Contribución al estudio de la verificación de pesas

por L. P. ROMERO
Prof. Agr. de Análisis Químico General Cuantitativo

INTRODUCCION

Con este trabajo nos proponemos contribuir a aclarar el problema de la verificación de pesas, tratándolo, tanto teórica como prácticamente de un modo general. Presentamos ejemplos numéricos basados en datos que hemos obtenido experimentalmente.

Comentamos también, en forma aclaratoria, los cuadros de valores que presentan algunos autores que se han ocupado de este asunto.

Para precisar en qué consiste la verificación de pesas, comenzamos por definir los valores, adoptando como unidad el gramo masa. Por consiguiente, significan pesos relativos en el vacío.

VALOR NOMINAL

El valor nominal de las pesas viene dado por las cifras que se encuentran grabadas sobre las pesas. Esas cifras expresan el valor de la masa que debe corresponder a la pesa considerada. Son múltiplos o submúltiplos sencillos del gramo masa, según el tamaño de las pesas.

VALOR VERDADERO

Está representado por el valor de la masa que realmente tiene la pesa considerada.

Las pesas pueden ser exactas o inexactas. Se trata de pesas exactas si sus valores verdaderos coinciden con sus respectivos valores nominales. En caso contrario, las pesas son inexactas.

VALOR RELATIVO

Viene dado por la relación entre la masa de la pesa que se considera y la masa de otra pesa cualquiera que se toma como base de la comparación. Por consiguiente, a una misma pesa pueden corresponderle tantos valores relativos como pesas puedan tomarse como base de la comparación de masas.

DETERMINACIONES ANALITICAS CON PESAS INEXACTAS

Pueden realizarse determinaciones analíticas cuantitativas utilizando pesas inexactas, cuando aparezca la relación entre los valores de dos pesadas, realizadas con la misma serie de pesas, en la expresión que arroja el resultado analítico, como sucede al aplicar la clásica expresión $X\% = \frac{p}{P} 100\,f$, relativa al método gravimétrico de dosificación. Pasamos a considerar los dos casos que pueden presentarse. Tomemos una misma masa cualquiera M, como base de la comparación al establecer los valores relativos pr y Pr de dos conjuntos de pesas cuyos valores verdaderos son pv y Pv, respectivamente. Teniendo en cuenta la definición de valor relativo podemos poner

$$\text{para la primera pesada } pr = \frac{pv}{M} \qquad (1)$$

$$\text{para la segunda pesada } Pr = \frac{Pv}{M} \qquad (2)$$

dividiendo miembro a miembro estas expresiones, resulta:

$$\frac{pr}{Pr} = \frac{pv}{Pv} \qquad (3)$$

Las dos variantes que pueden presentarse son:

1°) Las pesas inexactas están bien relacionadas. Si cumplen esta condición, corresponde poner:

$$\frac{pv}{Pv} = \frac{pn}{Pn} \qquad (4)$$

es decir, que sus valores verdaderos pv y Pv guardan la relación que deben con sus respectivos valores nominales pn y Pn. En este caso las pesas pueden utilizarse como si fueran exactas, vale decir, se puede anotar el resultado de las pesadas tomando directamente los valores nominales, sin que los errores cometidos al anotarlas en esa forma, tengan influencia en el resultado del análisis, puesto que se anulan al efectuar el cálculo correspondiente.

2°) Las pesas inexactas no están bien relacionadas. En este caso bastará conocer los valores relativos de las pesas respecto de una misma masa, aunque no se conozcan sus valores verdaderos, puesto que cumpliéndose la condición establecida en (3), pueden tomarse los valores relativos para anotar el resultado de las pesadas.

Por consiguiente, la verificación de las pesas de las balanzas de análisis puede encararse de dos puntos de vista:

A. Determinación de los valores verdaderos de una serie de pesas, lo que permite verificar: 1°) su exactitud y 2°) si se encuentran bien relacionadas, es decir, si las distintas masas de la serie guardan las relaciones debidas, de acuerdo a sus respectivos valores nominales.

B. Determinación de los valores relativos de las pesas de una serie, lo que permite verificar si se encuentran bien relacionadas.

A. DETERMINACION DE LOS VALORES VERDADEROS.

1° **De una sola pesa.** — Comenzamos por estudiar la verificación de una sola pesa comparándola con otra del mismo valor nominal y de valor verdadero conocido. Con el fin de facilitar el estudio en general y, en particular, el de las expresiones que se deduzcan ,estableceremos los siguientes símbolos y condiciones:

Px gm., representa el valor verdadero desconocido de la pesa a verificar.

Pv gm., representa el valor verdadero conocido de la pesa tipo.

m. mgm., representa el valor conocido de las sobrecargas. Estas deben referirse siempre al lado que corresponde al platillo en que se encuentra la pesa tipo. Por consiguiente pueden obtenerse para m valores positivos o negativos.

La verificación se lleva a cabo empleando una buena balanza de precisión en buenas condiciones de funcionamiento. Las pesadas se practican por el procedimiento de sustitución o de trasposición a fin de salvar el error proveniente de la desigualdad de brazos de la balanza.

Por sustitución. — Se coloca la pesa a verificar en uno de los platillos de la balanza y se tara, recurriendo generalmente a una caja de pesas para mayor comodidad y rapidez de la operación. Llamemos **do** a la posición de equilibrio en esas condiciones. Se sustituye entonces la pesa a verificar por la pesa tipo, obteniéndose en estas condiciones otra posición de equilibrio, **d.** Supongamos que sea **m** la sobrecarga necesaria para alcanzar nuevamente la posición de equilibrio inicial **do.** El valor de **m** puede resultar positivo o negativo puesto que según hemos convenido debe referirse al lado que corresponde a la pesa tipo. Sabemos que debe ponerse como resultado de una pesada realizada por este procedimiento.

$$Px = Pv \pm m \qquad (5)$$

Si resultare d = do, es decir, si m = o, se tiene Px = Pv. Las pesas tienen la misma masa y por consiguiente el valor verdadero de la pesa a verificar es igual al de la tipo, siempre, claro está, que las pesas que se comparan tengan la misma densidad. Cuando sus densidades son distintas, al aplicar la expresión (5) será necesario practicar la corrección correspondiente para reducir la pesada al vacío.

Por trasposición según la técnica clásica de Gauss. — Consiste en pesar la pesa a verificar por el procedimiento de trasposición de Gauss.

Las sobrecargas necesarias al restablecimiento de la posición de equilibrio de la balanza vacía, que corresponden a la primera y segunda pesada las llamaremos m_1 y m_2 respectivamente. El resultado de las pesadas debe anotarse, como sabemos, así:

$$Pv \pm m_1$$
$$Pv \pm m_2$$

El resultado buscado, Px, viene dado, con aproximación suficiente, por la media aritmética correspondiente:

$$Px = \frac{Pv \pm m_1 + Pv \pm m_2}{2} = Pv + \frac{\pm m_1 \pm m_2}{2} \qquad (6)$$

Cabe hacer aquí la misma indicación que en el caso anterior respecto de la corrección de pesadas al vacío. Al aplicar la (6) resultará Px = Pv cuando se tenga $\frac{\pm m_1 \pm m_2}{2} = o$, lo que ocurrirá cuando m_1 y m_2 sean nulos o cuando se tenga $\pm m_1 = \mp m_2$, es decir, cuando las sobrecargas sean iguales y de signo contrario.

Por trasposición siguiendo la técnica de Weatherill [1]. — La técnica aconsejada por este autor difiere de la de Gauss en que no se determina la posición de equilibrio de la balanza vacía. Se coloca la pesa a verificar en uno de los platillos de la balanza y la pesa tipo en el otro. Se determina en esas condiciones la posición de equilibrio **do.** Se trasponen las pesas y se determina la nueva posición de equilibrio **d.** Sea **m** la sobrecarga necesaria para llevar la balanza a la posición de equilibrio inicial **do.** El resultado de esta pesada debe anotarse:

$$Px = Pv + \frac{m}{2} \qquad (7)$$

Corresponde la misma observación de los casos anteriores respecto de la corrección de pesadas al vacío. Si resultase d = do, es decir, si m = o, se tiene Px = Pv.

EXPRESION DE LAS SOBRECARGAS EN FUNCION DE LAS POSICIONES DE EQUILIBRIO.

Si como sucede generalmente, los valores verdaderos de las pesas que se comparan son muy vecinos, **m** resulta muy pequeño y es conveniente entonces determinar su valor por interpolación. Si los valores de la sensibilidad de la balanza, $S\ o\ \frac{1}{S} = n$ se determinan en el momento de la experiencia, agregando un miligramo de sobrecarga, obteniéndose así la posición de equilibrio $\mathbf{d_1}$, puede calcularse el valor de **m** en miligramos mediante la siguiente expresión:

$$m = \frac{d - do}{d - d_1} \qquad (8)$$

aplicable tanto si el cero de la escala de la balanza se supone colocado en su parte media, como en uno cualquiera de sus extremos.

Podría observarse que siendo $\mathbf{d - d_1}$ la sensibilidad de la balanza (desplazamiento de la posición de equilibrio para un miligramo de sobrecarga) su valor podría resultar negativo, lo que no puede admitirse ni como concepto de sensibilidad, ni desde el punto de vista del funcionamiento de la balanza. Pero hemos dispuesto las diferencias como se indica en la (8) para que en todos los casos se obtenga el valor de **m** con su signo, indicando así si debe sumarse o restarse. Por otra parte no puede ser difícil para un operador que posea los conocimientos y la práctica necesarios, calcular **m** en valor y signo cuando se conocen los valores de la sensibilidad o se determinan en el momento oportuno. Sustituyendo en las expresiones (5), (6) y (7) los valores de las sobrecargas por sus iguales según (8) se tiene:

$$Px = Pv + \frac{d - do}{d - d_1} \qquad (9)$$

$$Px = Pv + \frac{d - do}{2\ (d - d_1)} + \frac{d' - do}{2\ (d' - d'_1)} \qquad (10)$$

$$Px = Pv + \frac{d - do}{2\ (d - d_1)} \qquad (11)$$

Observaciones. — En la expresión (10) aparecen dos sumandos distintos, con distinto denominador, pues la sensibilidad de una balanza para el lado izquierdo puede arrojar en la práctica un valor distinto del que corresponde al lado derecho (teóricamente son siempre distintos los valores de la sensibilidad derecha e izquierda para balanzas de brazos desiguales).

Como hemos dicho, la (8) arroja el resultado de **m** en valor y signo; por consiguiente en las expresiones (9), (10) y (11) puede prescindirse de la indicación ±.

Es necesario que las sobrecargas que aparecen en estas expresiones puedan determinarse con suficiente exactitud cuando nos valemos del caballero o cuando recurrimos a la interpolación, lo que puede admitirse si se trabaja, como dijimos, con una buena balanza de precisión que se encuentra en buenas condiciones de funcionamiento, [10].

EJEMPLO DE VERIFICACION DE PESAS DE UN GRAMO

DETERMINACION DE SUS VALORES VERDADEROS

Hemos realizado la verificación de las tres pesas de un gramo de la caja de pesas correspondiente a la balanza Sartorius Nº 43997 del Instituto de Química de la Facultad. Empleamos una pesa tipo de cristal de roca cuyo valor verdadero es igual a 1.0000 gm. Se procedió por trasposición según la técnica de Weatherill [1], tomando el cero de la escala de la balanza en el extremo izquierdo. Como la balanza presenta un amortiguamiento despreciable, se practicaron solamente dos lecturas al determinar las posiciones de equilibrio. El resultado de la experiencia realizada se presenta en el cuadro siguiente.

2º **De todas las pesas de una serie.** — Pasamos a considerar la verificación de una serie de pesas basándonos en la aplicación de lo estudiado anteriormente. Pueden presentarse dos casos distintos:

a) Cuando se dispone de otra serie de pesas de valores verdaderos conocidos. En este caso la verificación se lleva a cabo comparando cada una de las pesas de la serie a verificar, con la pesa de la serie tipo del mismo valor nominal, adoptando para ello uno cualquiera de los procedimientos que hemos estudiado. Si las pesas resultan inexactas se disponen los resultados en forma de tabla, tomando por ejemplo en una columna los valores nominales de las pesas de la serie, en otra los valores verdaderos hallados y en una tercera columna las correcciones correspondientes.

b) Disponiendo de una sola pesa tipo. En este caso solo pueden verificarse directamente las pesas de igual valor nominal que la tipo y valiéndose de estas pesas ya verificadas, proceder a la verificación de las pesas mayores; pero no pueden verificarse directamente las de valor menor que la tipo de que se dispone. El problema no puede resolverse entonces con la sencillez de los anteriores y para salvar el inconveniente que representa la falta de una serie de pesas tipo de valores conocidos, es necesario recurrir a otros procedimientos.

En general, pueden agruparse en dos clases: una comprende aquellos procedimientos en que se determina primeramente los valores relativos de las pesas de la serie respecto de una de ellas, generalmente la más pequeña, pasando luego por el cálculo a los valores verdaderos y otra incluye los procedi-

CUADRO DE VALORES I

Izquierda	Derecha	Posición de equilibrio do	Posición de equilibrio d	Posición de equilibrio d_1	$m = \frac{d - do}{2(d - d_1}$ mgm	$Px = Pv + \frac{d—do}{2(d—d_1}$ gm	Px + PxK Valores de Px corregidos al vacío y redondeados gm.
$(1)^I$	$(1)^T$	$\frac{11,0}{2}$			—	—	—
$(1)^T$ $(1)^T$	$(1)^I$ $(1)^I$ + 1mgm		$\frac{11,5}{2}$	$\frac{16,0}{2}$	— 0,00005	0,99995	0,9997
$(1)^{II}$	$(1)^T$	$\frac{11,25}{2}$					
$(1)^T$ $(1)^T$	$(1)^{II}$ $(1)^{II}$ + 1mgm		$\frac{11,5}{2}$	$\frac{16,0}{2}$	— 0,00003	0,99997	0,9997
(1)	$(1)^T$	$\frac{11,0}{2}$					
$(1)^T$ $(1)^T$	(1) (1) + 1mgm		$\frac{11,5}{2}$	$\frac{16,0}{2}$	— 0,00005	0,99995	0,9997

Observaciones. — La lectura de las divisiones de la escala se practicó con ayuda de una lupa. En esas condiciones podemos apreciar aproximadamente la cuarta parte de una división. Esto es lo que se quiere indicar cuando ponemos por ejemplo $do = \frac{11,25}{2}$. Los valores tomados para efectuar la corrección de pesadas al vacío son d = 2,6 d = 8,4 K = — 0,0003.

mientos que exigen el planteo de ecuaciones a partir de los datos experimentales, las que una vez resueltas arrojan los valores buscados. Son ejemplos de los primeros, los trabajos de Richards [2], Hurley [3], Thorton [4], Eaton [5], Blade [6] y de los segundos, los de Watson [7], Benoit [8], Kohlrausch [9]. No entraremos a exponer estos procedimientos que pueden estudiarse en la bibliografía correspondiente, sino que siguiendo nuestro propósito de encarar el problema de un modo general, exponemos a continuación la verificación de una serie de pesas, cuando se dispone de una sola pesa tipo.

En primer lugar hay que realizar la determinación de los valores relativos de todas las pesas de la serie y de la tipo, respecto de una de las pesas de la misma serie que se toma como base de la comparación. Para que ésta pueda realizarse sin dificultad se toma como base de la comparación el caballero, o bien una de las pesas de un centigramo. Así por ejemplo asignando el valor 0,0100 gm. al caballero puede determinarse el valor relativo de las otras pesas de un centigramo comparándolas con el caballero por uno cualquiera de los procedimientos ya estudiados. Luego se compara la pesa de dos centigramos con las dos de uno colocadas en un mismo platillo, que forman un conjunto de valor relativo conocido igual a la suma de los valores relativos de cada una de ellas. La verificación de la pesa de cinco centigramos se realiza comparándola con el caballero, las dos pesas de un centigramo y la de dos centigramos colocadas juntas en un mismo platillo, formando un conjunto de valor relativo conocido. Se continúa la experiencia efectuando las comparaciones de manera análoga a la que dejamos expuesta, hasta determinar los valores relativos de todas las pesas de la serie y también el valor relativo de la pesa tipo, respecto del caballero tomado como base de la comparación. La manipulación es, como queda establecido, siempre la misma: comparar una masa de valor relativo conocido con otra masa cuyo valor relativo se quiere determinar. Son aplicables a esta determinación todas las expresiones estudiadas anteriormente al tratar de la comparación de dos pesas entre sí, dado que la naturaleza de los valores Px y Pr (en este caso Pr es el valor relativo de un conjunto de pesaas) no modifica en nada la comparación experimental ni el cálculo correspondiente de los valores relativos, puesto que en todos los casos se trata de la comparación de masas por medio de la balanza.

Pasamos a deducir ahora la expresión que permite calcular los valores verdaderos a partir de los relativos obtenidos experimentalmente. De la expresión (3) sacamos:

$$\frac{pv}{pr} = \frac{Pv}{Pr} \qquad (12)$$

donde:

pv, valor verdadero de una pesa cualquiera
pr, valor relativo de la misma pesa
Pv, valor verdadero de otra pesa cualquiera
Pr, valor relativo de la misma

Para cada serie de pesas y cada pesa tipo empleada se tiene: $\frac{Pv}{Pr}$ = constante = k, y la (12) queda:

$$\frac{pv}{pr} = \frac{Pv}{Pr} = k \qquad (13)$$

de la que sacamos:

$$pv = pr\ k \qquad (14)$$

Expresión completamente general que se aplica para calcular el valor verdadero de las pesas de una serie a partir de sus valores relativos, cuando la experiencia se ha realizado como quedó indicado antes, o bien, como veremos más adelante, para efectuar la redistribución de los valores relativos obtenidos experimentalmente.

EJEMPLO DE VERIFICACION DE LAS PESAS DE UNA SERIE

Determinación de sus valores verdaderos

Hemos realizado la verificación de la serie de pesas correspondiente a la balanza Sartorius Nº 43997 del Instituto de Química. Tomamos como base de la comparación el caballero, suponiéndole un valor relativo de 0.0100 gm. Procedimos por trasposición según la técnica de Weatherill [1]. Tomamos el cero de la escala en su extremo izquierdo. Por la misma razón que en el ejemplo anterior las posiciones de equilibrio las determinaciones practicando solamente dos lecturas. Dispusimos de la pesa tipo de cristal de roca citada en el ejemplo anterior. A continuación damos en forma de cuadro el resultado de la experiencia realizada.

CUADRO DE VALORES II

Izquierda	Derecha	Posición de equilibrio do	d	d_1	$m = \frac{d—do}{2(d—d_1)}$ mgm	Valores relativos $Px = Pr + \frac{d—do}{2(d—d_1)}$ gm
(0.01)" C en div. 10 " " " 10+1mgm.	Caballero = C en div. 10 (0,01)" (0,01)"	$\frac{11,0}{2}$	$\frac{10,5}{2}$	$\frac{15,0}{2}$	+ 0,00005	0,01005
(0.01)' C en div. 10 " " " 10+1mgm.	C en div. 10 (0,01)' (0,01)'	$\frac{10,5}{2}$	$\frac{10,75}{2}$	$\frac{15,25}{2}$	— 0,0003	0,00997

Izquierda	Derecha	Posición de equilibrio do	d	d_1	$m = \frac{d-do}{2(d-d_1)}$ mgm	Valores relativos $Px = Pr + \frac{d-do}{2(d-d_1)gm}$
(0.02) (0.01)'+(0.01)" " " +1mgm.	(0,01)' + (0,01)" (0,02) (0,02)	10,5/2	10,0/2	14,5/2	+ 0,0005	0,02007
(0.05) (0.01)'+(0.01)"+C+(0.02) " " " " +1mgm.	(0,01)'+(0,01)"+C+(0,02) (0,05)	10,0/2	11,0/2	15,5/2	— 0,00011	0,04998
(0.10)" (0.01)'+(0.01)"+C+(0.02) +0.05	(0,01)'+(0,01)"+C+(0,02)+(0,05) (0,10)"	10,25/2	10,25/2		± 0,00000	0,10007
(10)' (0,01)'+(0,01)"+C+(0,02)+(0,05) " " " " " + 1mgm.	(0,01)'+(0,01)"+C+(0,02)+(0,05) (0,10)' (0,10)'	11,0/2	10,25/2	14,75/2	+ 0,00008	0,10015
(0,20) (0,10)' + (0,10)" " " + 1mgm.	(0,10)' + (0,10)" (0,20) (0,20)	11,0/2	10,25/2	14,75/2	+ 0,0008	0,20030
(0,50) Σ (P) " + 1 mgm.	Σ (P) (0,50) (0,50)	12,0/2	10,0/2	14,50/2	+ 0,00022	0,50083
$(1)^T$ Σ (P) " + 1 mgm.	Σ (P) $(1)^T$ $(1)^T$	11,25/2	10,75/2	15,25/2	+ 0,00005	1,00147 sin corregir 1,00179 corregido al vacío
(1) Σ (P) " + 1 mgm.	Σ (P) (1) (1)	11,0/2	10,5/2	15,0/2	+ 0,00005	1,00147
(1)" Σ (P)	Σ (P) (1)"	11,0/2	11,0/2		± 0,00000	1,00142
(1)' Σ (P) " + 1 mgm.	Σ (P) (1)' (1)'	11,0/2	10,75/2	15,25/2	+ 0,00003	1,00145

Izquierda	Derecha	Posición de equilibrio do	d	d_1	$m = \frac{d-do}{2(d-d_1)}$ mgm	Valores relativos $Px = Pr + \frac{d-do}{2(d-d_1)}$ gm
(2) (1)' + (1)" " " + 1mgm.	(1)' + (1)" (2) (2)	$\frac{11{,}75}{2}$	$\frac{10{,}0}{2}$	$\frac{14{,}50}{2}$	+ 0,00020	2,00307
(5) (1)'+(1)"+(1)+2 " " " " + 1mgm.	(1)'+(1)"+(1)+(2) (5) (5)	$\frac{10{,}75}{2}$	$\frac{11{,}5}{2}$	$\frac{16{,}0}{2}$	— 0,00008	5,00733
(10)" Σ (P) " + 1 mgm.	Σ (P) (10)" (10)"	$\frac{11{,}0}{2}$	$\frac{12{,}0}{2}$	$\frac{16{,}50}{2}$	— 0,00011	10,01463
(10)' Σ (P) " + 1 mgm.	Σ (P) (10)'	$\frac{11{,}0}{2}$	$\frac{12{,}25}{2}$	$\frac{16{,}75}{2}$	— 0,00014	10,01449
(20) (10)'+(10)" " " + 1mgm.	(10)' + (10)" (20) (20)	$\frac{13{,}25}{2}$	$\frac{12{,}25}{2}$	$\frac{16{,}75}{2}$	+ 0,00011	20,02923
(50) Σ (P) " + 1 mgm.	Σ (P) (0,50) (0,50)	$\frac{25{,}5}{2}$	$\frac{25{,}0}{2}$	$\frac{29{,}5}{2}$	+ 0,00005	50,07314
(100) Σ (P) " + 1 mgm.	Σ (P) (100) (100)	$\frac{29{,}0}{2}$	$\frac{29{,}5}{2}$	$\frac{32{,}75}{2}$	— 0,00008	100,14615

Observaciones. — Corresponde hacer aquí la misma observación que en el caso anterior respecto de las cifras decimales con que en algunos casos se expresan las posiciones de equilibrio. El símbolo Σ(P) significa un conjunto de pesas que sumadas igualan el valor de la que se está comparando. Los números entre paréntesis, (10)', (10)" etc., significan los valores nominales de las pesas y las marcas se ponen para distinguir una pesa de la otra de su mismo valor nominal. La corrección de pesadas al vacío de la pesa tipo se calcula tomando los siguientes valores:

Densidad de las pesas = d = 8.4

$$K = + 0.00032$$

Densidad de la pesa tipo = d = 2.6

$$P(1+K) = 1.00147 \times 1.00032 = 1.00179$$

CALCULO DE LOS VALORE VERDADEROS DE ESTAS PESAS

Necesitamos conocer el valor de la relación de conversión k de la expresión (13), que da para este caso:

$$k = \frac{Pv}{Pr} = \frac{1.00000}{1.00179} = 0.9981$$

y luego pasar a calcular los valores verdaderos a partir de los relativos ya determinados. Lo haremos de dos maneras:

a) **Aplicando la expresión (14)**

Seguimos dos caminos distintos para efectuar el producto que indica la expresión (14): el primero aplicando el procedimiento de multiplicación abreviada y el segundo valiéndonos del cálculo logarítmico, tomando las mantisas con siete decimales de las Tablas Logarítmicas de Dupuis según Callet [16]. Damos a continuación los resultados obtenidos, en forma de cuadro.

CUADRO DE VALORES III

Valores nominales gm.	Valores relativos experimentales gm.	Valores verdaderos calculados: $pv = pr\ k$ gm. mult. abreviada	logarit.	Valores verdaderos redondeados gm.	Correcciones mgm.
C	0.01000 (tipo)	0.009982	0.009982	0.0100	0.0
(0.01)"	0.01005	0,010032	0.010032	0.0100	0.0
(0.01)'	0.00997	0.009950	0.009954	0.0099	— 0.1
(0.02)	0.02007	0.020030	0.020034	0.0200	0.0
(0.05)	0.04998	0.049888	0.049890	0.0499	— 0.1
(0.10)"	0.10015	0.099970	0.099971	0.1000	0.0
(0.10)'	0.10007	0.099890	0.099891	0.0999	— 0.1
(0.20)	0.20030	0.199941	0.19994	0.1999	— 0.1
(0.50)	0.50083	0.499932	0.49994	0.4999	— 0.1
(1)	1.00147	0.999676	0.99968	0.9997	— 0.3
(1)"	1'00142	0.999626	0.99963	0.9996	— 0.4
(1)'	1.00145	0.999656	0.99966	0.9997	— 0.3
(2)	2.00307	1.999483	1.99949	1.9995	— 0.5
(5)	5.00733	4.998365	4.99838	4.9984	— 1.6
(10)"	10.01463	9.996702	9.99673	9.9967	— 3.3
(10)'	10.01449	9.996562	9.99660	9.9966	— 3.4
(20)	20.02923	19.993376	19.9934	19.9934	— 6.6
(50)	50.07314	49.983507	49.9836	49.9836	—16.4
(100)	100.14615	99.966887	99.9670	99.9670	—33.0

Observación. — Nótese que si bien el cálculo logarítmico tomando las mantisas con siete cifras decimales no permite en todos los casos obtener valores verdaderos con seis decimales, arroja resultados que pueden considerarse suficientemente aproximados, pues los valores adoptados finalmente deben darse sólo con cuatro cifras después de los enteros.

b) **Según el procedimiento de Blade.** — Las dificultades que encuentra Blado [6] al aplicar los métodos de cálculo que acabamos de exponer, llevan a este autor a consiedar un método de cálculo indirecto, que implica las siguientes consideraciones que extractamos de su trabajo, pero siguiendo nuestra notación:

«Aplicando "alternación y división" a la (13) tenemos

$$\frac{pv - Pv}{pr - Pr} = \frac{Pv}{Pr} \qquad (15)$$

o si multiplicamos por el factor arbitrario $^1/n$ previamente a estas operaciones:

$$\frac{pv - \frac{Pv}{n}}{pr - \frac{Pr}{n}} = \frac{Pv}{Pr} \qquad (16)$$

de donde se saca:

$$pv = \frac{Pv}{Pr}\left(pr - \frac{Pr}{n}\right) + \frac{Pv}{n} \qquad (17)$$

La relación de conversión $\frac{Pv}{Pr}$ no se aplica directamente a los valores relativos pr, sino a una cantidad derivada, $pr - \frac{Pr}{n}$, en la que n se elige de modo que la cantidad total sea muy pequeña. Esta condición se llena si se toma n igual a la relación entre el valor nominal de la tipo y el valor nominal de cada una de las pesas consideradas. De este modo los valores de n son números enteros o fracciones muy simples. Este artificio para simplificar las operaciones, no es aproximado sino riguroso y como hemos visto depende de las propiedades de las relaciones».

Dice Blade, además, que los cálculos se hacen directamente sin necesidad de "garabatear" papel y que disponiendo los valores en forma de tabla el trabajo resulta rápido y sistemático.

Hemos aplicado este método de cálculo a nuestro ejemplo y no hemos encontrado las ventajas que establece el autor precitado, pues no hemos podido multiplicar con facilidad el valor de la relación de conversión por los valores de las diferencias relativas. Pero como la facilidad para calcular siguiendo uno u otro camino depende de las facultades personales de cada operador damos a continuación el cuadro de valores correspondientes a nuestra serie de pesas, que hemos calculado según el procedimiento de Blade:

CUADRO DE VALORES CALCULADOS SEGUN BLADE. IV

$$\frac{Pv}{Pr} = k = \frac{1.00000}{1.00179} = 0.99821$$

n	Valores nominales	Valores relativos pr	Alicuotas relativos $\frac{Pr}{n}$	Diferencias relativas $pr - \frac{Pr}{n}$	Diferencias absolutas $\left(pr - \frac{Pr}{n}\right)\frac{Pv}{Pr}$	Alicuotas absolutas $\frac{Pv}{n}$	Valores absolutos $\left(pr - \frac{Pr}{n}\right)\frac{Pv}{Pr} + \frac{Pv}{n}$	Valores redondeados	Correcciones mgm.
0.01	(100)	100.14615	100.17900	—0.03285	—0.03279	100	99.96721	99.9672	—32.8
0.02	(50)	50.07314	50.08950	—0.01636	—0.01633	50	49.98367	49.9837	—16.3
0.05	(20)	20.02923	20.03580	—0.00657	—0.00656	20	19.99344	19.9934	— 6.6
0.10	(10)'	10.01449	10.01790	—0.00341	—0.00340	10	9.99660	9.9966	— 3.4
0.10	(10)"	10.01463	10.01790	—0.00327	—0.00326	10	9.99674	9.9967	— 3.3
0.20	(5)	5.00733	5.00895	—0.00162	—0.00162	5	4.99836	4.9984	— 1.6
0.50	(2)	2.00307	2.00358	—0.00051	—0.00051	2	1.99949	1.9995	— 0.5
1.00	(1)'	1.00145	1.00179	—0.00034	—0.00034	1	0.99966	0.9997	— 0.3
1.00	(1)"	1.00142	1.00179	—0.00037	—0.00037	1	0.99963	0.9996	— 0.4
1.00	(1)	1.00147	1.00179	—0.00032	—0.00032	1	0.99968	0.9997	— 0.3
1.00	$(1)^T$	1.00179	1.00179	—0.00000	0.00000	1	1.00000	1.0000	0.0
2.00	(0.50)	0.50083	0.50089	—0.00006	—0.00006	0.5	0.49994	0.4999	— 0.1
5.00	0.20)	0.20030	0.20036	—0.00006	—0.00006	0.2	0.19994	0.1999	— 0.1
10.00	(0.10)'	0.10007	0.10018	—0.00011	—0.00011	0.1	0.09989	0.0999	— 0.1
10.00	(0.10)"	0.10015	0.10018	—0.00003	—0.00003	0.1	0.09997	0.1000	0.0
20.00	(0.05)	0.04998	0.05009	—0.00011	—0.00011	0.05	0.04989	0.0499	— 0.1
50.00	(0.02)	0.02007	0.02003	+0.00004	+0.00004	0.02	0.02004	0.0200	0.0
100.00	(0.01)'	0.00997	0.01002	—0.00005	—0.00005	0.01	0.00995	0.0099	— 0.1
100.00	(0.01)"	0.01005	0.01002	+0.00003	+0.00003	0.01	0.01003	0.0100	0.0
100.00	C (tipo)	0.01000	0.01002	—0.00002	—0.00002	0.01	0.00998	0.0100	0.0

B. DETERMINACION DE LOS VALORES RELATIVOS

Al tratar la determinación de los valores verdaderos de una serie de pesas, quedó explicada la determinación de los valores relativos de todas las pesas de una serie, puesto que esta determinación constituye el paso previo de aquélla. La única diferencia reside en que en este caso no se necesita disponer de pesa tipo, pues no es necesario calcular valores verdaderos. Los valores de la columna cinco del Cuadro II representan los valores relativos obtenidos experimentalmente. Podemos prescindir del valor relativo de la pesa tipo, que en este caso no nos interesa.

En cierto tipo de determinaciones analíticas cuantitativas podemos tomar, como vimos al principio, los valores relativos de las pesas empleadas para anotar el resultado de las pesadas, tomándolos directamente del cuadro de valores o bien valiéndose de las correcciones correspondientes que también pueden tabularse [10]. Así, tomando los valores obtenidos en nuestra experiencia podemos disponerlos como se indica en el Cuadro siguiente.

CUADRO DE VALORES RELATIVOS Y CORRECCIONES V

Valores nominales gm.	Valores relativos gm.	Correcciones redondeadas mgm.	Valores nominales gm.	Valores relativos gm.	Correcciones redondeadas mgm.
Caballero	0,01000 (base)	0,0	(1)	1,00147	+ 1,5
(0,01)"	0,01005	0,0	(1)"	1,00142	+ 1,4
(0,01)'	0,00997	0,0	(1)'	1,00145	+ 1,4
(0,02)	0,02007	+ 0,1	(2)	2,00307	+ 3,1
(0,05)	0,04998	0,0	(5)	5,00733	+ 7,3
(0,10)"	0,10015	+ 0,1	(10)"	10,01463	+ 14,6
(0,10)'	0,10007	+ 0,1	(10)'	10,01449	+ 14,5
(0,20)	0,20030	+ 0,3	(20)	20,02923	+ 29,2
(0,50)	0,50083	+ 0,8	(50)	50,07314	+ 73,1
			(100)	100,14615	+ 146,1

Casi nunca se toman los valores relativos tal como se obtienen experimentalmente tomando como base el caballero o una de las pesas de un centígramo, porque las correcciones para las pesas mayores resultan relativamente grandes. Es preferible efectuar una redistribución de valores tomando como base una de las pesas mayores de la serie. La manera de presentar el cálculo correspondiente es aparentemente distinta según el autor que se consulte, pero como veremos más adelante, todos esos cálculos tienen el mismo fundamento y conducen al mismo fin: obtener correcciones menores, o lo que es lo mismo, valores relativos que se apartan menos de los correspondientes valores nominales. Así por ejemplo, Williard y Furman [11] dicen que los valores relativos obtenidos experimentalmente tienden a aumentar o disminuir sistemáticamente y pueden llegar a ser difíciles de manejar. Los valores de las pesas se redistribuyen entonces sobre la base de una de las pesas mayores, por ejemplo, la de uno, diez o cincuenta gramos. Estos autores dan el siguiente ejemplo. Han obtenido como valores relativos de las pesas de veinte centigramos y de cincuenta gramos: 0,20100gm. y 50,31984gm., respectivamente. Establecen la siguiente proporción:

$$\frac{50,0000}{x} = \frac{50,31984}{0,20100}$$

de donde sale x = 0,19972, valor que redondeado da 0,1997 gm., siendo por consiguiente la corrección — 0,0003 gm. De modo análogo calculan los demás valores que ordenan en otra columna. Reilly y Rae [12] se expresan en el mismo sentido que Williard y Furman y dan un ejemplo similar. Cumming y Kay [13] presentan el problema de la redistribución de valores de una manera análoga a Kohlrausch [9] y como ejemplo presentan el cuadro de valores que sigue, tomando como base de la comparación una pesa de un gramo.

CUADRO VI

Valores nominales	Resultados obtenidos por doble pesada		Valores calculados en base a la pesa de (1)' gm.
(1)'	Base de la comparación		1'
(1)"	(1)'	— 0,1	1'—0,1
(1)'''	(1)'	+ 0,1	1'+0,1
(2)	(1)'+(1)"	0,0	2×1'—0,1
(5)	(2)+(1)'+(1)"+(1)'''	— 0,2	5×1'—0,3
(10)'	(5)+(2)+(1)'+(1)"+(1)'''	— 0,5	10×1'—0,9
(10)"	(10)'	— 0,2	10×1'—1,1
(20)	(10)'+(10)"	— 0,5	20×1'—2,5
(50)	(20)+(10)'+(10)"+(5)+(2)+(1)'+(1)"+(1)'''	—1,2	50×1'—6,1
(100)	(50)+(20)+(10)'+(10)"+(5)+(2)+(1)'+(1)"+(1)'''		100×1'—11,0

A continuación expresan dichos autores: "La elección de una pesa pequeña como unidad de comparación ocasiona un gran error sobre las pesas mayores. A fin de asegurar una distribución uniforme de los errores relativos, se supone ahora que la suma de todas las pesas es exactamente igual a 100 gramos y, en este supuesto, se calcula el valor de la unidad provisoria, como sigue:

100×1'—11,0mgm.=100gm.
100×1'=100+11,0mgm.
1'=1+0,11mgm.

Sustituyendo este valor en la columna 3 del Cuadro anterior se obtienen los siguientes resultados:

CUADRO VII

valores nominales.	VALORES ACTULES		Error en mgm
(1)'	1gm.+0,11mgm.	1,0001	+0,1
(1)"	1gm.+0,11mgm.—0,1mgm.	1,0000	nulo
(1)'''	1gm.+0,11mgm.+0,1mgm.	1,0002	+0,2
(2)	2gm.+0,22mgm.—0,1mgm.	2,0001	+0,1
(5)	5gm.+0,55mgm.—0,3mgm.	5,0003	+0,3
(10)'	10gm.+1,1mgm.—0,9mgm.	10,0002	+0,2
(10)"	10gm.+1,1mgm.—1,1mgm.	10,0000	nulo
(20)	20gm.+2,2mgm.—2,5mgm.	19,9997	—0,3
(50)	50gm.+5,5mgm.—6,1mgm.	49,9994	—0,6
(100)		100,0000	0,0

Kolthoff y Sandell [10] dicen que como los valores obtenidos difieren considerablemente de los valores nominales a causa de haber elegido una pesa muy pequeña como base de la comparación, es corriente expresar esos valores tomando como base una tipo de masa mayor. Plantean el cálculo de la redistribución de valores de dos maneras: una idéntica a la ya explicada, según Williard y Furman y otra encarando el problema de otra manera que veremos enseguida. Presentan el siguiente ejemplo:

$$4,99233 \frac{10,000}{9,98456} = 4,99995$$

referente a la primera modalidad. Según la segunda expresan: para evitar las engorrosas operaciones requeridas en el caso anterior es permitido proceder siguiendo un camino un poco distinto. Se supone que la pesa de (10)' gm. tiene una masa de 9,98456, es decir, no tiene corrección. Entonces la pesa de (5) gm. sobre esta base pesará $\frac{5}{10}$ 9,98456 = 4,99228. Y así obtienen los nuevos valores que presentan en el Cuadro correspondiente de página 229 de la obra citada.

Williard y Furman [15] en su tercera edición de 1940 siguen este último camino no mencionando el de la edición anterior [11] y lo mismo hacen Treadwell y Hall [14].

Vamos a dar un ejemplo de redistribución de valores, tomando los valores relativos que dan Cumming y Kay [13]. Damos a continuación los resultados que hemos obtenido en forma de Cuadro.

CUADRO DE VALORES VIII

Valores nominales	Valores relativos	Redistribución de valores según Cumming y Kay	Kolthoff y Sandell 1	Kolthoff y Sandell 2
(1)'	1,0000	1,0001	1,0001	0,9999
(1)"	0,9999	1,0000	1,0000	0,9999
(1)'''	1,0001	1,0002	1,0000	0,9999
(2)	1,9999	2,0001	2,0001	1,9998
(5)	4,9997	5,0003	5,0001	4,9995
(10)'	9,9991	10,0002	10,0000	9,9991
(10)"	9,9989	10,0000	9,9998	9,9991
(20)	19,9975	19,9997	19,9993	19,9982
(50)	49,9939	49,9994	49,9985	49,9945

Ahora bien, tomemos dos pesas cualesquiera, por ejemplo, las de dos y cinco gramos y establezcamos las relaciones entre sus valores relativos, según la respectiva columna:

$$\frac{1,9999}{4,9997} = 0,40000 \quad \frac{2,0001}{5,0003} = 0,39999 \quad \frac{2,0001}{5,0001} = 0,40000 \quad \frac{1,9998}{4,9995} = 0,40000$$

El resultado demuestra que siguiendo cualquiera de los caminos mencionados los valores quedan redistribuídos de modo que, obteniéndose valores más vecinos a los nominales, guardan la misma relación que los obtenidos experimentalmente.

FUNDAMENTO TEORICO DE LA REDISTRIBUCION

Vamos a establecer los fundamentos de orden general en que se basa el cálculo aplicado a la redistribución de valores. Supongamos una serie de valores relativos tomados todos respecto de la misma masa como base de la comparación. Como vimos al principio, para dos de ellos cualesquiera, pr y Pr, se cumple la condición expresada en (3) y podemos poner:

$$\frac{pr}{Pr} = \frac{pv}{Pv} \qquad (18)$$

Tomemos una segunda serie de valores relativos tomados todos respecto de otra masa distinta a la anterior, pero la misma para todos los de esta serie. Se tendrá también según la (3), si consideramos las mismas pesas:

$$\frac{p'r}{P'r} = \frac{pv}{Pv} \qquad (19)$$

Y para una tercera serie de valores, relativos a una tercera masa, la misma para todos ellos y considerando siempre las mismas pesas, tenemos

$$\frac{p''r}{P''r} = \frac{pv}{Pv} \qquad (20)$$

Como es natural, varían solamente los valores relativos de las pesas consideradas. Comparando las expresiones (18), (19) y (20), se tiene:

$$\frac{pr}{Pr} = \frac{p'r}{P'r} = \frac{p''r}{P''r} = \frac{pv}{Pv} \qquad (21)$$

que constituye la base de la redistribución de valores. De la (21) sacamos por ejemplo

$$\frac{pr}{p'r} = \frac{Pr}{P'r} \qquad (22)$$

similar a la (14). De la (22) sale:

$$pr = p'r \frac{Pr}{P'r} = p'r\,k \qquad (23)$$

similar a la (15). La (23) permite calcular valores relativos a partir de otros ya determinados, tomando como constante el valor de la relación $\frac{Pr}{P'r} = k$ entre dos valores relativos de la pesa que se toma como base de la nueva comparación. Estos valores relativos pueden determinarse experimentalmente, o bien puede tomarse un valor arbitrario cualquiera para uno de ellos co ntal que sea conveniente. A esta última modalidad se ajusta la redistribución de los valores determinados experimentalmente tomando como base una de las pesas de un centigramo. Estos se transforman por el cálculo en otros valores que resultan relacionados a una de las pesas mayores de la serie.

BIBLIOGRAFIA

1—Weatherill, P. F. — J. Am. Chem. Soc., 52, 1938 (1930).

2—Richards, J. - J. Am. Chem. Soc., 22, 144 (1900) (Citado por la gran mayoría de los autores que se han ocupado de la verificación de pesos).

3—Hurley, F. H. — Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 9, 239 (1937).

4—Thorton, W. M. — J. Chem. Ed., 14, 270 (1937).

5—Eaton, F. C. — J. Am. Chem. Soc., 54, 3261 (1932).

6—Blade, E. — Ind. Eng. Chem. Anal., Ed., 11, 499 (1939).

7—Watson, W. — Práticas de Física. - Trad. por Mañas y Bonví de la 3ª ed. inglesa, 2ª edición. Labor, Buenos Aires (1939).

8—Benoit, J. R. — Travaux et Mémoires du Bureau International des Poids et Mesures, XIII (1907).

9—Kohlrausch, F. — Guide de Physique Practique. Trad. Thoulet et Lagarde. Dumond, París (1886).

10—Kolthoff, I. M. and Sandell, E. B. — Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. - Rev. ed 1943. The Mac Millan Co, New York.

11—Williard, H. H. and Furman, N. H. — Análisis Químilo Cuantitativo. - Trad. E. Jimeno. - Manuel Marín, Barcelona (1935).

12—Reilly, J. and Rae, W. N. — Physico-Chemical Methods, 4th. rev. ed. Methuen Co., Lth., London 1943).

13—Cumming, A. Ch. and Kay, S. A. — Quantitative Chemical Analysis. - 8th, rev. Ed. D. Van Nostrand Co., Inc., New York (1942).

14—Treadwell, F. P. and Hall, W. T. — Analytical Chemistry, t. II, 9th. ed. J. Wiley, New York 1942).

15—Williard, H. H. and Furman, N. H. — Elementary Quantitative Analysis 3th. ed., 7th. print. D. Van Nostrand Co, Inc., New York (1940).

16—Dupuis, J. — Tables de Logarithmes. 22e. tirage. Libraire Hachette, París (1928).

17—Mac Nevin, W. M. — J. Chem. Ed., 22, 406 (1945).