

# Apuntes de Química Analítica General

Por el Profesor Farmacéutico Domingo Giribaldo

La reproducción del presente trabajo, de indiscutible importancia para los estudiantes de Química Analítica General, tiende a subsanar los inconvenientes a que dá lugar la obtención de la Revista que lo contiene. — (N. de la D.).

## Filtración parcial

La filtración parcial tiene por objeto evitar, en una dosificación, la loción de un precipitado.

Consiste, esencialmente, en someter la toma de ensayo, sólida o líquida, a tratamientos que tienen siempre como consecuencia la obtención de una solución con una sustancia insoluble en un seno, completar luego, en un matraz aforado, hasta un volumen dado, agitar para hacer homogénea la mezcla, filtrar enseguida sobre un filtro seco y dosificar, por último, el constituyente objeto del análisis, en una parte alícuota del filtrado. Multiplicando el resultado obtenido en esta dosificación por la relación entre el volumen total a que se llevó la solución y el de la parte de filtrado que se tomó, se obtiene la cantidad de constituyente contenida en toda la toma de ensayo.

Tal es el modo de operar corrientemente usado y que podríamos llamar *directo*; pero también se emplea a menudo en análisis un procedimiento algo diferente y que podría llamarse *por resta*. Consiste éste en agregar sobre la toma de ensayo disuelta ya y puesta en condiciones convenientes, un exceso conocido de reactivo precipitante, llevar la mezcla a un volumen dado y dosificar el exceso de reactivo en una parte alícuota del filtrado.

Operando en la forma indicada se cometen varios errores, originados por causas diversas. De éstos, los más dignos de tenerse en cuenta son el que proviene de los fenómenos de adsorción y arrastre y el originado por el volumen que ocupa el precipitado.

Todo precipitado arrastra consigo, por adhesión, de ahí el nombre de *adsorción* que se le ha dado a este fenómeno, una cantidad más o menos grande de sustancia disuelta. Como no se conocen bien aun las leyes que rigen este fenómeno, no hay modo de corregir por el cálculo el error que origina. Sin embargo, se le puede evitar prácticamente o

reducir al *mínimum* en muchos casos, determinando previamente un coeficiente especial de corrección. Este coeficiente, que varía con el procedimiento de dosificación empleado, se obtiene haciendo varias determinaciones sobre cantidades conocidas de sustancia pura; se debe tratar en estas operaciones, de ponerse en condiciones lo más semejantes posible a aquellas en que se hace la dosificación de la sustancia impura.

El papel de filtro tiene también un cierto poder adsorbente; pero como éste sólo se ejerce sobre las primeras porciones del líquido, es fácil evitar el error que se originaría por esta causa. Para ello basta con tener la precaución de tirar las primeras gotas que filtran, para no utilizar más que el filtrado que se recoge después.

La magnitud del error que se comete al no tener en cuenta el volumen que ocupa el precipitado, es proporcional a la relación entre el volumen real de éste y el volumen total a que se llevó la mezcla. Dicho error es por *exceso* cuando se opera por el método directo y por *defecto* si se opera por resta.

Si el volumen del precipitado es muy pequeño relativamente al del líquido total, el error puede llegar a ser, como se comprende fácilmente, despreciable. Casi siempre es posible, operando en las condiciones más favorables, es decir, con tomas de ensayo pequeñas y con volúmenes grandes de líquido, hacer de modo que el error resulte prácticamente despreciable. A más, el error que se cometa por este concepto es compensado generalmente, y a veces con exceso, siempre que se opere por el método directo, por el error, que es por defecto en la gran mayoría de los casos, a que da origen el fenómeno de adsorción.

Sin embargo, existen casos en que, no pudiendo operarse en las condiciones requeridas para que el error sea despreciable, el procedimiento simple que hemos descrito no lleva a resultados aceptables. Pero aun en tales casos es siempre posible, mediante la adopción de un método indirecto, utilizar la filtración parcial con resultados exactos. Para esto basta efectuar dos dosificaciones del constituyente en lugar de una, sobre dos tomas de ensayo de distinto peso, y plantear luego, con los datos así obtenidos como base, dos ecuaciones en función del peso  $x$  del constituyente que se busca y del volumen  $y$  del precipitado, correspondientes a la toma de ensayo de mayor peso.

Cuando dos tomas de ensayo de distinto peso,  $P$  y  $P/2$  por ejemplo, que dan origen a precipitados de volumen  $y$  e  $y/2$ , se deluyen hasta el  $V$ , igual para las dos, la cantidad de constituyente contenida en 1

cm.<sup>5</sup> del filtrado de la primera toma no guarda con respecto a la contenida en igual volumen del otro filtrado, la misma relación que los pesos de las tomas empleadas.

En efecto, sean:  $x$  la cantidad de constituyente contenido en la toma de ensayo  $P$ ;  $y$  el volumen del precipitado a que dá origen, y  $V$  el volumen a que se lleva la mezcla; el peso  $p$  de constituyente por centímetro cúbico del filtrado será:

$$p = \frac{x}{V-y} = \frac{2x}{2V-2y} \quad (1)$$

Si se hace una segunda solución, con la toma de ensayo  $P/2$ , se tendrá para la cantidad  $p'$  de constituyente por centímetro cúbico del filtrado:

$$p' = \frac{\frac{x}{2}}{V-\frac{y}{2}} = \frac{x}{2V-y} \quad (2)$$

y multiplicando por 2

$$2 p' = \frac{2x}{2V-y}$$

Ahora bien; comparando las concentraciones  $p$  y  $2 p'$ , dadas por las expresiones (1) y (2), se ve enseguida que la primera es mayor que la segunda, puesto que, siendo iguales los numeradores de las dos fracciones, se tiene

$$2V - 2y < 2V - y$$

La diferencia entre los valores de  $p$  y  $2 p'$  depende del de  $y$ , cuya magnitud se ignora por lo común.

Así, por ejemplo, si  $P = 10$ ,  $x = 5$ ,  $V = 500$  é  $y = 4$  cm.<sup>5</sup>, se tendrá:

$$p = \frac{2x}{2V-2y} = \frac{10}{992} = 0,01008$$

y

$$2 p' = \frac{2x}{2V-y} = \frac{10}{996} = 0,01004$$

Se ve, pues, que si se desconoce el valor de  $y$ , no es posible pasar del valor de  $p$  al de  $p'$ , y que, por lo tanto, estos dos datos reunen

las condiciones que se requieren para servir de base al planteamiento de dos ecuaciones con las incógnitas  $x$  e  $y$ .

En la práctica se toma siempre, en la primera operación, un peso  $P$  o un volumen  $v$  de sustancia, según sea ésta sólida o líquida, se lleva por dilución, una vez sometida a los tratamientos necesarios, al volumen  $V$ , se filtra, después de hacer bien homogénea la mezcla por agitación, y se determina la cantidad  $p$  de constituyente contenida en 1 cm.<sup>3</sup> del filtrado. En seguida se hace la segunda operación con una cantidad de sustancia mitad menor, es decir,  $P/2$  o  $v/2$ , llevando, como en el primer caso, al volumen  $V$ , y se dosifica la cantidad  $p'$  de constituyente contenido en 1 cm.<sup>3</sup> del filtrado.

La cantidad total del constituyente a dosificar contenida en la toma de ensayo,  $P$  o  $v$ , será, en el primer caso:

$$x = p (V - y) \quad (1)$$

y en el segundo:

$$x = 2 p' (V - \frac{y}{2})$$

o sea

$$x = 2 p' V - p' y \quad (2)$$

De la (1) se saca

$$y = \frac{p V - x}{p}$$

y sustituyendo este valor de  $y$  en la (2) resulta:

$$x = 2 p' V - p' \frac{p V - x}{p}$$

$$p x = 2 p p' V - p p' V + p' x$$

$$(p - p') x = p p' V$$

De donde:

$$x = V \times \frac{p p'}{p - p'} \quad (3)$$

Pero  $x$  es la cantidad de constituyente contenida en la toma de ensayo  $P$  o  $v$ , de modo que para obtener la cantidad  $X$  por ciento de sustancia, en peso o en volumen, habrá que aplicar una de las dos fórmulas siguientes:

$$X = \frac{100}{P} \times V \times \frac{p p'}{p - p'} \quad (4)$$

$$X = \frac{100}{v} \times V \times \frac{p \cdot p'}{p - p'} \quad (4 \text{ bis})$$

Si se opera siempre sobre tomas de ensayo de igual peso o volumen  $P$  o  $v$  y se lleva la mezcla al mismo volumen  $V$ , el factor

$$\frac{100 \cdot V}{P} \quad \text{o} \quad \frac{100 \cdot V}{v}$$

será constante, y la fórmula (4) se podrá escribir como sigue

$$X = K \times \frac{p \cdot p'}{p - p'}$$

*Ejemplo numérico.* Sean  $P = 10$  grs;  $L_2 = 5$  grs;  $V = 500$  cm.<sup>3</sup>  
 $p = 0,01008$  y  $p' = 0,00502$ .

El valor de  $x$  será, según la expresión (5).

$$x = 500 \times \frac{0,01008 \times 0,00502}{0,01008 - 0,00502} = 5 \text{ grs.}$$

y la cantidad  $X$  por ciento se tendrá aplicando la fórmula (4):

$$X = \frac{100}{10} \times 500 \times \frac{0,01008 \times 0,00502}{0,01008 - 0,00501} = 50 \%$$

En la fórmula anterior se pueden sustituir, si la dosificación se hace volumétricamente o polarimétricamente, los valores de  $p$  y  $p'$  por sus equivalentes en función del volumen  $n$  de solución valorada gastada en el ensayo, o de la desviación  $D$  observada al polarímetro. Las expresiones a que se llega de este modo facilitan, abreviándolos, los cálculos, y son las que se suelen dar, sin indicar generalmente como se ha llegado a ellas, en los tratados prácticos de análisis.

1.er CASO — *La dosificación se ha hecho volumétricamente.*

Sean, a más de las notaciones ya expresadas:

$u$  el volumen del filtrado  $V$  que se toma, en ambas operaciones, para dosificar el constituyente;

$F$  el valor de la solución valorada en función del constituyente que se dosifica;

$n$  y  $n'$  los volúmenes, en centímetros cúbicos, de la solución valorada gastados para el volumen  $u$  de los dos filtrados.

Se tendrá, en primer lugar, para los valores de  $p$  y  $p'$ :

$$p = \frac{F n}{u} \quad \text{y} \quad p' = \frac{F n'}{u}$$

Sustituyendo ahora estos valores de  $p$  y  $p'$  en la fórmula general (3) se tendrá:

$$x = V \frac{\frac{F}{u} n \times \frac{F}{u} n'}{\frac{F}{u} n - \frac{F}{u} n'}$$

$$x = \frac{F}{u} \times V \times \frac{n \times n'}{n - n'}$$

y, finalmente:

$$X = \frac{100}{P} \times \frac{F}{u} \times V \times \frac{n \times n'}{n - n'} \quad (5)$$

En práctica y para la dosificación de una sustancia dada, se puede operar siempre del mismo modo, vale decir, se puede hacer que los valores de  $V$ ,  $F$ ,  $P$  o  $v$  y  $u$  permanezcan constantes, con lo que también resultará constante todo el factor

$$\frac{100 \times F \times V}{P \times u}$$

y en tales casos, la fórmula (5) quedará reducida a la siguiente si llamamos  $K$  al factor constante:

$$X = K \times \frac{n \times n'}{n - n'}$$

#### *Ejemplo numérico.*

Sean:  $P = 10$  grs;  $V = 500$  cm.<sup>3</sup>;  $F = 0,01004$ ;  $u = 50$  cm.<sup>3</sup>;  $n = 50$  cm.<sup>3</sup> 2, y  $n' = 25$  cm.<sup>3</sup>

Aplicando la fórmula (5), se tendrá para la proporción por ciento del producto a dosificar;

$$X = \frac{100 \times 500 \times 0,01004}{50 \times 10} \times \frac{50,2 \times 25}{50,2 - 25}$$

$$X = 1,004 \times \frac{50,2 \times 25}{50,2 - 25} = 50 \%$$

2.º CASO - *El constituyente se dosifica polariméricamente*

Sean, a más de las notaciones anteriores;

- $D$  la desviación producida por el filtrado  $V$ , en tubo de 20 centímetros, correspondiente a la toma  $P$ ;
- $D'$  la desviación correspondiente al filtrado de la toma  $P/2$ , observado como el anterior, en tubo de 20 cm., y
- $\alpha$  el poder rotatorio específico de la sustancia que se dosifica.

Los valores de  $p$  y  $p'$  serán dados, respectivamente, por las expresiones siguientes:

$$p = \frac{1}{\alpha l} D \quad \text{y} \quad p' = \frac{1}{\alpha l} D'$$

Y si se opera siempre con un tubo de la misma longitud, como hemos supuesto en nuestro caso, el factor,

$$\frac{1}{\alpha l}$$

será constante, y se podrá escribir:

$$p = k D \quad \text{y} \quad p' = k D'$$

Sustituyendo estos valores de  $p$  y  $p'$  en la fórmula (3), se tendrá:

$$X = V \times \frac{k D \times k D'}{k D - k D'}$$

$$x = k + V \times \frac{D \times D'}{D - D'}$$

Lo que lleva, si se quiere expresar la cantidad por ciento del producto a dosificar, a la expresión siguiente:

$$X = \frac{100}{p} \times k \times V \times \frac{D \times D'}{D - D'} \quad (6)$$

Operando siempre con el mismo volumen  $V$  y sobre igual toma de ensayo  $P$  o  $v$ , el factor

$$\frac{100 \times K \times V}{P}$$

permanecerá constante, y se podrá escribir:

$$X = K \times \frac{D \times D'}{D - D'}$$

#### EJEMPLOS PRÁCTICOS.

##### A.—*Dosificación polarimétrica de la lactosa en la leche.* (1)

Se trata del procedimiento de G. Denigés para la dosificación polarimétrica de la lactosa anhidra en la leche. En este procedimiento, basado en la filtración parcial, se descarta la influencia del volumen del coágulo que se produce al defecar la leche, mediante dos polarizaciones hechas a diluciones distintas.

A 50 cm.<sup>5</sup> de leche agrega 50 cm.<sup>5</sup> de reactivo aceto-pírico de Esbach, compuesto como sigue:

Acido pírico. . . . .	10 grs.
Acido acético. . . . .	25 »
Agua . . . . .	C.S.P. 1000 cm. <sup>5</sup> ;

agita, filtra y determina la desviación polarimétrica en tubo de 20 cm. Sea *D* la desviación expresada en *grados sacarimétricos*. Luego toma otros 25 cm.<sup>5</sup> de leche, le adiciona 25 cm.<sup>5</sup> de reactivo aceto-pírico y 50 cm.<sup>5</sup> de agua, y determina la desviación polarimétrica del filtrado en tubo de 20 cm. Sea *D'* la desviación observada, también expresada en *grados sacarimétricos*.

La cantidad *X* de lactosa anhidra contenida en 100 cm.<sup>5</sup> de leche, será dada por la fórmula siguiente, según Denigés:

$$X = 0,592 \times \frac{D \times D'}{D - D'}$$

Veamos ahora cómo se llega al coeficiente *K* 0,592, empleado por Denigés.

Lactosa hidratada	: C <sup>12</sup> H <sup>22</sup> O <sup>11</sup> + H <sup>2</sup> O	— 360 g 2
Lactosa anhidra	: C <sup>12</sup> H <sup>22</sup> O <sup>11</sup>	342 g 2

(1) Denigés — Précis de Chimie Analytique, 4.<sup>a</sup> edición (1915), p. 1081.



Poder rotatorio específico de la lactosa hidratada  $\alpha_D = 52^{\circ},55$

Debemos empezar, en primer lugar, por calcular el coeficiente

$$k = \frac{1}{\alpha l}$$

teniendo en cuenta que en este caso, las desviaciones se expresan en grados sacarimétricos. Para ésto habrá, pues, que expresar el poder rotatorio ( $\alpha$ ) también en grados sacarimétricos. Se pasa de los grados polarimétricos a los sacarimétricos, multiplicando los primeros por el factor

$$\frac{100}{21,67} = 4,615,$$

puesto que 100 grados sacarimétricos equivalen a  $21^{\circ},67$  polarimétricos. Así que tendremos para el valor del factor  $k$ :

$$k = \frac{1}{52,55 \times 4,615 \times 2} = 0,002065$$

Una vez conocido el valor de  $k$ , podemos calcular fácilmente el de  $K$ , que figura en la fórmula de Denigés. Pero antes hay que advertir que el resultado de la dosificación se expresa en *lactosa anhidra*, siendo así que el valor de ( $\alpha$ )  $D$  se refiere a la lactosa hidratada. Para corregir esta diferencia, basta multiplicar por la relación

$$\frac{C_{12} H_{22} O_{11}}{C_{12} H_{22} O_{11}, H_2 O} = \frac{342,2}{360,2} = 0,95,$$

puesto que una molécula de lactosa hidratada corresponde a una de lactosa anhidra. El valor del factor  $K$  empleado por Denigés se obtendrá, pues, de acuerdo con la fórmula (6), como sigue:

$$K = \frac{100}{v} k \times V \times \frac{C_{12} H_{22} O_{11}}{C_{12} H_{22} O_{11}, H_2 O} = 0,2065 \times 2 \times 0,95 = 0,3919$$

Si se expresasen las desviaciones  $D$  y  $D'$  en *grados polarimétricos*, el valor del factor  $K$  sería el siguiente:

$$K = \frac{100}{v} \times \frac{1}{\alpha l} \times V \times \frac{C_{12} H_{22} O_{11}}{C_{12} H_{22} O_{11}, H_2 O}$$

$$K = 2 \times 0,009518 \times 100 \times 0,95 = 1,81$$

B— *Dosificación polarimétrica de la sacarosa en el chocolate.*

Para determinar polariméricamente la sacarosa en el chocolate, se disuelve cierta cantidad de éste en agua, se defeca con subacetato de plomo, se lleva la mezcla a un volumen determinado, se filtra y observa la desviación polarimétrica en el filtrado. Si se hace una sola observación, el resultado que se obtiene queda afectado del error originado por el volumen de la parte insoluble del chocolate y del precipitado producido por la sal de plomo. Cuando se sigue este procedimiento simple, el dato a que se llega se dá bajo el título de *azúcar aparente* por ciento.

Leys (1) dió un procedimiento en el que se corrige la influencia del volumen de la parte insoluble del chocolate, mediante dos observaciones polarimétricas, hechas sobre filtrados correspondientes a tomas de 10 y 5 gramos, respectivamente, de producto, tratado en la forma ya indicada. Llamando  $D$  y  $D'$  a las desviaciones, expresadas en *grados polarimétricos*, obtenidas en ambas observaciones, se saca la cantidad real de sacarosa por ciento, mediante la fórmula siguiente:

$$X = 7,52 \times \frac{D \times D'}{D - D'}$$

El coeficiente  $K = 7,52$ , empleado por Leys, debe deducirse, de acuerdo con la expresión (6), como sigue:

$$K = \frac{100}{P} \times \frac{1}{\alpha D \cdot l} \times V$$

Y como en dicho procedimiento se tiene:  $P = 10$  grs.,  $V = 100$  cm.<sup>3</sup>,  $\alpha D = 66^{\circ}49$  y  $l = 2$ , resultará para el coeficiente precitado:

$$K = \frac{100}{10} \times \frac{7}{66,49 \times 2} \times 100 = 7,52$$

Si se expresasen las desviaciones en grados sacarimétricos, el valor de  $K$  sería el siguiente:

$$K = \frac{7,52}{4,615} = 1,65$$

Las cifras que siguen, tomadas del trabajo de Leys, tienen interés para nosotros, porque hacen ver, al poner en evidencia la magnitud del

(1) Ann. Chimie Analytique, 8 (1905) 49.

error que se comete cuando se emplea, en casos como el presente, la filtración parcial en su forma simple, la utilidad de la aplicación del método general de la doble dosificación que hemos estudiado.

Bajo el título de azúcar « aparente » se indica el resultado de la determinación aplicando el procedimiento simple, y bajo el de « Azúcar verdadero », el obtenido con la aplicación del procedimiento de la doble dosificación de Leys.

Azúcar aparente	Azúcar verdadero	Azúcar aparente	Azúcar verdadero
61, 66 %	59, 97 %	60, 16 %	58, 07 %
49, 10 »	45, 18 »	62, 86 »	58, 49 »
59, 85 »	57, 47 »	58, 35 »	55, 97 »
59, 10 »	56, 17 »	61, 13 »	59, 22 »
64, 67 »	61, 71 »	54, 89 »	50, 50 »

Los cálculos a efectuar cuando se emplea el procedimiento de dosificación por resta, difieren un poco de los ya indicados.

La dosificación por resta consiste, como ya hemos dicho, en provocar la precipitación del constituyente a dosificar, mediante un exceso conocido de reactivo precipitante y en dosificar el exceso, una vez llevada la mezcla a un volumen dado y filtrada, sobre una parte alícuota del filtrado.

Generalmente se prescinde, cuando se opera por resta, de la corrección del error que origina el volumen ocupado por el precipitado, por ser éste casi siempre muy pequeño relativamente al del líquido total. No obstante, existen casos en que no es posible, si se desea obtener resultados exactos, desprestigiar dicho error, y entonces es menester recurrir al método de la doble dosificación.

La fórmula que se debe utilizar en tales casos, es algo más complicada que las anteriores, y se deduce como sigue.

Sean :

$P$  o  $v$  la toma de ensayo;

$x$  la cantidad de *reactivo precipitante* necesaria para precipitar todo el constituyente a dosificar, contenido en  $P$  o  $v$ .

$y$  el volumen del precipitado originado por  $P$  o  $v$ ;

$p$  el peso de *reactivo precipitante* en exceso, contenido en 1 cm.<sup>5</sup> del filtrado correspondiente a  $P$  o  $v$ ;

$p'$  el peso de *reactivo precipitante* en exceso, contenido en  $1 \text{ cm}^3$  del filtrado correspondiente a  $\frac{P}{2}$  o  $\frac{v}{2}$ ,

$V$  el volumen a que se lleva la mezcla en ambas operaciones;

$N$  el peso total de reactivo precipitante agregado en ambas operaciones.

La cantidad  $x$  de reactivo precipitante que se ha combinado con la sustancia a dosificar contenida en  $P$  o  $v$ , será igual a la total agregada  $N$  menos la que restó o quedó en exceso en la solución:

$$x = N - p (V - y) \quad (7)$$

En la segunda operación, hecha sobre toma de ensayo mitad menor,  $P/2$  o  $v/2$ , se tendrá

$$x = 2 [N - p' (V - \frac{y}{2})]$$

o sea

$$x = 2N - 2p'V + p'y \quad (8)$$

De la (7) se saca para el valor de  $y$ :

$$y = \frac{pV + x - N}{p}$$

y sustituyendo ese valor de  $y$  en la (8) se tendrá:

$$x = 2N - 2p'V + p' \frac{pV + x - N}{p}$$

de donde

$$(p' - p) x = V pp' + N p' - 2Np$$

y finalmente

$$x = V \times \frac{p p'}{p' - p} - N \times \frac{2p - p'}{p' - p} \quad (9)$$

Esta expresión es incómoda para el cálculo y no ofrece más ventaja que la de mostrar su semejanza con las deducidas anteriormente. La que sigue, derivada algebraicamente de ella, abrevia más los cálculos:

$$x = N - p \times \frac{N - V p'}{p' - p} \quad (9 \text{ bis})$$

*Ejemplo numérico:*

Supongamos la dosificación del calcio por resta, mediante la adición de un exceso conocido de ácido oxálico cristalizado.

Sean :  $V = 100 \text{ cm.}^3$ ;  $P = 2 \text{ grs.}$ ;  $N = 2 \text{ grs.}$ ;  $p = 0,007448$ , y  
 $p' = 0,01574$

Aplicando la fórmula (9) se tiene para el valor de  $x$ .

$$x = 100 \times \frac{0,007448 \times 0,01574}{0,01574 - 0,007448} - 2 \times \frac{2 \times 0,007448 - 0,01574}{0,01574 - 0,007448}$$

$$x = 1,26$$

Aplicando la fórmula (9 bis) se tiene también para el valor de  $x$ :

$$x = 2 - 0,007448 \times \frac{2 - 100 \times 0,01574}{0,01574 - 0,007448} = 2 - 0,74 = 1,26$$

La riqueza en Ca O por ciento de sustancia, será dada por la fórmula siguiente :

$$X = x \times \frac{\text{Ca O}}{\text{C}_2 \text{ O}_4 \text{ H}_2 \cdot 2 \text{ H}_2 \text{ O}} \times \frac{100}{P}$$

$$X = 1,26 \times \frac{56,1}{126} \times \frac{100}{2} = 28,05 \%$$

FARM. DOMINGO GIRIBALDO.

---