si la solución es neutra, se le agrega 10cc de hiposulfito de calcio y 10cc de la solución alcohólica de cloruro de bismuto; si el líquido es ácido y contiene sulfato, entonces conviene agregarle un poco de carbonato de calcio puro para neutralizar en parte y hacer depositar el  $CaSO_4$ .

Por concentración se lleva a 5cc y se le añade la mezcla formada de 5cc de cloruro de bismuto y 5cc de hiposulfito de calcio (el cloruro de bismuto lo prepara tomando 20 gr. de subnitrate de bismuto disuelto en la menor cantidad de HCl; calienta, deja enfriar y agrega alcohol a 95° hasta completar 100cc. Por otra parte disuelve 20 gr. de hiposulfito de calcio en 100cc de agua y los reactivos quedan listos), mezcla los líquidos por agitación y agrega 100cc de alcohol a 95°, sacude el frasco vivamente, deja reposar media hora, filtra y lava con 25 ó 30cc de alcohol.

Dosando gravimétricamente el sulfuro de bismuto o el sulfato de potasio, no ha introducido ninguna modificación, pero empleando vía volumétrica ha conseguido datos de mucho valor, llegando a las siguientes conclusiones: (1)

1)—Cuando la solución acuosa de hiposulfito de bismuto y potasio es neutra y muy extendida (a 400cc) la adición

---

(1) Carnot.—Annales des Mines.—1898, T. XIV, pag. 131.

progresiva de iodo determina un enturbiamiento amarillo pardo debido a la formación de un oxyioduro de bismuto; este enturbiamiento aumenta poco a poco.

2)—Cuando la solución es neutra y muy concentrada (40 a 50cc) la adición progresiva de iodo la colorea en amarillo desde el principio y produce un enturbiamiento pardo oscuro y un depósito de  $\text{BiI}_3$ .

3)—Cuando la dilución es intermedia (200) se producen simultáneamente los dos precipitados: amarillo y pardo oscuro.

La acidulación de esta solución, dice el autor, evita este inconveniente y aconseja agregar a la solución extendida (200 a 300) algunas gotas de  $\text{HCl}$  diluido, operación que repite una o varias veces si el líquido se enturbia.

La solución debe ser muy extendida para que el ácido no produzca ninguna descomposición sobre el hiposulfito.

Aquí aparece otra pequeña modificación cuya importancia he podido verificar.

Dice Carnot: (1)

M. L. de Coninck me ha sugerido en 1897 la variante de no agregar más que una gota de  $\text{HCl}$  y una suficiente cantidad de  $\text{KI}$  que mantiene en solución al  $\text{BiI}_3$  formando con él una sal doble; el líquido primitivamente casi incoloro toma enseguida un tinte amarillo que no varía mucho por la adición del iodo; pero al terminar la reacción el color vira bruscamente al pardo verdoso (color que resulta del amarillo de la solución de la sal doble con el azul del ioduro de almidón).

Por una serie de ensayos he llegado a constatar que a pesar de una buena acidulación de la solución, se produce enturbiamiento del líquido al agregar el iodo, si previamente no se ha añadido una suficiente cantidad de  $\text{KI}$  y que una

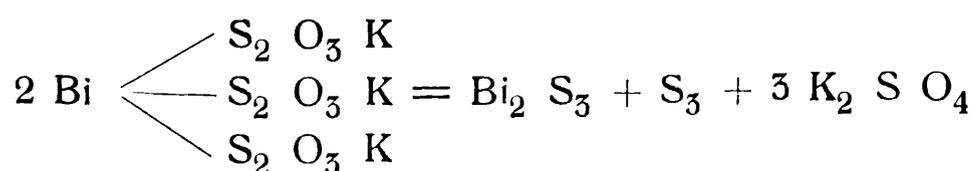
---

(1) Carnot.—Annales des Mines.—1898, T. XIV, pag. 131.

sola gota de HCl diluido (2: 1) no evita la formación del precipitado rojizo a pesar de haber agregado una suficiente cantidad de KI.

F. M. Repiton ha propuesto también otro método volumétrico (1).

El hiposulfito doble de bismuto y potasio en solución se descompone por ebullición prolongada:



Se basa en la evaluación volumétrica del azufre combinado al Bi.

Para esto toma el depósito de sulfuro de bismuto y azufre libre, lo recibe sobre un filtro, lo lava 2 veces con agua caliente, lo transporta luego a un pequeño matraz de cuello largo y lo desagrega por medio de una varilla de vidrio; cierra el matraz con un tapón de goma atravesado por dos agujeros: el uno llevando un pequeño embudo con robinete de largo tubo, para introducir HCl; el otro atravesado por un tubo para desprendimiento de gas; este tubo conduce H<sub>2</sub>S a un matraz graduado sobre el cuello, conteniendo un líquido amoniacal o mejor tartrato sódico de cobre, del cual se conoce el título.

Se calienta el matraz después de haber introducido HCl al 1/6 puro; el azufre libre no es atacado, mientras que el azufre combinado el Bi pasa al estado de H<sub>2</sub>S; la adición de Zn metálico favorece el desprendimiento de gas que da lugar a una precipitación correspondiente de SCu.

El calentamiento se mantiene durante 15 o 20 minutos, luego se lleva el volumen de la solución de Cu al trazo con agua destilada, se agita, filtra rápidamente una porción dada,

---

(1) A. Carnot-Traité d'Analyse des Substances minérales.—T. III pag. 27.

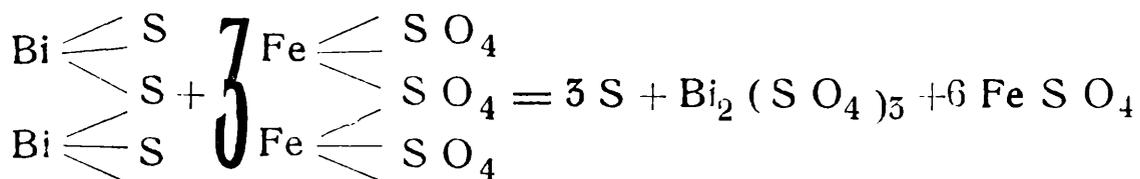
sobre la cual se determina la proporción de Cu que queda en la solución. Se calcula en función del Cu la cantidad de azufre y enseguida la de Bi y K de la muestra a ensayar.

Este medio de valoración está abandonado porque los resultados obtenidos han sido siempre bajos.

Carnot, propone entonces dosar el sulfuro de bismuto por el sulfato férrico y dice:

La solución acuosa del hiposulfito doble es precipitada en caliente por adición de sulfuro de sodio.

El sulfuro de bismuto después de lavado cuidadosamente se suspende en 50 ó 100 cc. de una solución de sulfato férrico al 20/0 y 10/0 de ácido sulfúrico, se lleva lentamente a vecindades de ebullición en un balón atravesado por una corriente de gas carbónico. El azufre se aísla según la reacción:



Cuando el tinte gris, signo de un resto de sulfuro de bismuto ha desaparecido, se añade agua y se titula con permanganato de potasio la sal ferrosa formada.

Los ensayos por este procedimiento dan también resultados bajos a causa de que es difícil disolver todo el sulfuro de bismuto por el sulfato férrico.

---

---

## CAPÍTULO IV

### Estudio crítico del método

Desde el momento que empecé a practicar el método, tomando como tipo una solución de KCl N/10 y ajustándome a las diversas técnicas que he detallado en el Capítulo III, me encontré con que los resultados obtenidos no estaban de acuerdo con los que indicaba su autor; y trabajé mucho obsesionada por la autoridad de éste y por la idea de que mi falta de práctica ocasionara los errores; pero he podido llegar a comprobar que la falla está en el método mismo.

Aplicándolo tal como lo indicaba Carnot en sus publicaciones, dá resultados muy elevados.

- 1)—A 5cc. de KCl N/10 agregar una mezcla formada por 5cc. de cloruro de bismuto y 5cc. de hiposulfito de calcio, agitar, añadir 200cc. de alcohol y dejar en reposo durante media hora.

El precipitado se formó instantaneamente presentando un hermoso color amarillo canario y un aspecto coposo. La temperatura ambiente era de 24°.

Disuelto en agua quedó en el filtro un resíduo rojizo. La titulación me dió 0.04330 de KCl en lugar de 0.03730.

- 2)—Operando con hiposulfito de sodio, pero en las mismas condiciones que el anterior ensayo, observé que al agregar el reactivo a la solución potásica se produjo una opalescencia persistente a pesar de una buena agitación

y que solo desapareció añadiendo unas gotas de HCl diluido.

Los resultados obtenidos, fueron más elevados aún que cuando operé con hiposulfito de calcio.

3)—Repetí el ensayo pero operando sobre solución debilmente ácida.

A una solución debilmente acidulada por HCl diluido se agrega:

5cc. de cloruro de bismuto.

5cc. de hiposulfito de calcio.

200cc. de alcohol y media hora de reposo.

Operé con 24° de temperatura ambiente.

El precipitado se formó instantáneamente color amarillo canario y aspecto coposo.

El resultado fué aún mayor pues dió 0.04389 de KCl en lugar de 0.03750.

4)—Aplicué entonces la técnica que Grandeau (1) aconseja y el resultado es bajo:

A 5cc. de KCl se agrega

10cc. de hiposulfito de calcio

10cc. de cloruro de bismuto

150cc. de alcohol

Se agita fuertemente y se deja reposar 1/4 de hora.

5)—Seguí la marcha 4); pero preparé el reactivo Carnot según las indicaciones de R. Fresenius. (2)

Sobre 5cc. de KCl agregué:

1cc. de hiposulfito de sodio al 20/0

2cc. de cloruro de bismuto

100cc. de alcohol concentrado, fuerte agitación y reposo de un cuarto de hora.

---

(1) Grandeau. — *Traité d'Analyse des Matières agricoles.* — T. 1, an. 1897, pag. 95.

(2) R. Fresenius. — *Traité d'Analyse Qualitative*, 11e, edit. Française an. 1905, pag. 126.

Se presentaron los siguientes fenómenos:

Al filtrar el precipitado, el líquido que pasó era opalescente.

Después de disuelto éste, quedó sobre el filtro un residuo sólido, blanco amarillento con reflejos metálicos que tratado por HCl diluído viró al rojo pardo.

Los resultados que obtuve fueron muy elevados.

Repito aquí lo que ya expuse en el Capítulo I respecto a los inconvenientes que encontré en la preparación del reactivo Carnot.

He llegado a la conclusión de que preparado dicho reactivo es menester acidularlo convenientemente para obtener resultados buenos y que un exceso de agua produce una opalescencia más o menos marcada a pesar de una buena acidez.

En vista de que las marchas existentes no me daban resultados pensé en una pequeña modificación que me la sugirió Huysse (1) con su método para investigar cualitativamente el potasio por este compuesto doble de bismuto y potasio y que consiste en preparar el reactivo y sobre él dejar caer gota a gota el líquido a ensayar.

## Variaciones en función de la acidez del reactivo

He indicado anteriormente que el reactivo Carnot debe ser acidulado antes de ponerlo en presencia del líquido a ensayar, con ácido clorhídrico dil. pero no en cualquier proporción según lo demuestra el cuadro siguiente que marca las variaciones obtenidas en los resultados por dosis progresivas de este ácido.

---

(1) Huysse.—Zeitschrift für Analytische Chemie.—T. 36, an. 1897. pag. 512.

He empleado HCl puro de densidad 1.19 diluido en la proporción de 2:1 exactamente.

Marcha:

A 2cc de  $\text{BiCl}_3$  se agrega 1cc. de hiposulfito de sodio al 20/0, enseguida las gotas de ácido en unos 10cc de alcohol, 100cc de alcohol puro y concentrado, 5cc de KCl N/10 vertidos gota a gota, viva agitación y un cuarto de hora de reposo.

La solución acuosa del hiposulfito de bismuto y potasio acidulada con 5 gotas del mismo ácido empleado para el reactivo.

KCl contenido en los 5cc: 0.03730.

	<u>KCl hallado</u>
React. con 8 gotas HCl 2:1.....	0.04349
	0.04301
» » 10 » »	0.04264
	0.04264
» » 20 » »	0.04199
	0.04199
» » 25 » »	0.04043
	0.04043
» » 30 » »	0.03894
	0.03812
	0.03968
	0.03812
	0.03812
	0.03968
	0.03968
	0.03968
	0.03894
	0.03812
» » 35 » »	0.03588
	0.03540
» » 40 » »	0.03468
	0.03496

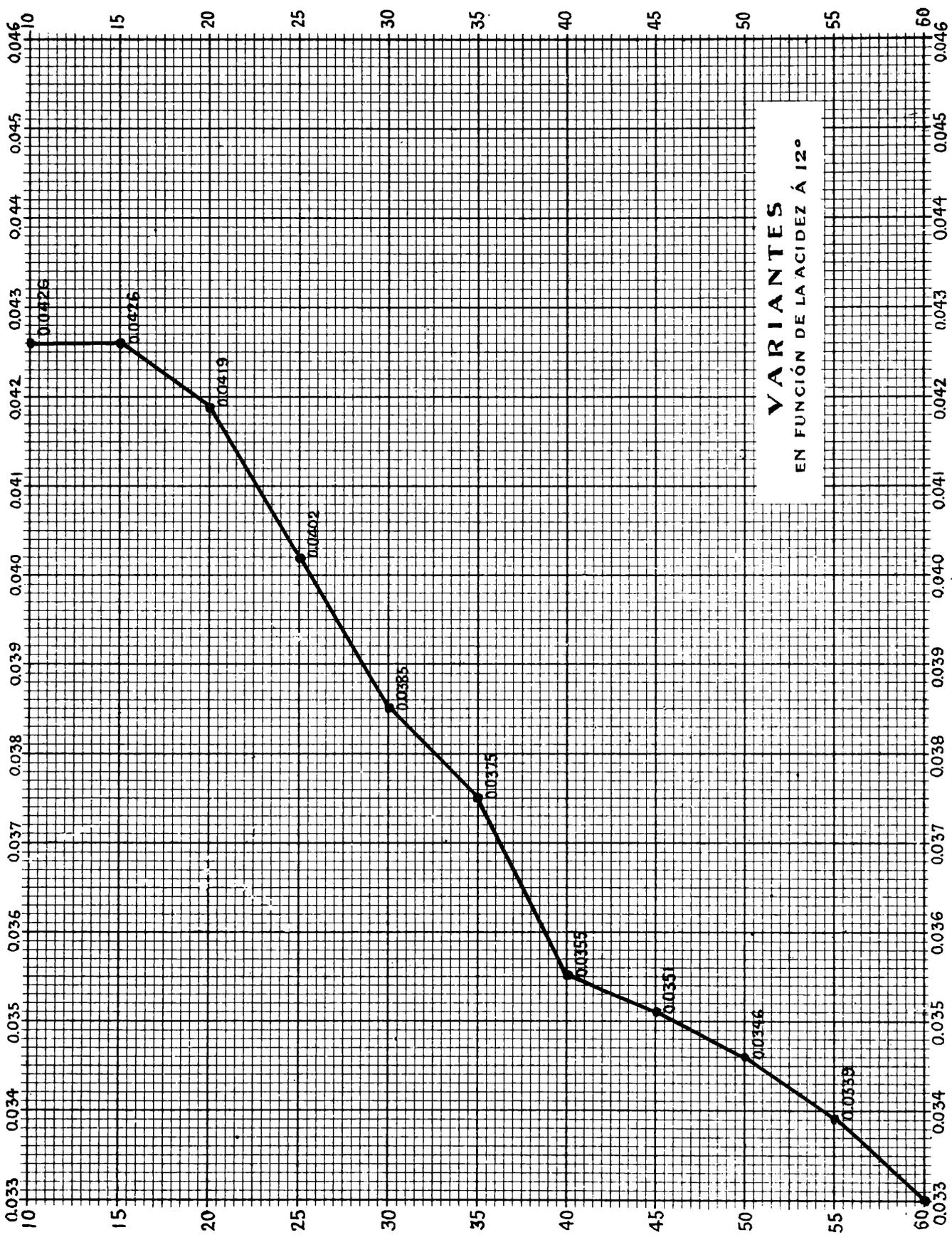
Reac. con 45 gotas HCl 2:1 .....	0.02904
	0.02904
» » 50 » »	0.03088
	0.03088
» » 55 » » (tardó en precipitar)....	0.01335
	0.01753
» » 60 » » (rastros).....	
	( » ).....
» » 65 » » »	
» » 70 » » »	
» » 80 » » (no precipitó).	
	(rastros después de 1 h).

Ensayé otra serie con el objeto de poder llegar a determinar la acidez óptima:

	<u>KCl hallado</u>
Reac. con 25 gotas HCl 2:1.....	0.03737
	0.03696
	0.03696
	0.03655
	0.03588
	0.03496
	0.03737
	0.03812
» » 28 » »	0.03737
	0.03461
» » 32 » »	0.03431
	0.03461

Estos datos nos dicen que ella influye en gran escala, no siendo suficiente para darnos resultados concordantes; existe entonces otra causa poderosa que tiene influencia sobre





**VARIANTES**  
EN FUNCIÓN DE LA ACIDEZ Á 12°



Reac. 45 g. HCl 2:1	0.03536
	0.03500
» 50 »	0.03461
	0.03351
» 55 »	0.03424
	0.03351
» 60 »	0.03304
	0.03304

Los resultados no pueden ser más satisfactorios acidulando el reactivo con 35 gotas y operando a la temperatura de 12°.

Hago constar sin embargo que no conociendo aún la temperatura óptima, he dejado bajar en algunos momentos a 11° y lo pongo de manifiesto, porque aunque el aumento de acidez determina una baja sensible, el gráfico no resulta una curva perfecta.

### Variaciones en función de la temperatura

Acidez del reac.: 35 g. HCl den. 1.19 dil. 2:1.

Tiempo de reposo 15 minutos.

Marcha igual a la anterior.

Acidez de la solución acuosa 5 g. HCl 2:1.

	<u>KCl hallado</u>
Temperatura entre 0°-1°	0.04080
	0.03961
	0.04046
	0.04073
» 5°	0.03924
	0.03924
	0.03887
	0.03924

Temperatura entre 10°		0.03812
		0.03812
		0.03812
»	12°	0.03774
		0.03774
		0.03737
		0.03774
		0.03737
»	13°	0.03700
		0.03700
»	14°	0.03737
		0.03737
		0.03774
		0.03700
»	15°	0.03663
		0.03700
		0.03700
		0.03700
»	20°	0.03588
		0.03626
		0.03551
		0.03588
»	30°	0.02991
		0.02967
		0.02842
		0.02768
»	40° (precipitó apenas)	0.01044
		0.02134
		0.01641
		0.02395
»	50°	0.001865
		0.002238
		0.002238
		0.005222

Esta serie de ensayos nos demuestra que la formación cuantitativa del compuesto disminuye en razón inversa de la temperatura.

Desde los 40° en adelante el precipitado tarda en aparecer, cristalizando por enfriamiento bajo la formas de largas agujas amarillo verdosas.

La falta de concordancia que se nota en los datos obtenidos a 30°, 40° y 50° la atribuyo a la imposibilidad de tener una temperatura constante durante el tiempo que dejo reposar el compuesto, que en este caso va depositando lentamente a medida que se enfría el agua del baño.

### Variaciones en función del tiempo

Acidez del reac: 35 g. HCl den. 1.19 dil. 2:1.

Temperatura 12°.

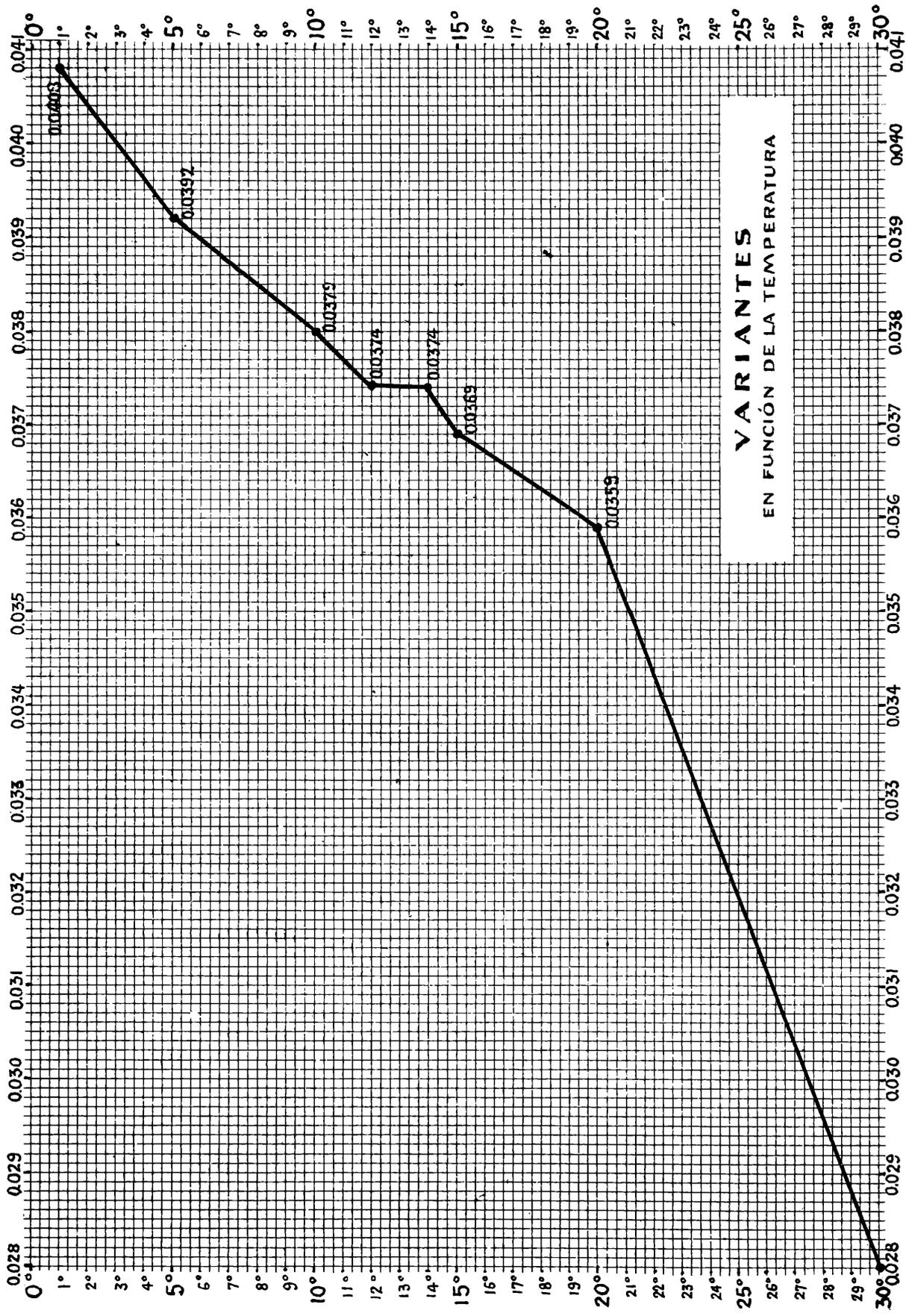
Marcha igual a la serie anterior.

Acidez de la solución acuosa 5 g. HCl 2:1.

Tiempo de reposo del precipitado:	<u>HCl hallado</u>
5'	0.03461
	0.03536
	0.03461
10'	0.03536
	0.03685
	0.03580
	0.03767
15'	0.03685
	0.03737
	0.03737
	0.03737
	0.03767
	0.03737
	0.03737

Tiempo de reposo del precipitado.	<u>HCl hallado</u>
15'	0.03685
	0.03767
	0.03737
	0.03737
	0.03737
20'	0.03767
	0.03767
	0.03737
	0.03804
25'	0.03804
	0.03685
	0.03849
	0.03849
30'	0.03737
	0.03685
	0.03849
	0.03767
35'	0.03737
	0.03685
	0.03737
	0.03804
40'	0.03767
	0.03767
	0.03855
	0.03767

Las variaciones que ofrece este cuadro no son muy grandes; pero se advierte enseguida que 15' de reposo es el tiempo que dá resultados más concordantes.





## Variaciones en función de la acidez de la solución acuosa del hiposulfito de bismuto y potasio

Acidez del reactivo 35 g. HCl 2:1.

Tiempo de reposo 15'.

Temperatura entre 12° - 14°.

Marcha igual a la anterior.

Con			<u>KCl hallado</u>
3 gotas de HCl 2:1		Precipita el BiI <sub>3</sub> rojo	
4	»	»	
		No precipitó pero dió un dato bajo.	
5	»		0.03700
			0.03737
			0.03737
			0.03737
10	»		0.03700
			0.03700
			0.03737
			0.03700
15	»		0.03887
			0.03841
			0.03841
			0.03887
20	»		0.03879
			0.03812
			0.03737
			0.03879
			0.03663
			0.03626
			0.03469
25	»		0.03469
			0.03626
			0.03663
			0.03663
			0.03469

La acidez con menos de 5 gotas es insuficiente para evitar la precipitación de ioduro de bismuto rojo y un exceso dá resultados no concordantes, lo que indica que mucho ácido produce descomposición del compuesto.

Hago notar también, que si la acidez hubiese sido insuficiente (lo que se pone de manifiesto por la aparición del precipitado de ioduro de bismuto), y agregamos HCl diluido para disolver el precipitado formado, los resultados que se obtienen son erróneos.

## Reactivos necesarios

*BiCl<sub>3</sub>*: A 10 grs. de subnitrato de bismuto se agregan 30cc. de HCl puro de densidad conocida (mis experiencias fueron todas llevadas a cabo con BiCl<sub>3</sub> preparado con HCl (den. 1.16); esta mezcla se deja en contacto, a la acción de un calor dulce hasta que desaparezcan los vapores rutilantes que se forman; después de completo enfriamiento se completa a 100cc. este volumen con alcohol a 95°, se deja reposar durante varias horas y se filtra.

No hay que olvidar que cada vez que se prepara nuevo reactivo es necesario comprobar previamente por medio de una solución tipo de KCl n/10 las gotas de HCl necesarias para obtener la acidez óptima del reactivo Carnot.

*Hiposulfito de sodio o de calcio*: Se puede emplear cualquiera de estas dos sales, disolviendo 20 gr. en 100cc. de agua destilada.

El hiposulfito de sodio se encuentra puro en el comercio; pero no sucede hoy día así con el hiposulfito de calcio, por lo que fué necesario obtenerlo en el laboratorio por el método siguiente:

La mezcla de 15 gr. de sulfito de calcio, 9 gr. de azufre y 58cc. de agua destilada se deja durante 24 horas en contacto

a una temperatura que oscile entre 30° y 40°. Al cabo de este tiempo se filtra y el líquido claro se evapora entre 50° y 60° dice su autor; pero lo he conseguido más fácilmente sin trazas de descomposición y en grandes transparentes cristales dejando evaporar la solución a la temperatura ambiente.

Estos cristales bien lavados con agua destilada y secados entre hojas de papel secante duran bastante tiempo en un frasco cerrado.

Nunca deben emplearse estos cristales cuando dejen de ser transparentes y ofrezcan un color blanco amarillento; este color nos indica su descomposición en azufre y sulfito de calcio.

*Acido clorhídrico:* Para acidular el reactivo Carnot he empleado HCl puro  $d = 1.19$  Merck,

*Alcohol:* Puro a 96°.

*Iodo resublimado:* Solución n/10.

*Ioduro de potasio puro:* de 1 a 3 gramos por ensayo.

*Engrudo de almidón:* Treadwell aconseja prepararlo de la siguiente manera:

Cinco gramos de almidón se deslíen en agua fría y se vierten lentamente en una cápsula de porcelana que contiene un litro de agua hirviendo.

Se continúa la ebullición durante 1 o 2 minutos hasta que se forma una solución casi clara.

Se abandona una noche y luego se filtra en frascos pequeños.

Se conserva largo tiempo sin descomponerse agregándole unas gotas de formol.

*Cloruro de potasio* n/10 para llevar paralelamente a todo ensayo uno testigo.

## Modo operatorio adoptado

En un Erlenmeyer se colocan 2cc. de cloruro de bismuto, 1cc. de hiposulfito de sodio o de calcio, el HCl 2:1 necesario (para mis experiencias empleé 35 gotas) diluido en 10cc. de alcohol, y 100cc. de alcohol a 96°.

Este reactivo debe ser preparado en un baño de agua a a la temperatura de 12° a 14°.

Sobre él se dejan caer gota a gota 5cc. de KCl n/10, se agita fuertemente, se reúnen con un poco de alcohol las porciones de precipitado que pudieran haber quedado sobre las paredes y se abandona en reposo durante 15 minutos.

Pasado este tiempo se filtra sobre papel poroso, pudiéndose acelerar la operación por succión.

El Erlenmeyer se lava tres veces con 5cc. de alcohol y el precipitado queda libre de toda impureza, empleando al final 10cc. de alcohol en dos o más veces.

Se lava bien el Erlenmeyer con agua caliente porque sobre sus paredes siempre quedan restos del precipitado amarillo pasando estas aguas a un vaso grande, que contendrá más tarde la solución total.

Terminado el lavaje alcohólico del compuesto potásico, se disuelve en agua caliente sobre el vaso que ya contiene la solución proveniente de las porciones que habían quedado en el Erlenmeyer.

A esta solución se agregan hasta 500cc. de agua destilada, 3 gotas de HCl 2:1, 1 o 2 gramos de KI, 2cc. de engrudo de almidón y se titula con I n/10.

## Aplicación del método a soluciones puras de KCl pero de diversas concentraciones

El objeto de esta serie es el de observar los fenómenos que se producen operando con gran cantidad de sal de potasio, las variantes que hay que introducir en las porciones de reactivo, acidez de los líquidos, etc.

He tomado una solución normal de cloruro de potasio y la siguiente proporción:

1cc. KCl llevado a 5cc. con agua destilada.

2 » » » »

3 » » » »

4 » » » »

5 » » » »

Para 1cc. de KCl/n, he llegado después de una serie de ensayos, a obtener la cantidad mínima de reactivo necesario:

5cc. de cloruro de bismuto

2.5 de hiposulfito de sodio

75 gotas de HCl 2:1

100cc. de alcohol a 96°

HCl a ensayar 0.0746

KCl hallado

0.0747

0.0747

Tomando como reactivo:

5cc. de cloruro de bismuto

5cc. de hiposulfito de sodio

75 gotas de HCl 2:1

100cc. de alcohol, se obtienen resultados muy bajos, pues en lugar de 0.0746 de KCl hallé 0.07099.

Por fin empleando como reactivo:

5cc. de cloruro de bismuto y 5cc. de hiposulfito de calcio los resultados fueron buenos; pero entonces hay que emplear

menor acidez que la necesaria en presencia del hiposulfito de sodio; con 55 gotas de HCl 2:1 es suficiente.

Los datos son ligeramente altos, pero aceptables.

En lugar de 0.0746 hallé: 0.07504

0.07489

*Ensayos con 2cc. de KCl/n:* A pesar de todas las variantes que he introducido, no llegué a conseguir un resultado bueno; estos fueron siempre bajos y no concordantes.

Además he constatado que es un gran inconveniente operar ya con esta cantidad (0.1492 de KCl), porque la filtración se hace muy lenta a pesar de aplicar succión, lo que determina en la mayoría de los casos una descomposición más o menos marcada del reactivo, la que se pone de manifiesto por el depósito rojizo que queda sobre el filtro después de disuelta la sal de potasio.

Después de muchos ensayos he llegado a las siguientes conclusiones:

Con 1cc. de KCl/n llevado a 5cc. se puede obtener buen resultado, aunque no hay que olvidar la precaución de variar la acidez del reactivo según se emplee hiposulfito de sodio o de calcio.

Cuando se emplea hiposulfito de sodio, el reactivo necesita mayor acidez que cuando se emplea hiposulfito de calcio.

Usando el hiposulfito de sodio, he obtenido mejor resultado tomando como reactivo:

5 BiCl<sub>3</sub>, 2.5 hiposulfito de sodio, 75 gotas HCl 2:1, y usando hiposulfito de calcio los resultados fueron buenos cuando empleé como reactivo:

5 BiCl<sub>3</sub>, 5 de hiposulfito de calcio, 55 gotas de HCl 2:1.

Y por fin que no se puede operar con líquidos concentrados porque hay una franca descomposición.

### Aplicación del método a una solución n/10 de $\text{KNO}_3$

He obtenido un resultado bueno empleando la técnica seguida para el  $\text{KCl}$  puro, salvo una pequeña variación, que consiste en agregar sobre el reactivo acidulado, gota a gota la solución de  $\text{KNO}_3$  y después de una viva agitación los 100cc. de alcohol a  $96^\circ$  y volver a sacudir enérgicamente.

$\text{KNO}_3$ empleado:	$\text{KNO}_3$ encontrado:
0.0306	0.04979
	0.04979
	0.04979
	0.0508

### Aplicación del método a una solución n/10 de $\text{K}_2\text{SO}_4$

Esta sal ofrece dificultades que no me ha sido posible salvar apesar de las afirmaciones de Carnot. He ensayado algunas operaciones indicadas por este autor y no me han dado resultado. Se ha operado siempre sobre 5cc. de sulfato de potasio n/10.

Empleando como reactivo:

1)—2cc. de  $\text{BiCl}_3$ , 2 de hiposulfito de calcio, 30 gotas  $\text{HCl}$  2:1 los resultados son bajos pues en lugar de hallar 0.04360 de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  obtengo 0.04072.

2)—A 5cc. de sal a ensayar agregué una pequeña cantidad de  $\text{CaCl}_2$  puro en solución; dejé un rato en reposo esta, lo añadí sobre el reactivo preparado como hemos ya indicado pero sin tener aún el alcohol, se agita fuertemente se añaden los 100cc. de alcohol, se vuelve a agitar y se deja reposar 10 minutos.

Al formarse el precipitado he observado que primero se formó uno blanco y después apareció el amarillo.

Los resultados fueron también muy bajos:

En lugar de 0.04360 se obtuvo solo 0.03818.

3)—Añadiendo directamente al reactivo acidulado pero sin el alcohol los 5cc. de sulfato de potasio gota a gota, agitando vivamente enseguida, añadiendo luego los 100cc. de alcohol, agitando y dejando en reposo 15 minutos se obtiene un resultado más aproximado aunque con el error de 3.6/0.

Sulfato de potasio  
empleado: 0.04360.

Sulfato de potasio  
hallado: 0.04203  
0.04203  
0.04203  
0.04229

### Aplicación del método a una mezcla de KCl y CaCl<sub>2</sub>

La presencia de sales de calcio ofrece inconvenientes cuando se hallan en exceso con relación a las de potasio.

Cuando la cantidad es pequeña la precipitación se produce con normalidad, es decir que el precipitado aparece instantáneamente, coposo y amarillo canario y los resultados, que se obtienen son buenos.

KCl a ensayar:  
0.03730

KCl hallado:  
0.03708  
0.03745  
0.03745

En cambio cuando las sales de calcio se hallan en exceso la precipitación es lenta y el compuesto ofrece entonces aspecto cristalino y color amarillo verdoso, característico de hiposulfito de bismuto y potasio cristalizado.

Los resultados que se obtienen en este caso están en relación inversa de la cantidad de sal de calcio en presencia, pues a medida que esta aumenta disminuyen aquellos.

Mezcla en la que predomina la sal de calcio.

KCl a ensayar:	KCl encontrado:
0.03730	0.03550
	0.03550
	0.03364 (más CaCl <sub>2</sub> ).

Como puede notarse, la investigación cualitativa de una sal de potasio es posible aún en presencia de un exceso de sal de calcio, no así la determinación cuantitativa, por lo que conviene separar estas sales previamente como ya lo ha indicado Grandeau en su tratado. (1)

### Aplicación del método a una solución de KCl y MgCl<sub>2</sub>

Los datos que se obtienen operando con esta mezcla demuestran que las sales de magnesio no presentan inconvenientes en la aplicación del método, aunque se nota que cuando éstas se hallan en gran exceso los resultados tienden a elevarse.

Mezcla en la cual predomina el KCl:

KCl a ensayar:	KCl hallado:
0.03730	0.03708
	0.03708
	0.03745

Mezcla en la cual predomina MgCl<sub>2</sub>:

KCl a ensayar:	KCl hallado:
0.03730	0.03745
	0.03745
	0.03819

---

(1) E. Grandeau.—Traité d'Analyse des Matières agricoles.—T. I, an. 1897, pag. 95.

Mezcla en la cual el  $MgCl_2$  está en gran exceso:

KCl a ensayar:	KCl hallado:
0.03730	0.03782
	0.03745
	0.03819

### Aplicación del método a mezcla de KCl y NaCl

El problema más importante que se nos presenta a resolver, es la posible separación del sodio y potasio aplicando el método indicado.

Expongo detalladamente la serie de ensayos efectuados para llegar a ello, sin haberlo podido conseguir sinó en parte.

*Mezcla en la cual predomina el KCl:* Empleando como reactivo:  $2BiCl_3$ , 1 hiposulfito de sodio y 36 gotas de HCl 2:1 a la temperatura de 12 a 14°, el precipitado tarda en aparecer, siendo muy escaso y cristalino.

Los resultados son bajos como consta en los cuadros de resultados que doy al final.

Preparado el reactivo con hiposulfito de calcio, en las mismas condiciones que anteriormente usé la sal de sodio los datos que se obtienen son también bajos.

*Mezcla en la cual predomina el NaCl:* En las mismas condiciones ya señaladas se llega también a resultados bajos y no concordantes.

Vistas estas anomalías, introduje variaciones sobre el sistema con el objeto de observar su acción sobre él.

Comencé variando la temperatura.

En primer término operé con una mezcla en la cual la sal potásica predominaba sobre la de sodio y desde 5° de temperatura hasta llegar a los 11°. Los resultados todos fueron muy elevados.

Luego en las mismas condiciones pero empleando hiposulfito de calcio, se obtuvieron datos bajos.

La tercera serie se llevó a cabo operando con reactivo preparado con volúmenes iguales de sal de bismuto e hiposulfito, obteniendo resultados altos, tanto que se use hiposulfito de sodio como de calcio y aún llevando la temperatura a los 17° (ver cuadros).

*Mezcla a partes iguales de KCl y NaCl:* Operando con el reactivo preparado también con volúmenes iguales de cloruro de bismuto e hiposulfito de calcio a temperatura variable entre 15° y 17°, los resultados fueron muy elevados.

Esto y la falta de concordancia de los mismos me sugirieron la idea de aumentar la acidez del reactivo. Empleé entonces 35 gotas de ácido en lugar de 30 como hasta ahora.

Operé primeramente sobre una:

*Mezcla a partes iguales de KCl y NaCl:* Usando como reactivo: 2BiCl<sub>3</sub>, 2 hiposulfito de calcio y 35 gotas de HCl 2:1 y operando entre 15° y 17° he llegado a conseguir datos, aceptables por su vecindad al dato teórico aunque se puede notar que entre la serie siempre hay algún ensayo en discordancia (ver el cuadro correspondiente).

*Mezcla en la que predomina el KCl:* En las mismas condiciones que la serie anterior los datos son también buenos, pero se presenta el mismo fenómeno anotado: siempre falla algún ensayo.

*Mezcla en la que predomina el NaCl:* Predominando la sal sódica sobre la de potasio, no me ha sido dado obtener buenos resultados. Estos fueron siempre muy elevados.

La observación de que en la mayoría de los casos los errores son por exceso (sin que el precipitado haya presentado descomposición alguna, aparentemente), me llevó a tentar otras variaciones que también fracasaron.

Operando con la misma acidez, pero a 20°, los datos

presentan una gran discrepancia y si se aumenta la acidez ellos bajan bruscamente. (Consultar los cuadros de resultados).

El problema, como ya lo hice notar antes, no queda resuelto sinó en parte, puesto que el método resulta solo aplicable a mezclas donde predomina el potasio y en las que las dos sales se hallan en la misma proporción, aunque en este último caso aparezcan errores más frecuentes que en el anterior.

Como es un caso de sumo interés he resuelto hacerlo objeto de un estudio especial.

\*  
\* \*

Un vistazo general que se dirija a los ensayos que constituyen este trabajo nos dirá inmediatamente, que hasta ahora el método no ofrece ventaja de ninguna naturaleza en mezclas, puesto que para operar con él es necesario eliminar todas las sales que acompañaa a las sales de potasio, siendo uno de los mayores escollos su separación de las sales de sodio sobre cuya influencia hemos ya hablado detenidamente.

Además Carnot nos dice desde sus primeros ensayos (1), que «la alúmina presenta inconvenientes, cuando hay también sulfatos, lo mismo la presencia de sulfato de aluminio, porque al agregar alcohol se produce la precipitación de sulfatos dobles que retienen a los álcalis».

«Habiendo ácido fosfórico conviene agregar previamente (guanos, estiércol) una cierta cantidad de  $\text{CaCl}_2$  puro para arrastrar totalmente a este ácido».

---

(1) Carnot. — C. R. de l'Academie des S. de Paris — T. LXXXV an. 1897, pag. 501.

CAPÍTULO V



Cuadros de resultados analíticos





CUADRO I

Variaciones en función de la acidez del reactivo

Reactivo	Acidez	Temperatura	KCl n/10	Resultado
2BiCl <sub>3</sub> , 1 hiposulfito de Na.	8 g.	ambiente	0.03730	0.04349 0.04301
»	10 »	»	»	0.04264 0.04264
»	20 »	»	»	0.04199 0.04199
»	25 »	»	»	0.04043 0.04043 0.03737 0.03696 0.03696 0.03655 0.03588 0.03496 0.03737 0.03812
»	28 »	»	»	0.03737 0.03461
»	30 »	»	»	0.03894 0.03812 0.03968 0.03812 0.03812 0.03968 0.03968 0.03968 0.03894 0.03812
»	32 »	»	»	0.03431 0.03461
»	35 »	»	»	0.03588 0.03540
»	40 »	»	»	0.03468 0.03496
»	45 »	»	»	0.02904 0.02904
»	50 »	»	»	0.03088 0.03088
»	55 »	»	»	0.01335 0.01753
»	60 »	»	»	rastros »
»	65 »	»	»	» »
»	78 »	»	»	»
»	80 »	»	»	no precip.

CUADRO II

Variaciones en función de la acidez del reactivo  
a 12° de temperatura

Reactivo	Acidez	Temperatura	KCl n/10	Resultado
2BiCl <sub>3</sub> , 1 hiposul.	10 g.	12	0.03730	0.04249 0.04267
»	15 »	»	»	0.04267 0.04244
»	20 »	»	»	0.04155 0.04229
»	25 »	»	»	0.04080 0.03961
»	30 »	»	»	0.03849 0.03849
»	35 »	»	»	0.03757 0.03693 0.03849 0.03804 0.03767 0.03693 0.03715 0.03767 0.03767 0.03767 0.03737
»	40 »	»	»	0.03580 0.03536 0.03536
»	45 »	»	»	0.03536 0.03500
»	50 »	»	»	0.03461 0.03351
»	55 »	»	»	0.03424 0.03351
»	60 »	»	»	0.03304 0.03304

CUADRO III

Variaciones en función de la temperatura

Reactivo	Acidez	Temperatura	KI n/10	Resultado
3BiCl <sub>3</sub> , 1 hiposulf.	35 g.	0°-1°	0.03730	0.04080 0.03961 0.04046 0.04073
»	»	5°	»	0.03924 0.03924 0.03887 0.03924
»	»	10°	»	0.03812 0.03812 0.03812 0.03774
»	»	12°	»	0.03774 0.03737 0.03774 0.03737
»	»	13°	»	0.03700 0.03700
»	»	14°	»	0.03737 0.03737 0.03774 0.03700
»	»	15°	»	0.03663 0.03700 0.03700 0.03700
»	»	20°	»	0.03588 0.03626 0.03551 0.03588
»	»	30°	»	0.02991 0.02967 0.02842 0.02768
»	»	40°	»	0.01044 0.02134 0.01641 0.02395
»	»	50°	»	0.001865 0.002238 0.002238 0.005222

CUADRO IV

Variaciones en función del tiempo

Reactivo	Acidez	Temperat.	Reposo	KCl n/10	Resultado
2BiCl <sub>3</sub> , 1 hiposulf.	35 g.	12°	5'	0.03730	0.03461 0.30536 0.03461 0.03536
»	»	»	10'	»	0.03685 0.03580 0.03767 0.03685
»	»	»	15'	»	0.03737 0.03767 0.03767 0.03767 0.03737 0.03737 0.03685 0.03767 0.03737 0.03737
»	»	»	20'	»	0.03737 0.03767 0.03767 0.03737 0.03804
»	»	»	24'	»	0.03804 0.03685 0.03849 0.03849
»	»	»	30'	»	0.03737 0.03685 0.03849 0.03767
»	»	»	35'	»	0.03767 0.03635 0.03737 0.03804
»	»	»	40'	»	0.03767 0.03767 0.03655 0.03767

CUADRO V

Variaciones en función de la acidez de la solución acuosa del hiposulfito doble

Reactivo	Acidez	Temp.	Reposo	Acidez de la soluc.	KCln/10	Resultado
2BiCl <sub>3</sub> , 1 hip.	35 g.	12 <sup>o</sup>	15'	3 g.	0.03730	pta. BiI <sub>3</sub>
»	»	»	»	4	»	dato bajo
»	»	»	»	5	»	0.03737
						0.03737
						0.03737
						0.03700
»	»	»	»	10	»	0.03700
						0.03700
						0.03737
						0.03700
»	»	»	»	15	»	0.03887
						0.03841
						0.03841
						0.03887
»	»	»	»	20	»	0.03879
						0.03812
						0.03737
						0.03879
						0.03663
						0.03626
						0.03469
						0.03469
»	»	»	»	25	»	0.23626
						0.03663
						0.03663
						0.03469

CUADRO VI

Resultados obtenidos con una solución de KCl n/1

Reactivo	Acidez	Temperat.	KCl n/1	Resultado
5BiCl <sub>3</sub> , 2.5 hiposulf. de Na.	75 g.	12° - 14°	0.0746	0.0747 0.0747
5BiCl <sub>3</sub> , 3 hiposulf. de Na.	»	»	»	0.07099
5BiCl <sub>3</sub> , 5 hiposulf. de Ca.	55	»	»	0.07504 0.07489
			0.1492	No se obtiene resultado.

CUADRO VII

Aplicación del método a una solución n/10 de KNO<sub>3</sub>

Reactivo	Acidez	Temperat.	KNO <sub>3</sub> n/10	Resultado
2BiCl <sub>3</sub> , 2 hiposulf. de Ca.	35 g.	12° - 14°	0.0506	0.04979 0.04979 0.04979 0.05080

CUADRO VIII

Aplicación del método a una solución n/10 de sulfato de potasio

Reactivo	Acidez	Temperat.	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> n/10	Resultado
2BiCl <sub>3</sub> , 2 hiposulf. de Ca.	35 g.	12° - 14°	0.04360	0.04203 0.04203 0.04203 0.04229

CUADRO IX

Aplicación del método a una mezcla de KCl y CaCl<sub>2</sub>

Reactivo	Acidez	Temperat.		Resultado
2BiCl <sub>3</sub> , 2 hi- posul. de Ca.	30 g.	12°- 14	KCl = 0.03730 CaCl <sub>2</sub> = menos	0.03708 0.03745 0.03745
»	»	»	KCl = 0.03730 CaCl <sub>2</sub> = en exceso	0.03550 0.03550 0.03364 (mucho CaCl <sub>2</sub> )

CUADRO X

Aplicación del método a una mezcla de KCl y MgCl<sub>2</sub>

Reactivo	Acidez	Temperat.		Resultado
2BiCl <sub>3</sub> , 2 hi- posul. de Ca.	30 g.	12°-14°	KCl = 0.03730 MgCl <sub>2</sub> = menos	0.03708 0.03708 0.03645
»	»	»	KCl = 0.03730 MgCl <sub>2</sub> = más	0.03745 0.03745 0.03819
»	»	»	KCl = 0.03730 MgCl <sub>2</sub> = en gran exceso	0.03782 0.03745 0.03819

CUADRO XI

Aplicacion del método a una mezcla de KCl y NaCl

Reactivo	Acidez	Temperat.		Resultado
2BiCl <sub>3</sub> , 1 hi- posul. de Na.	30 g.	5°	KCl = 0.01865	0.02238
»	»	7°-9°	NaCl = menos	0.02200
»	»	10°-11°		0.02200
»	»	12°-14°	KCl = 0.03730	
»	»	»	NaCl = menos	0.03588
»	»	»	KCl = 0.03730	
»	»	»	NaCl = más	0.03503
				0.03364
2BiCl <sub>3</sub> , 2 hi- posul. de Na.	»	11°-22°	KCl = 0.01865	
			NaCl = menos	0.02917
		12°-14°		0.02170
		15°-17°		0.02170
2BiCl <sub>3</sub> , 1 hi- posul. de Ca.	»	10°-11°	»	0.01763
		11°-12°	»	0.01763
		12°-14°	»	0.01529
			KCl = 0.03730	
			NaCl = menos	0.03215
				0.03364
2BiCl <sub>3</sub> , 2 hi- posul. de Ca.	»	11°-12°	KCl = 0.01865	
			NaCl = menos	0.02170
				0.01972
		12°-14	»	0.01972
		15°-17	»	0.01835
				0.02170
				0.02170
2BiCl <sub>3</sub> , 2 pi- posul. de Ca.	»	15°-17°	»	0.02238
				0.02011
				0.01972
»	»	»	KCl = 0.01865	
			NaCl = 0.01865	0.02170
»	»	»	KCl = 0.03730	
			NaCl = más	0.05915
				0.05009

Reactivo	Acidez	Temperat.		Resultado
2BiCl <sub>3</sub> , 2 hi- posul. de Ca.	35 g.	15-17°	KCl = 0.01865 NaCl = 0.01865	0.01835 0.01798 0.01686 0.01909 0.01872 0.01872 0.01798 0.01872
»	»	»	KCl = 0.01865 NaCl = menos	0.01835 0.01686 0.01909 0.01798 0.01872 0.01872
»	»	»	KCl = 0.01865 NaCl = más	0.01798 0.01872 0.01947 0.01492 0.01947 0.01909 0.01947 0.01947 0.01872
»	»	20°	»	0.01798 0.01723 0.01984 0.01835
»	40	»	»	0.01678 0.01656



---

---

## CONCLUSIONES

---

- 1) — El método en las condiciones indicadas por su autor da resultados erróneos.
- 2) — La técnica adoptada en el curso de este trabajo rinde muy buenos resultados, cuando se aplica a soluciones puras de KCl n/10.
- 3) — Los resultados están en relación inversa con la temperatura y la acidez del reactivo y dependen casi exclusivamente de estas dos variables.
- 4) — No es aplicable a soluciones concentradas, porque se produce una franca descomposición en el sistema.
- 5) — Se puede emplearlo, con buenos resultados, sobre una solución pura de  $\text{KNO}_3$  n/10.
- 6) — No es aplicable a una solución de sulfato de potasio porque siempre se obtienen resultados bajos.
- 7) — En una mezcla de KCl y  $\text{CaCl}_2$ , el método dá buenos resultados si la sal de potasio predomina sobre la de calcio.
- 8) — Los resultados son bajos, cuando la sal de calcio predomina en cambio sobre la de potasio.
- 9) — En una mezcla KCl y  $\text{MgCl}_2$  el método rinde buenos resultados, siempre que no haya un *gran exceso* de sal

de magnesio; ellos son entonces ligeramente elevados.

10) — Aplicado a una mezcla de ClK y NaCl los resultados son aceptables cuando:

1° la sal de potasio predomina sobre la de sodio y

2° cuando las dos sales se hallan en la misma proporción.

11) — No es aplicable, por fin, a soluciones en las cuales la sal de sodio predomina sobre la de potasio.



---

---

La Plata, Abril 8 de 1918.

Presentada en la fecha, pase a estudio de la comisión examinadora, de acuerdo con los artículos 137 y 138 del reglamento, aprobado por el Consejo Superior, el 12 de Julio de 1917.

SAMUEL A. LAFONE QUEVEDO,  
Director.

CARLOS E. HEREDIA,  
Secretario.

La Plata, Mayo de 1918.

La comisión que suscribe, ha estudiado la tesis de la ex-alumna señorita Carolina E. Spegazzini, y considera que puede aceptarse.

E. HERRERO DUCLOUX — ALEJANDRO COGLIATI—  
PEDRO T. VIGNAU — ATILIO A. BADO — ABEL  
SÁNCHEZ DÍAZ—AUGUSTO SCALA—LEOPOLDO  
HERRERO DUCLOUX.



---

---

## PROPOSICIONES ACCESORIAS

---

Métodos de determinación del azufre libre en el caucho vulcanizado.

P. T. VIGNAU.

Influencia del ion K en los organismos animales y vegetales.

G. F. SCHAEFER.

La volumetría físico-química.

E. HERRERO DUCLOUX.



---

---

## ÍNDICE

---

	<u>Pág.</u>
A Académicos y Profesores.....	17
Introducción.....	19
Índice bibliográfico..	21
I.—El hiposulfito bismútico potásico, su naturaleza y propiedades físicas y químicas.....	23
II.—El método de Carnot en la investigación cuali- tativa del óxido potásico.....	29
III.—Evolución del método de Carnot como procedi- miento de evaluación del óxido potásico.....	31
IV.—Estudio crítico del método.....	39
V.—Resultados analíticos.....	61
VI.—Conclusiones.....	73



