

INGENIERIA QUIMICA

Organo al servicio de la Escuela de Ingeniería
Química de la Universidad de Antioquia.

Dirección:
J. Aycardo Orozco R.

Gerencia y
Administración:
Gustavo Aguirre M.

Apartado Nal. N° 2036
Teléfono 177-10

Subdirección:
Alberto Bernal R.

AÑO III

Medellín, Julio de 1950

— VOLUMEN 3 —

NUMERO 2

Tarifa postal reducida. — Licencia N° 1718 del Ministerio de Correos y Telégrafos

Impreso en la Editorial Bedout — Medellín

La Dirección no asume responsabilidad por los conceptos emitidos por sus colaboradores.

NOTA EDITORIAL

Desde hace algunos días la Sociedad Colombiana de Químicos apoyada por algunas instituciones oficiales se ha dedicado a preparar la celebración del Primer Congreso Nacional de los profesionales de la Química en nuestro país.

Quizás ninguna obra de mayor importancia pudiera embargar la atención de esta benemérita institución, pues a nadie se escapa la trascendencia que reviste para la mejor orientación en el desarrollo, no sólo industrial sino de todas aquellas actividades que están ligadas a la Química en un país joven, el que una no despreciable porción de su personal técnico se reúna a considerar la forma cómo se aplican y qué resultado ofrecen los principios que, aunque universales, están sometidos a las modificaciones que implican las apreciaciones individuales en razón de los criterios profesionales. Mas si en el campo de la Ingeniería Química se aprecia la necesidad de un contacto estrecho entre quienes aplican sus fundamentos y derivaciones, en la Química pura y sobre todo en la parte analítica sí que esta necesidad toma caracteres relievantes. Ya el país exige un acuerdo reconocido por el Gobierno Central y los Seccionales de los sistemas y métodos aplicables a determinaciones muy comunes y de marcada importancia, pues no es posible continuar con este consumo de energías y dinero en la confección de análisis que obligan a una interpretación casi individual, pues ni siquiera regional, de sus resultados. Allí está el caso de los tan importantes análisis de aguas, para sólo citar uno, que son conducidos en las diferentes regiones del país por métodos bastante distintos que en la mayoría de las veces hacen nugatorios sus fines por la falta de uniformidad en los sistemas seguidos y aún en la consignación de los resultados. Y qué decir del problema que dice relación directa con nuestros alimentos? No tenemos tablas de los tantos por cientos de los componentes de los alimentos más comunes para poder perseguir implacablemente las adulteraciones y, como ésta, muchas situaciones más, que es preciso resolverlas en un congreso de profesionales y deducir conclusiones que le sirvan al Gobierno para dictar las disposiciones que remedien estas anomalías.

Estamos seguros de que el Gobierno Nacional habrá de prestar un decidido apoyo al Primer Congreso Nacional de Química y que todos los profesionales se den por notificados de la obligación que sobre ellos pesa de laborar porque esta reunión sea un verdadero éxito para bien de nuestras actividades y de nuestro progreso.

El índice de hidrógeno y su determinación

IONIZACION

Las sustancias químicas cuyas soluciones son conductoras de la corriente eléctrica reciben el nombre de *electrolitos*. Los ácidos, las bases y las sales pertenecen por lo general a esta clase de sustancias. Las propiedades conductoras de los electrolitos se deben a que las moléculas de éstos se disocian en radicales o iones con cargas eléctricas opuestas, los cuales son traídos por los polos introducidos en la solución y obran, en apariencia, como portadores de la corriente a través del líquido; pero en realidad estos iones no hacen más que neutralizar las cargas de los polos, mediante sus propias cargas, permitiendo al generador acumular nuevas cargas en los electrodos, las que se renuevan constantemente a medida que son neutralizadas por las cargas *propias* de los iones.

dad, así como los iones de hidrógeno que producen los ácidos son los responsables de la acidez.

Del grado de ionización de los ácidos y de las bases depende su fuerza o reactividad. El grado de ionización de una sustancia se suele expresar en porcentajes. A continuación se expresa el grado de ionización de los principales ácidos y bases en soluciones molares.

Acido nítrico	85.0%
Acido clorhídrico	79.0%
Acido sulfúrico	51.0%
Acido acético	0.3%

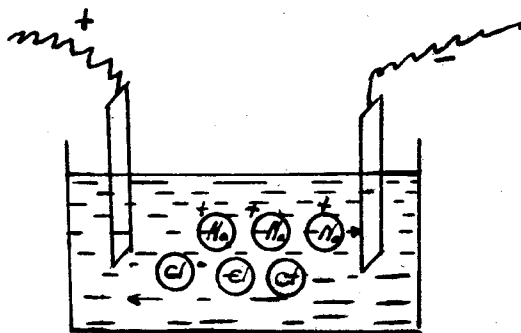
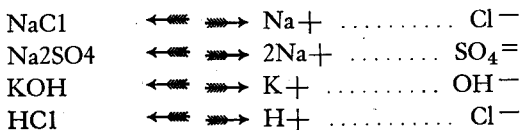


Fig. 1 Electrólisis del cloruro de sodio

La disociación de las moléculas de los electrolitos recibe el nombre de *ionización*.

La disociación de un electrolito no es siempre completa. Una parte de la sustancia disuelta puede quedar en el estado molecular, en equilibrio con la parte ionizada. Para indicar este equilibrio se emplea la doble flecha al expresar la ionización de una sustancia:



Las bases al ionizarse producen oxhidrilos, que son los iones característicos de la basicidad.

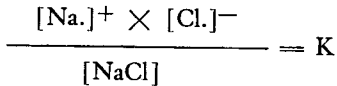
Hidróx. de Potasio	76.0%
Hidróx. de sodio	72.0%
Hidróx. de amonio	0.3%

No deben tomarse ciertas propiedades espectaculares de algunos ácidos y bases como un indicio de su fuerza como tales. Así, el amoníaco a pesar de su fuerte olor, es una base muy débil; y el ácido sulfúrico concentrado, con toda su acción corrosiva sobre la materia orgánica sólo se ioniza 0,7%. Así se explica la poca acción de este ácido concentrado sobre los metales.

La ionización aumenta con la temperatura y con la dilución. A grandes diluciones la ionización de los ácidos y bases fuertes, así como la de muchas sales, puede llegar a ser completa.

Constante de ionización

Para determinada temperatura y para cualquier dilución el producto de la concentración de los iones de un electrolito, dividido por la concentración de la parte no ionizada, es siempre una cantidad constante K. La concentración suele expresarse en iones-gramo y moléculas-gramo por litro. En una solución de cloruro de sodio, por ejemplo, este equilibrio se expresaría así:



Para mayor claridad supongamos que se trata de una solución *saturada* de cloruro de sodio. Si aumentamos la concentración de uno de los iones que figuran en el numerador, introduciendo en la solución cualquier sal soluble de sodio capaz de suministrar iones de Na, o un compuesto que produzca iones de Cl, como la constante K no puede variar, algunos de los iones de Na. y Cl, se recombinarán para formar NaCl molecular; pero como la solución ya está *saturada* con respecto al cloruro de sodio, el resultado será que parte del cloruro de sodio abandone la solución precipitándose. Así, si agregamos ácido clorhídrico concentrado a una solución saturada de cloruro de sodio éste se precipitará inmediatamente. Si la solución no está saturada no habrá precipitación pero disminuirá la ionización del cloruro para que el valor de K se pueda mantener constante. En general, cuando se agrega a la solución de un electrolito una substancia capaz de aumentar la concentración de cualquiera de los iones presentes, el efecto será una disminución o represión de la ionización del electrolito. A este fenómeno se ha dado el nombre de "efecto del ión común".

Experiencias de cátedra. a) A una solución saturada de cloruro de sodio se agregó ácido clorhídrico concentrado. Inmediatamente se formó un precipitado blanco de NaCl. b) A una solución muy diluída de ácido acético, con rojo metilo como indicador, se agregaron algunos cristales de acetato de amonio. La coloración roja viró al amarillo, indicando una disminución de acidez (represión de la ionización del ácido acético por el aumento del ión CH_3COO^-). c) A una solución diluída de NH_4OH , coloreada con fenotaleína, se agregaron, también, cristales de acetato de amonio. La coloración roja desapareció inmediatamente por disminución de alcalinidad (represión de la ionización del hidróxido de amonio por un aumento del ión NH_4^+).

La constante K para determinado electrolito se conoce con el nombre de "constante de ioni-

zación". También se le llama "constante de disociación" y, en algunos casos, "producto de solubilidad".

Es preciso advertir que, en la ecuación de ionización, se ha tomado el cloruro de sodio como ejemplo, únicamente con el fin de explicar en forma práctica el *efecto del ión común*, en la precipitación de una sal bastante soluble, pues dicha ecuación sólo es válida, a *cualquier dilución*, para electrolitos débilmente ionizables. Para los electrolitos fuertes, como lo es el cloruro de sodio, el valor de K varía considerablemente con la dilución.

Ionización del agua.

En el agua pura tenemos combinados, en cantidades equivalentes, el hidrógeno y el oxhidrilo; el agua es, por lo tanto, un compuesto perfectamente neutro, aún en el supuesto de que su grado de ionización sea considerable. Pero, tenemos, además, que el grado de ionización del agua es sumamente bajo, como lo prueba su capacidad conductora para la corriente eléctrica que es prácticamente nula, para el agua químicamente pura.

La ecuación de ionización para el agua, a una temperatura de 25°C ., queda representada así: (prescindiendo del denominador que, en este caso, se aproxima considerablemente a la unidad).

$$[\text{H}]^+ \times [\text{OH}]^- = 1.012 \times 10^{-14}$$

Pero, para fines prácticos, el valor de K para el agua se toma como

$$10^{-14}$$

Estando ambos iones, H y OH, en cantidades iguales, la concentración de cualquiera de ellos quedará expresada por la raíz cuadrada de esta cantidad o sea

$$10^{-7}$$

Esto quiere decir que en diez millones de litros de agua sólo hay un gramo de hidrógeno en forma iónica, en equilibrio con 17 gramos de oxhidrilos (un ión oxhidrilo en gramos).

Si mediante la adición de un ácido, aumentamos la concentración de los iones de hidrógeno, la concentración de los oxhidrilos debe disminuir para que la constante de ionización sea siempre 10^{-14} . Por ejemplo, si la concentración de los iones de hidrógeno alcanza al gramo por litro (1×10^0) la concentración de los oxhidrilos tendrá que disminuir a 1×10^{-14} .

Como 10^{-7} representa la concentración de los iones de hidrógeno por litro en una solución neutra, en equilibrio con una concentración igual de oxhidrilos, toda concentración de hidrógeno superior a esta cifra (exponente negativo menor de 7) indica acidez; y toda concentración de hidrógeno inferior a 10^{-7} (exponente negativo mayor) indica un exceso de oxhidrilos y, por lo tanto, alcalinidad.

Con el fin de simplificar la anotación para expresar la concentración del hidrógeno iónico, se ha adoptado el símbolo pH (potencia de hidrógeno) seguido del correspondiente exponente de 10, suprimiendo el signo negativo, que se subentiende. Por ejemplo: 10^{-3} equivale a pH 3; y una concentración de 1 gramo de iones de hidrógeno por litro equivaldrá a pH 0. Para concentraciones superiores a este (exponentes positivos de 10) se empleará el signo menos. Por ejemplo, $10^{0.1}$ se expresará:

$$\text{pH}^{-0.1}$$

Según la anotación expuesta el pH representa el logaritmo del recíproco de la concentración de iones de hidrógeno por litro, o sea el logaritmo del recíproco de la normalidad del hidrógeno en forma iónica.

Cuando el pH se halla expresado en números enteros es fácil deducir a primera vista el valor de la concentración; pero cuando contiene fracciones es preciso recurrir a su carácter logarítmico para calcular la concentración exacta que representa. Ejemplo: hallar la concentración de iones de hidrógeno equivalente a pH 4,7.

Expresado esto en su forma original tenemos $10^{-4.7}$, o sea, $10^{-5} \times 10^{0.3}$. Como $10^{0.3}$ representa un número (antilogaritmo) cuyo logaritmo es 0,3 hallamos en las tablas que tal número es 2. Así, pues, pH 4,7 equivale a $2 \times 10^{-5} = 0,00002$ iones-gramos de hidrógeno por litro.

Si deseamos expresar cualquier concentración de iones-gramo de hidrógeno por litro, en términos de pH, invertimos el proceso anterior.

Ejemplo: 0,0000025 iones-gramos de hidrógeno por litro equivale a

$2,5 \times 10^{-6} = 10^{-6} \times 10^x$, donde x representa el logaritmo de 2,5 que es 0.4.

$$10^{-6} \times 10^{0.4} = 10^{-5.6}, \text{ esto es pH } 5,6$$

Debe tenerse en cuenta que si se desea expresar la concentración de los iones OH (pOH) es preciso restar el valor del pH, de 14. Así, pH 3 corresponde a pOH 11. Tales concentraciones se refieren a la unidad *ión-gramo* por litro. Si se requiere expresarlas en gramos de hidrógeno o en gramos de oxhidrilos por litro, será preciso emplear los factores 1,008 y 17 que son los equivalentes de dichos iones.

Problemas

1°. Expresar las concentraciones, en iones de hidrógeno por litro, correspondientes a los siguientes valores de pH: —1,5—0,8—3,5 y 7,5.

2°. En una solución N/10 el ácido clorhídrico se ioniza 94,8%. Calcúlese el pH de la solución.

3°. Una solución 0,01 Normal de NH_4OH se ioniza 4,15%. Calcúlese el pH de la solución y la concentración de los oxhidrilos por litro.

4°. Cuál sería el pH de la solución obtenida mezclando volúmenes iguales de soluciones pH 2 y pH 5?

Indicadores

Los indicadores son sustancias cuyas soluciones tienen la propiedad de cambiar de coloración cuando el pH llega a cierto límite. Este cambio de coloración o viraje de los indicadores no indica, necesariamente, la transición crítica de la acidez a la alcalinidad, o viceversa, como generalmente se insinúa en los cursos de química elemental. Por el contrario, muy pocos indicadores puros presentan el cambio de color exactamente en el punto neutro, es decir, con pH 7.

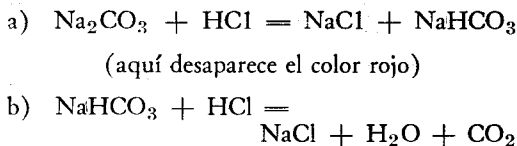
Zona de viraje de los indicadores usuales en el laboratorio

Indicador	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9
Metil - naranja	rojo	naranja	amarillo				
Rojo metilo		rojo	rosado	amarillo			
Acido resólico				amarillo	rosado	rojo	
Tornasol			rojo	morado	violeta	azul	
Fenolftaleína						incolore	rojo

Al titular con soda soluciones ácidas, empleando metil-naranja o rojo metilo como indicadores, el cambio de color se verificará *antes* de haberse alcanzado la neutralidad absoluta, quedando la solución débilmente ácida. Si empleamos la fenoltaleína sólo obtendremos la aparición del color rojo *después* de haber pasado el punto neutro y la solución quedará ligeramente alcalina. De los indicadores mencionados únicamente el ácido resólico y el tornasol nos ofrecen tintes intermedios exactamente a pH 7. También se pueden obtener indicadores mixtos que produzcan un tinte intermedio correspondiente a la neutralidad absoluta. Por ejemplo, una mezcla de azul bromotimol y rojo metilo da rojo o azul verdoso con pe haches extremos y *verde esmeralda* a pH 7.

La fenoltaleína no es un indicador adecuado para las titulaciones de hidróxido de amonio debido a que esta base se ioniza muy débilmente y, en soluciones demasiado diluídas, no alcanza a afectar a este indicador. Tampoco debe emplearse la fenoltaleína en la titulación de soluciones que contengan sales de amonio, como en la determinación del nitrógeno por el método de Kjeldahl. En este caso, cuando todo el ácido sobrante ha sido neutralizado, la gota de exceso de solución de soda, que debiera producir la coloración roja, reacciona con el sulfato de amonio presente, produciendo sulfato de sodio y amoníaco libre; pero este último, en tal dilución, produce un pH inferior a 9 que no afecta a la fenoltaleína. Para obtener la coloración roja habría que añadir un exceso de soda, introduciendo así un error considerable en la titulación. Además, la coloración no aparecería bruscamente, sino de manera muy gradual lo cual haría aún más imprecisa la neutralización.

En las titulaciones de carbonatos alcalinos el color de la fenoltaleína desaparece cuando, mediante el ácido añadido, el carbonato se ha transformado en bicarbonato, el cual no posee la alcalinidad suficiente para mantener el color rojo del indicador; por tanto, solo *la mitad* del carbonato presente es acusado por la fenoltaleína según las siguientes reacciones:



Esto nos suministra un medio para determinar la proporción de carbonatos y bicarbonatos en una solución. El ácido gastado hasta la desaparición del color rojo de la fenoltaleína, representa la mitad del carbonato; luego se agrega

methyl-orange y se continúa la titulación hasta que el color amarillo vire al anaranjado. El ácido gastado en esta segunda parte de la titulación corresponde al bicarbonato proveniente de la reacción (a) más el bicarbonato que existía originalmente en la solución; pero el volumen de ácido requerido para neutralizar el bicarbonato formado en (a) debe ser igual al gastado en la primera parte de la titulación. Así, pues: multiplicado por dos, corresponde a los carbonatos; y la diferencia entre las dos titulaciones nos dará el ácido equivalente a los bicarbonatos que existían originalmente en la solución.

Como las soluciones normales de soda empleadas en el laboratorio contienen, casi siempre, cierta cantidad de carbonato, los factores de normalidad de estas soluciones, determinados con fenoltaleína aparecen más bajos que los determinados con rojo metilo o con methyl-orange.

Amortiguación

Ya hemos visto que, según la ecuación de la constante de ionización, podemos disminuir la ionización de un ácido por la adición a la solución de cierta cantidad de una sal de este ácido, fenómeno que se ha llamado "efecto del ión común". Tal efecto se observa, principalmente con los ácidos débiles en presencia de sus sales. En el caso del ácido acético, por ejemplo, tenemos:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}^+]}{(\text{CH}_3\text{COOH})} = K$$

Si añadimos acetato de sodio a la solución aumentaremos la concentración del ión CH_3COO^- y, por tanto, la concentración del ión H^+ tendrá que disminuir si es que el valor de K ha de permanecer constante. Si ahora agregamos más ácido acético, el pH de la solución variará muy poco, pues la presencia de una gran cantidad de iones CH_3COO^- , suministrados por el acetato, impedirá la ionización del ácido agregado. Si en lugar de ácido acético agregamos un ácido fuertemente ionizable, como el HCl , tampoco habrá gran variación en el pH de la solución, pues el ácido clorhídrico agregado reaccionará con el acetato de sodio, dejando en libertad una cantidad equivalente de ácido acético, cuya ionización quedará reprimida, como ya se ha explicado. Con la adición de álcalis la disminución de los iones de hidrógeno, queda compensada por la ionización de cierta cantidad del ácido acético molecular que figura en el denominador de la ecuación, en equilibrio con sus iones.

Debido a este sistema compensador la titulación de un ácido débil, en presencia de una de

sus sales, es bastante difícil, pues no ocurre un cambio brusco en la coloración del indicador, porque el pH de la solución varía muy lentamente en proporción de la base añadida. También presentan el mismo inconveniente las titulaciones de soluciones de ácidos fuertes cuando dichas soluciones contienen una gran proporción de sales de ácidos débiles, tales como acetatos, formiatos, fosfatos, etc. El efecto es el mismo si la solución de una base que se va a titular contiene las sales mencionadas.

Experiencia de cátedra. Se demostró la diferencia en la velocidad de viraje del rojo metilo neutralizando con soda ácido clorhídrico puro y ácido clorhídrico con acetato de sodio.

El mecanismo explicado, que impide el cambio brusco de pH de un medio, recibe el nombre de *amortiguación* o *efecto amortiguador*. Los términos *buffer*, en inglés y *tampon*, en francés, son muy empleados en la literatura científica para designar este fenómeno, el cual tiene gran importancia, sobre todo en Química Biológica. El pH sanguíneo, por ejemplo, se mantiene constante gracias a la acción amortiguadora del bicarbonato de sodio, fosfato disódico y ácidos aminados, hasta el punto de que se pueden inyectar en el torrente sanguíneo cantidades apreciables de ácidos o bases sin que el pH sufra variación. También en el agua del mar y en la savia de las plantas el pH se mantiene constante por sistemas de amortiguación.

Mediante mezclas de ciertas sales, como fosfatos, citratos, boratos, etc., con soluciones de ácidos o bases, es posible obtener *soluciones amortiguadas* con determinados valores de pH de una gran estabilidad. Estas soluciones amortiguadas, con pH fijo, nos servirán más adelante para la obtención de patrones colorimétricos en la determinación exacta del pH.

Determinación colorimétrica del pH

El hecho de que el color de los indicadores cambie con la concentración de los iones de hidrógeno de las soluciones, nos suministra un medio, relativamente sencillo, para medir esta concentración. Como la zona de pH, dentro de la cual se verifica el cambio de color, es bastante estrecha para cada indicador, es preciso emplear indicadores especiales para cada zona de pH.

La mayor parte de los indicadores se venden en su forma ácida por lo cual es preciso agregarles cierta cantidad definida de hidróxido de sodio para ponerlos en condiciones de indicar correctamente el pH de la zona que les corresponde.

Para la preparación de las soluciones de estos indicadores se emplea agua destilada, libre de ácido carbónico, lo cual se consigue por ebullición en vasijas de vidrio *pyrex* durante unos diez minutos. La solución de soda N/20 no debe contener carbonatos; estos se eliminan por precipitación con hidróxido de bario antes de titular la solución.

La cantidad exacta de indicador se tritura en un mortero de ágata con el volumen calculado de soda N/20; cuando el polvo se haya disuelto completamente en la soda o, cuando haya formado con ella una pasta homogénea, se traslada, cuidadosamente, mediante pequeñas porciones de agua destilada, a un frasco volumétrico y se completa el volumen hasta la marca. Para el traslado del indicador, del mortero al frasco, *no debe emplearse el frasco lavador* con el fin de evitar la contaminación del agua con ácido carbónico al insuflar aire en el frasco.

En lugar del mortero de ágata puede emplearse un *beaker pyrex* y la culata de un tubo de ensayo, del mismo material, para triturar el polvo con la solución de soda.

Las soluciones de indicadores para la determinación exacta del pH no deben envasarse sino en frascos de vidrio neutro, como *pyrex* o *Jena*, con tapas de vidrio esmerilado. Por ningún motivo deben emplearse tapas de corcho o de caucho. Las soluciones que han de ser conservadas por algún tiempo en el laboratorio deben mantenerse al abrigo de la luz y en un lugar libre de vapores de ácidos y de amoníaco, evitando la introducción en ellas de pipetas que no estén escrupulosamente limpias y secas. Para el trabajo del laboratorio se tomará, de la solución de reserva, la cantidad necesaria para una o dos semanas. Con el fin de evitar el empleo de pipetas sería conveniente emplear, para el trabajo diario, frascos de vidrio neutro provistos de tapas con cuenta-gotas graduados a 0,5 c. c.

Los patrones colorimétricos para la comparación se obtienen mediante soluciones amortiguadas de pH exactamente conocido. En el laboratorio de la Facultad Nacional de Agronomía se han empleado, con resultados satisfactorios, las mezclas de solución 0,2 molar de fosfato disódico con solución 0,1 molar de ácido cítrico, indicadas por Mc. Ilvaine. (Véase Clark, "The Determination of Hydrogen Ions", página 116, Biblioteca de la Facultad). Se advierte que, tanto el fosfato como el ácido cítrico, deben ser reactivos de la mayor pureza, especialmente refinados para este fin. Según la proporción en que se mezclen las soluciones indicadas se pueden obtener valores de pH desde 2,2 hasta 8. Hemos observado que, en nuestros climas tropicales, es-

tas soluciones son fácilmente atacadas por hongos quedando inservibles en el curso de pocos días; por lo tanto, para la preparación de patrones permanentes es preciso tomar precauciones especiales con el fin de evitar la contaminación.

Para la preparación de los patrones se emplean tubos de vidrio neutro, de tamaño mediano y de igual calibre. Las diferencias de calibre se pueden apreciar vertiendo en cada tubo 10 c. c. de agua mediante una pipeta. Sólo se emplearán los tubos en los que el nivel del líquido llega a la misma altura; en cada tubo se marcará este nivel. Una vez limpios y secos, se pone en cada uno 0,5 c. c. del indicador y se completa el volumen hasta la marca de 10 c. c. con la solución amortiguada correspondiente. Los tubos se cierran al soplete o se taponan con corchos nuevos y parafinados. Estos patrones deben protegerse de la luz, la cual altera su coloración.

Si la muestra que se va a examinar ha de filtrarse, lo cual no es aconsejable, el filtro debe ser lavado previamente con agua destilada hervida, hasta que la reacción del agua que pasa sea absolutamente neutra. Siempre que sea posible se preferirá la centrifugación o la sedimentación. Para la determinación del pH de los suelos se emplea, generalmente, 1 parte de muestra por 5 de agua destilada libre de CO_2 . Después de agitar durante un minuto, la suspensión se centrifuga y se emplea el líquido claro para la determinación. Algunos acostumbran dejar la muestra en contacto con el agua durante 24 horas antes de centrifugar. Más adelante, al tratar sobre el pH de los suelos, volveremos sobre este punto.

Para la comparación se emplean tubos de vidrio neutro, de tamaño y calibre interno igual al de los tubos empleados para los patrones, con una marca que indique 10 c. c., hasta la cual se hará llegar el nivel de líquido que se va a examinar, después de haber agregado 0,5 c. c. del indicador. Si la coloración obtenida llega a uno de los límites extremos, por ejemplo a pH 6 o pH 7,6 con el azul bromotimol, será preciso ensayar el rojo metilo o el rojo fenol.

La comparación de los colores se lleva a cabo en un bloque de madera, con doble hilera de agujeros para insertar los tubos; y perforaciones, rectangulares o circulares, que atraviesen el bloque de lado a lado, en ángulo recto con los tubos, de manera que cada par de estos quede cruzado por la visual.

A cada lado del tubo que contiene el líquido, cuyo pH se va a determinar, se colocan los dos patrones cuya coloración sea más semejante a la de la muestra y, de entre los dos se elegirá el

más concordante. Esto, naturalmente, si se trata de líquidos que no presenten enturbiamiento o coloración que enmascare el color del indicador. Para líquidos turbios o coloreados será preciso compensar el enturbiamiento o coloración colocando, detrás del patrón, un tubo del mismo calibre con la muestra *sin indicador*; para compensar el menor espesor de líquido se colocará detrás de la muestra que contiene el indicador, un tubo con agua destilada.

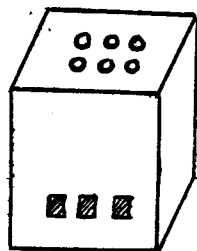


Fig. 2
Comparador

Método de las gotas de Gillespie

El empleo de este método hace innecesario el uso de soluciones amortiguadas cuya preparación exacta exige muchos requisitos. El método se basa en el hecho de que la coloración producida en un indicador, por determinado pH, consiste de una mezcla, en proporciones perfectamente definidas, de los colores correspondientes a los extremos de acidez y de alcalinidad. Por ejemplo: el azul bromotimol, en su forma ácida extrema, es amarillo, y azul puro en su forma alcalina. Si ponemos 5 gotas del primero en un tubo de ensayo y en otro tubo de igual calibre ponemos 5 gotas del segundo y los diluimos ambos a 5, c. c. con agua destilada, al colocar los tubos, uno detrás del otro, la luz que pasa a través de ambos tubos yuxtapuestos tendrá un color azul-verdoso, correspondiente al que presentarían 10 gotas del indicador diluidas a 5 c. c. con una solución de pH 7,1. De esta manera, variando la proporción de las gotas de la forma ácida y la forma alcalina, de modo que el total de gotas entre los dos tubos sea siempre diez, podremos preparar una serie de pares de tubos que reproduzcan las coloraciones correspondientes a todos los valores de pH que es capaz de acusar el indicador.

Para la forma alcalina se pone en cada tubo de ensayo una gota de solución N/20 de NaOH y se añaden las gotas de indicador que figuran en la primera columna de la tabla. Luego se

completa el volumen a 5, c. c. con agua destilada libre de CO_2 . Cuando la proporción de gotas es de 1,5 y 8,5 se duplican las cantidades indicadas y la dilución se lleva a 10 c. c.

Para la forma ácida, con excepción del azul bromofenol y el rojo cresol, se pone en cada tubo una gota de HCl N/20 y las gotas de indicador que figuran en la segunda columna de la tabla, completando luego el volumen a 5 c. c. con agua destilada. Para el azul bromofenol se emplea 1 c. c. de HCl N/20 y para el rojo cresol 1 gota de solución de KH_2PO_4 al 2%.

Se advierte que para la preparación de las soluciones de indicadores que se usan en este método debe emplearse 1,1 veces más de NaOH N/20 por 0,1 gramo de indicador que la indicada en otro lugar para la preparación usual. El autor del método aconseja emplear, para la solución de rojo metilo, alcohol neutro, en lugar de agua, cuando se ha de usar para la determinación de pH en muestras de suelo.

El aparato comparador para este método es semejante al que ya se ha descrito, con la diferencia de que lleva tres hileras de agujeros para los tubos.

En un tubo de diámetro igual al de los patrones se ponen 10 gotas del indicador elegido y se

líquido de los dos tubos patrones. Si la muestra es coloreada o turbia se coloca detrás de los patrones, un tercer tubo con muestra *sin indicador* que se compensará colocando *dos* tubos con agua destilada detrás de la muestra que contiene el indicador. (V. Clark "The Determination of Hydrogen Ions" pg. 127 y siguientes).

Las determinaciones colorimétricas del pH son susceptibles de varios errores. Fuera de los errores de manipulación y los errores debidos a defectos visuales para la diferenciación de matices delicados y aquellos que dependen de la calidad de los indicadores, pueden ocurrir otros errores debidos a la presencia de ciertas sustancias, principalmente proteínas y sales. Las primeras obran por absorción del colorante. La acción de las segundas es aún bastante obscura, pues los errores que producen pueden ser positivos o negativos y diferentes para cada indicador. Los errores debidos a las sales y proteínas pueden llegar hasta 0,35 pH. (V. Clark, obra citada, pg. 118).

Indicadores Universales

Mediante la mezcla de dos o más indicadores se pueden obtener indicadores capaces de acusar valores de pH dentro de una zona bastante amplia. A tales mezclas se les ha dado el nombre de "indicadores universales". Debido, precisa-

Preparación de patrones por el método de las gotas.

Gotas de indicador		Azul bromofenol pH	Rojo metilo pH	Azul bromotimol pH	Rojo Fenol pH	Rojo cresol pH
Forma alcalina	Forma ácida					
1	9	3,1	4,05	6,15	6,75	7,15
1,5	8,5	3,3	4,25	6,35	6,95	7,35
2	8	3,5	4,4	6,5	7,1	7,5
3	7	3,7	4,6	6,7	7,3	7,7
4	6	3,9	4,8	6,9	7,5	7,9
5	5	4,1	5,0	7,1	7,7	8,1
6	4	4,3	5,2	7,3	7,9	8,3
7	3	4,5	5,4	7,5	8,1	8,5
8	2	4,7	5,6	7,7	8,3	8,7
8,5	1,5	4,8	5,75	7,85	8,45	8,85
9	1	5,0	5,95	8,05	8,65	9,05

completa el volumen a 5 c. c. con la solución cuyo pH se va a determinar. Para líquidos incoloros y cristalinos se insertan los dos tubos, que forman el patrón para determinado pH, uno detrás de otro; al lado se coloca la muestra con las diez gotas de indicador y, detrás de ella, un tubo con agua destilada para igualar el espesor del

mente, a la amplitud de los límites que abarcan, la zona de color correspondiente a determinado pH en estos indicadores es demasiado estrecha y, por lo tanto, su exactitud es muy inferior a la de los indicadores puros. Los indicadores universales son muy empleados para determinaciones que no requieren mucha precisión y para

determinaciones preliminares, con el fin de elegir el indicador más conveniente para una determinación exacta. El indicador *Soiltex*, que es de este tipo puede indicar valores de pH desde 3 hasta 9. Se prepara disolviendo 0,24 g. de ácido rosólico y 0,04 g. de verde bromocresol en alcohol neutro y diluyendo la solución a 1 litro. Este indicador es especial para suelos y se supone que debe dar los siguientes colores:

pH	3	amarillo
"	4	café
"	5	verde
"	6	verde oscuro
"	7	azul claro
"	8	violado
"	9	rojo violado.

En los ensayos verificados con este indicador en el laboratorio de la Facultad Nacional de Agronomía no se han podido obtener resultados satisfactorios, debido, posiblemente, a la calidad del ácido rosólico empleado. Tiende a dar valores demasiado bajos, a veces con errores de más de una unidad de pH. La coloración correspondiente a pH 9 no la hemos podido obtener en el breve tiempo indicado en las instrucciones ni aún empleando soluciones alcalinas con pH superior a 10; pero es un hecho curioso que los suelos alcalinos, dejados en contacto con el indicador de un día para otro, llegan a producir tal coloración. Esto se debe, probablemente, a una absorción del verde bromocresol por los coloides del suelo, quedando en solución un exceso de ácido rosólico que intensifica la coloración roja. Hemos observado, además, que en este indicador es muy difícil diferenciar, en la práctica, los tonos de verde correspondientes a pH 5 y pH 6.

Como los indicadores en forma líquida se alteran rápidamente por absorción de ácido carbónico o por alcalinización en los envases, en el laboratorio de la Facultad se ha desarrollado una fórmula para un indicador en polvo o en pastillas, que se disuelve en agua destilada en el momento de usarlo. El indicador seco se conserva por tiempo indefinido, en frascos bien tapados, y acusa un pH entre 3,5 y 7,6, límites entre los cuales se hallan la mayoría de nuestros suelos. Se emplea, principalmente, para trabajos en el campo con el fin de adquirir una idea aproximada del requisito de cal de los suelos. Se prepara de la manera siguiente.

Azul bromotimol	0,20	gramos
Rojo metilo	0,06	gramos
Na ₂ CO ₃ (anhidro)	0,035	gramos
Azúcar puro en polvo	45,000	gramos

El azul bromotimol, el rojo metilo y el carbonato se trituran juntos en un mortero de ágata hasta formar una mezcla homogénea; luego se añaden dos o tres gramos del polvo de azúcar y se incorpora íntimamente con los indicadores y el carbonato, moliendo el conjunto y mezclando mediante una espátula inoxidable. Así se continúa hasta que se haya añadido todo el azúcar para formar una mezcla perfecta. El polvo se traslada a un *beaker* pyrex y se humedece con unos 5 c. c. de agua destilada, libre de CO₂. Mediante una varilla de vidrio neutro o, con la culata de un tubo de ensayo "pyrex", se mezcla todo hasta obtener una pasta homogénea que no presente puntos rojos. (Estos indicarían que los componentes se hallan imperfectamente mezclados). El beaker con la pasta se deja en un desecador de cloruro de calcio hasta que la pasta se haya secado completamente; entonces se traslada la masa seca al mortero de ágata donde se tritura para obtener un polvo fino. El indicador se ensaya disolviendo 0,24 g. del polvo en 1,5 c. c. de agua destilada, libre de CO₂, en un pequeño tubo de prueba (75×10 mm.). En estas condiciones debe obtenerse una solución de color verde puro, de tono muy aproximadamente igual al correspondiente a pH 7 impreso en la hoja de instrucciones. Si el tono resultare de un verde azulado o demasiado amarillo, será preciso corregir el indicador. Para calcular la corrección se disuelve un gramo del polvo en 6 c. c. de agua destilada neutra, en un tubo de ensayo escrupulosamente limpio; mediante una bureta se añade, gota a gota una solución N/50 de NaOH o de HCl, según sea del caso, hasta obtener el color verde puro requerido. Por el volumen de solución empleada se calcula la cantidad que será preciso añadir al polvo restante. La mezcla del polvo con la solución se lleva a cabo en un vaso pyrex. Si la cantidad de solución calculada no fuere suficiente para empastar el polvo, se añadirá una pequeña cantidad de agua destilada. La pasta, que no debe quedar demasiado húmeda, se pondrá a secar y se pulverizará como ya se ha indicado. El polvo se guarda en frascos tapados herméticamente o se comprime en pastillas de 0,244 gramos, cada una de las cuales se disuelve en 1, c. c. de agua destilada para obtener la solución necesaria para el ensayo de 0,040 g. de suelo.

Es indispensable ensayar previamente el azúcar que se va a emplear para cerciorarse de que da una solución aproximadamente neutra. Como el azúcar que se vende en el comercio, en forma de polvo fino, suele contener un pequeño porcentaje de almidón o de harina, que causan cierta turbidez en la solución, es preferible emplear

azúcar refinado muy puro, triturado previamente en el laboratorio hasta obtener un polvo impalpable.

Si se desea preparar el indicador en forma de solución, para conservar en el laboratorio, es preciso prescindir del azúcar para evitar fermentaciones. La mezcla de los indicadores con el carbonato se humedece, en un pequeño vaso pyrex, con unas gotas de agua destilada y se deja secar en un desecador de cloruro de calcio para facilitar la expulsión del CO_2 . Cuando la mezcla se haya secado completamente, se disuelve en agua destilada neutra y se traslada a un frasco volumétrico de 500 c. c., empleando varios lavados sucesivos del vaso para que el traslado sea cuantitativo; luego se agrega agua hasta completar unos 400 c. c. La solución debe ensayarse poniendo unas pocas gotas en un pequeño tubo de ensayo que contenga de uno a dos centímetros cúbicos de agua destilada, libre de CO_2 ; si la coloración obtenida no es de un verde puro, se corregirá añadiendo, poco a poco, una solución N/50 de soda o de ácido clorhídrico hasta obtener la coloración requerida; luego se completa el volumen a 500 c. c. Para el uso esta solución se diluye con agua destilada, neutra, en la proporción de una parte de solución por 3,5 partes de agua.

Observaciones: Al preparar el indicador en polvo es preciso humedecerlo y secarlo, antes de ensayarlo, por dos razones: para obtener una mezcla más homogénea y para dar lugar a la expulsión del ácido carbónico que pueda producirse al reaccionar el carbonato con los indicadores, el cual quedaría en la solución produciendo un verde demasiado amarillo en lugar del verde puro correspondiente a la neutralidad.

Ultimamente hemos simplificado la preparación de la pasta, tratando la mezcla de azul bromotimol y rojo metilo con una solución al 1% de carbonato de sodio, hasta obtener el color verde requerido, en lugar de emplear el carbonato en polvo que puede dar lugar a errores debido a que la calidad del azul bromotimol y del rojo metilo no es siempre constante.

MÉTODOS ELECTROMÉTRICOS

Tensión electrolítica

Cuando se sumerge una barra de un metal en una solución de una sal de dicho metal, se produce una tendencia de los átomos metálicos a abandonar la barra para pasar a la solución en forma de iones positivos, dejando electrones o cargas negativas en la barra. En algunos metales, como el cobre y la plata, esta tendencia o tensión electrolítica es inferior a la tendencia de los iones metálicos de la solución a adherirse a la barra.

En este caso la barra adquirirá cargas positivas y el líquido quedará cargado negativamente. Así, pues, en ambos casos se establecerá una diferencia de potencial entre el líquido y la barra (1).

Las posibilidades que tienen los átomos de un metal para abandonar la barra y pasar a la solución en forma iónica, serán tanto menores cuanto mayor sea la concentración de los iones de dicho metal que ya existen en la solución. Por lo tanto, el potencial eléctrico adquirido por la barra disminuirá a medida que aumentamos la concentración de los iones metálicos en la solución; de manera que, midiendo la diferencia de potencia entre la barra y el líquido, es posible calcular dicha concentración.

La variación del potencial eléctrico de una barra metálica o electrodo, con la concentración de los iones del mismo metal que se encuentran en la solución, en que se halla sumergido el electrodo, *tiene el mismo valor para todos los iones monovalentes y es proporcional al logaritmo del recíproco de la concentración iónica, expresada en iones gramos por litro.*

El electrodo de hidrógeno

Una lámina de platino esponjoso o de paladio, saturada de hidrógeno a la presión de una atmósfera, actúa como una barra o electrodo de hidrógeno puro. Si sumergimos dicha lámina en una solución que contenga iones de hidrógeno, adquirirá un potencial negativo con respecto al líquido y esta diferencia de potencial variará con la concentración de los iones de hidrógeno de una manera proporcional al logaritmo del recíproco de esta concentración, esto es, en forma proporcional al pH de la solución.

La variación del potencial es de 0,0591 voltios por cada unidad de pH.

Según lo expuesto, la diferencia de potencial entre el electrodo de hidrógeno y una solución de pH 0, o sea, la que contiene un gramo equivalente de iones de hidrógeno por litro, *debe ser considerada como cero.*

Nótese que siempre nos hemos referido a la *variación* del potencial con la concentración iónica y no al potencial absoluto, del cual se conoce muy poco o nada. Así como en un principio se le asignó, arbitrariamente, al hidrógeno el peso atómico de 1, se ha convenido en llamar "cero" al potencial producido en las condiciones descritas. Tomando como base este supuesto potencial

(1) Al conectar el metal con el líquido mediante un alambre, la corriente electrónica, irá del extremo negativo al positivo; pero según el punto de vista antiguo, la corriente va en sentido contrario, lo cual se continúa aceptando hoy por comodidad.

de cero para el hidrógeno, en equilibrio con una solución normal de sus iones, se han calculado todos los potenciales de los elementos en la serie electroquímica. Tales potenciales representan, por lo tanto, valores puramente relativos.

Se entiende por "electrodo normal de hidrógeno" una lámina de platino esponjoso que se mantiene saturada de hidrógeno, a la presión de una atmósfera, mediante una corriente de este gas, sumergida en una solución que contenga un gramo-equivalente de iones de hidrógeno por litro. La diferencia de potencial entre el electrodo y el líquido se considera como cero a cualquier temperatura.

Para evitar confusiones en algunos estudiantes, no está por demás advertir que el hidrógeno gaseoso que se hace pasar a través de la solución, para mantener la saturación de la lámina, se halla en *estado molecular* y no afecta, en lo más mínimo, la concentración de los iones en la solución. Sólo una ínfima parte del hidrógeno absorbido por el platino puede pasar el estado iónico siempre que el pH de la solución sea superior a cero.

jante y, entre las terminales de los dos electrodos, se conectaría un milivoltímetro. Mediante el potencial E, indicado por el instrumento, calcularíamos el pH según la relación que ya conocemos:

$$\text{pH} = \frac{E}{0,0591}$$

Mediante tal disposición, aunque teóricamente correcta, no podríamos obtener resultados aceptables en la práctica. En primer lugar, la indicación del milivoltímetro sería inestable e inexacta debido a la polarización de los electrodos. Además, el electrodo normal de hidrógeno, tomado en este caso como electrodo de referencia, es un electrodo que no se emplea mucho en la práctica debido a la dificultad que ofrece la preparación exacta de una solución con la elevada concentración de un *ión-gramo* de hidrógeno por litro.

En las determinaciones del pH mediante el electrodo de hidrógeno se emplea, como electro-

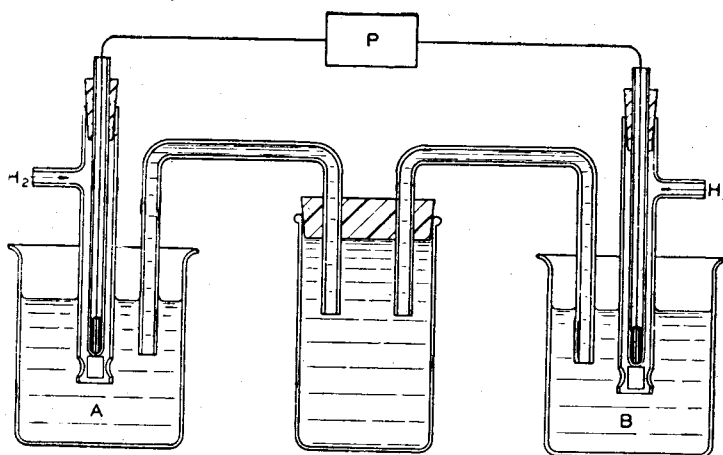


Fig. 3.

Con los datos anotados se puede comprender fácilmente la forma teórica para la determinación del pH de una solución mediante el electrodo de hidrógeno. Una lámina de platino, recubierta de negro de platino y unida al extremo de un conductor debidamente protegido por un tubo de vidrio, se introduciría en la solución a través de la cual se haría pasar una corriente de hidrógeno puro. El líquido de esta "media pila" se uniría mediante un puente formado por un tubo de vidrio, lleno de gelatina de agar con cloruro de potasio, con el líquido de un electrodo normal de hidrógeno de construcción seme-

do de referencia, cualquier electrodo de potencial exactamente conocido y fácilmente reproducible. El electrodo de calomel, cuya construcción indicaremos más adelante, es uno de los más empleados. Es evidente que, en este caso, no siendo cero el potencial del electrodo de referencia, debemos introducir en la fórmula el potencial del electrodo empleado, pues el potencial obtenido de la combinación representa la diferencia entre los potenciales de los dos electrodos. Si llamamos E_r el potencial del electrodo de referencia, la fórmula para el valor del pH a la presión de 760 mm. sería:

$$\text{pH} = \frac{E - E_r}{0,0591}$$

El método del electrodo de hidrógeno para la determinación del pH es aún el más exacto (en manos expertas) y se considera como el patrón para la comparación de los demás sistemas y aparatos que se usan con tal fin. Sin embargo, su montaje y manipulación exigen tantos requisitos que su empleo ha quedado limitado a los laboratorios de investigación. En primer lugar, el hidrógeno debe ser de la mayor pureza. Los electrodos son, por lo general, de formas complicadas y exigen sistemas de agitación mecánica mientras se hace la determinación. Como las variaciones diarias de la presión atmosférica y el valor de esta a distintas alturas sobre el nivel del mar influyen en la exactitud de las determinaciones, es preciso disponer de un buen barómetro e introducir en las fórmulas el factor presión. Debido a estos inconvenientes el electrodo de hidrógeno es inapropiado para determinaciones de rutina, en las cuales ha sido reemplazado por otros electrodos más prácticos, como el de quinhidrona, el de antimonio y el de vidrio.

Electrodo de calomel

Ya hemos visto que para medir el potencial del electrodo de hidrógeno, que puede considerarse como la *mitad de una pila*, es preciso completar el circuito conectando el líquido del electrodo, mediante un electrolito neutro (solución de KCl) con el líquido de otra media-pila, de potencial conocido, que recibe el nombre de "electrodo de referencia". También mencionamos la media-pila o electrodo de calomel saturado como uno de los más empleados con tal fin.

En el electrodo de calomel, el mercurio metálico, en contacto con una suspensión de cloruro mercurioso que suministra iones de Hg^+ , adquiere una carga positiva por la tendencia de los iones de mercurio a incorporarse al metal. En la fig. 4 se representa una de las formas usuales del electrodo de calomel. (Para mayores detalles y otras formas de vasijas vease Clark "*The Determination of Hydrogen Ions*"; segunda ed., pgs. 191 y siguientes).

Por el fondo de la ampolla inferior (A) penetra un alambre de platino que establece conexión con el mercurio, químicamente puro, que contiene dicha ampolla. En la ampolla superior D, sobre el mercurio, hay una pasta de calomel puro y mercurio finamente dividido. El recipiente y el sifón B contienen una solución saturada de cloruro de potasio químicamente puro. Mediante un tubo de caucho y una pinza P se

regula la entrada del aire, para eliminar, cuando sea preciso, algunas gotas de la solución de cloruro de potasio por la abertura E del sifón, destinada a establecer la conexión con el líquido del electrodo que se desea medir. Algunos investigadores creen conveniente mantener el electrodo completamente lleno con la solución de cloruro de potasio para excluir completamente el aire, pero aún no han llegado a un acuerdo sobre este punto. Si el electrodo se va a usar inmediatamente la solución de cloruro de potasio debe saturarse con calomel antes de introducirla en el tubo.

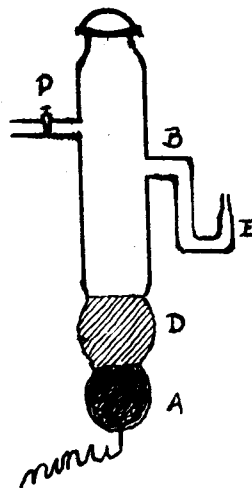


Fig. 4

El objeto de mezclar el calomel con mercurio finamente dividido, es el de impedir la formación de bicloruro de mercurio, el cual alteraría el valor del potencial.

El electrodo de calomel, saturado comparado con el electrodo normal de hidrógeno, o sea a pH 0, tiene un potencial de 0,2458 voltios a una temperatura de 25° C., valor casi universalmente aceptado hasta hoy. Sin embargo, Malcolm Dole en su obra "*The Glass Electrode*", publicada en 1941, recomienda el valor de 0,2450, obtenido por Hitchcock en 1937, como el potencial más aceptable para este electrodo. Por ahora continuaremos empleando el valor clásico de 0,2458.

En lugar de emplear una solución saturada de cloruro de potasio, el electrodo de calomel también se prepara con soluciones de esta sal en concentraciones de 3, 5 N, 1 N y 0, 1 N., que dan un potencial distinto en cada caso y tienen ventajas especiales para determinados fines. Aunque el electrodo decinormal de calomel puede dar resultados más exactos en trabajos de gran preci-

sión, el electrodo saturado tiene sobre los demás la ventaja de su mayor constancia.

La asociación de un electrodo de hidrógeno con cualquier electrodo de referencia se designa en la literatura científica con la denominación de "cadena gaseosa".

El potenciómetro

Ya hemos aludido al hecho de que un milivoltímetro, conectado en serie con las terminales de un sistema de electrodos, no puede darnos una indicación exacta del potencial, el cual disminuye rápidamente por la polarización de los electrodos. Hay, además un consumo de energía para vencer la resistencia de los líquidos.

El método más apropiado para medir el potencial de una combinación de electrodos, sin mayor polarización ni consumo de energía, consiste en oponer, al potencial de los electrodos, un potencial fácilmente regulable hasta que cese el paso de corriente por el circuito. Entonces el potencial empleado será igual al que suministra la pila o combinación de electrodos.

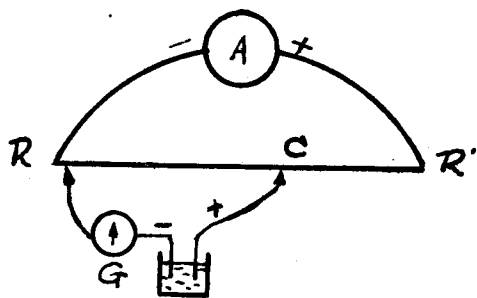


Fig. 5

En la figura 5 A representa una pila seca o batería, cuyas terminales se conectan a una resistencia R R'. En el extremo R de la resistencia se conecta un galvanómetro G, en serie con la pila o combinación de electrodos, X, cuyo potencial se va a medir. El extremo C de la terminal positiva de la pila hace contacto con la resistencia R R', a lo largo de la cual puede moverse a voluntad.

Es evidente que el potencial de la batería A sufre una disminución gradual de R a R' por el gasto de energía al vencer la resistencia, de manera que entre el extremo R y el contacto C habrá una diferencia de potencial que podemos aumentar o disminuir a voluntad corriendo a C hacia al derecha o hacia la izquierda. Cuando C se encuentra en el punto R la diferencia de potencial será cero; cuando se encuentra en R' el potencial que oponemos al de la pila X alcanza-

rá su máximo. Mientras el potencial en el punto C no sea igual al de la pila, la desviación de la aguja del galvanómetro indicará el paso de corriente; la aguja quedará inmóvil cuando se ha alcanzado el equilibrio.

Si, durante la operación, mantenemos conectado, en paralelo, un milivoltímetro entre las terminales R y C, este nos indicará en cualquier momento la diferencia de potencial entre dichas terminales. Cuando logramos colocar el contacto C en el punto preciso para que el galvanómetro no indique corriente, el potencial indicado por el milivoltímetro será igual al de la pila X.

Siendo la resistencia R R' uniforme y conociendo la diferencia de potencial entre sus extremos, podemos prescindir del milivoltímetro intercalando entre estos una escala graduada en voltios y fracciones de voltio, que nos indicará el potencial correspondiente a cualquier posición del contacto C. Suponiendo que la diferencia de potencial entre R y R' sea de un voltio y la longitud del alambre un metro, cada milímetro representará un milivoltio.

Durante las determinaciones potenciométricas el circuito del galvanómetro no debe permanecer cerrado para evitar la polarización de la pila cuyo potencial se trata de medir; este circuito *solo se cierra momentáneamente*, mediante un contacto de resorte, cada vez que se corre la terminal C para cerciorarse si se ha alcanzado el equilibrio.

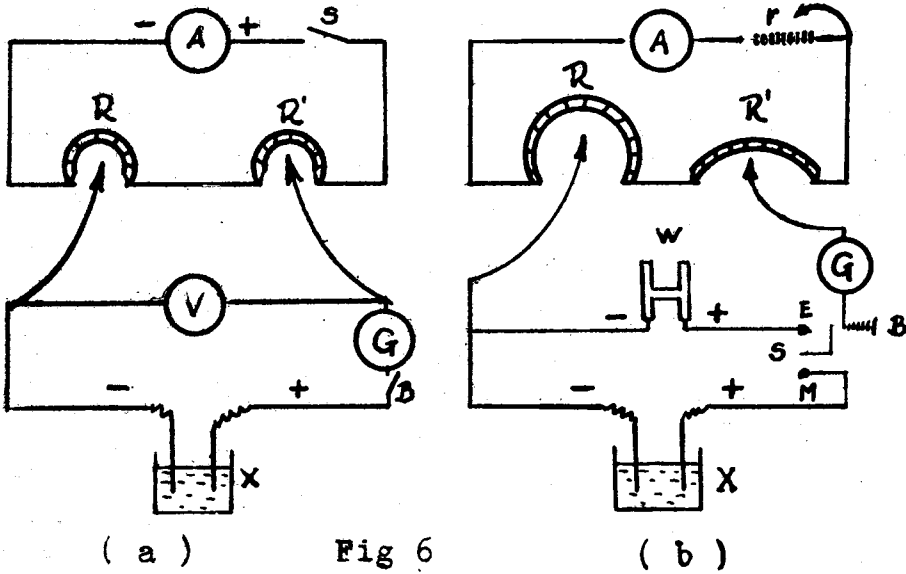
En la práctica, en lugar de una resistencia, se emplean dos, cada una con su contacto respectivo. La resistencia mayor se emplea para buscar el equilibrio aproximado; cuando éste se ha conseguido se emplea la resistencia menor para facilitar el ajuste final en el punto de equilibrio. Tales resistencias se disponen, generalmente, en forma circular con el fin de obtener aparatos más compactos.

Los galvanómetros que se emplean en las medidas potenciométricas deben ser de una gran sensibilidad para acusar las debilísimas corrientes producidas por los electrodos, las cuales se debilitan aún más cuando el contacto se halla próximo al punto de equilibrio. Cabe aquí prevenir al estudiante contra el error, muy generalizado, de confundir el potencial con la intensidad de una corriente. La diferencia de potencial entre dos electrodos puede llegar a ser mayor de un voltio; sin embargo, es posible que la cantidad de corriente suministrada sea mucho menor de un miliamperio, debido a las resistencias del circuito. La sensibilidad del galvanómetro debe hallarse de acuerdo con la precisión del voltímetro o del potenciómetro; cuando estos instrumen-

tos pueden indicar correctamente un milivoltio, el galvanómetro empleado debe tener una sensibilidad de una diezmillonésima de amperio por división, por lo menos.

Describimos a continuación los circuitos de un

de rigor introducir una resistencia variable en r , con el fin de verificar la constancia del potencial antes de emplear el aparato. Esta verificación se lleva a cabo introduciendo en el circuito del galvanómetro, en oposición a la batería A,



potenciómetro comercial con voltímetro, típico de aparatos de precio módico destinados a medidas de poca precisión (0.1 de pH, más o menos). En la figura de la derecha se representa el esquema de un potenciómetro sin voltímetro.

El voltímetro V , (diagrama (a), fig. 6 está graduado de 0 a 300 milivoltios, con divisiones de 10 milivoltios y subdivisiones de 5 milivoltios. S representa el switch del circuito de la batería. R y R' son dos resistencias, la una de 50 ohmios, para hallar el equilibrio aproximado y la otra de 6 ohmios para completar el equilibrio. Ambas funciones mediante sendos botones que se encuentran en el tablero de la caja. B es un botón de resorte para el circuito del galvanómetro G . La pila o combinación de electrodos, cuyo potencial se va a determinar se representa en X .

En los aparatos de mayor precisión, (diagrama (b)) se prescinde del milivoltímetro y se gradúa en milivoltios la caída de potencial en las resistencia R y R' . En este caso, para que la indicación de la escala pueda ser correcta, es preciso que el valor de la diferencia de potencial entre los extremos de estas resistencias sea siempre el mismo. Como el empleo de distintas baterías en A , y el desgaste natural de éstas, necesariamente causan variaciones en dicho potencial, es

una pila W , llamada "pila patrón", de potencial muy constante y exactamente conocido hasta el cuarto lugar decimal. Dicha pila se introduce en el circuito poniendo en la posición E el switch S . En estas condiciones, si se colocan los contactos de las resistencias R y R' en los guarismos de la escala correspondiente al valor del potencial de la pila patrón, no debe ocurrir deflexión en la aguja del galvanómetro al oprimir el botón B , si el potencial suministrado por la batería A es correcto. Si hay deflexión en el galvanómetro, será preciso graduar la resistencia r hasta que, al oprimir el botón B , la aguja quede inmóvil. Una vez obtenido el equilibrio, se desconecta la pila patrón del circuito mediante el doble switch S y, en su lugar, se conecta la pila desconocida X pasando el switch a la posición M . Entonces se procede a mover las manecillas de las resistencias hasta obtener el equilibrio. El potencial de X queda directamente indicado en los cuadrantes.

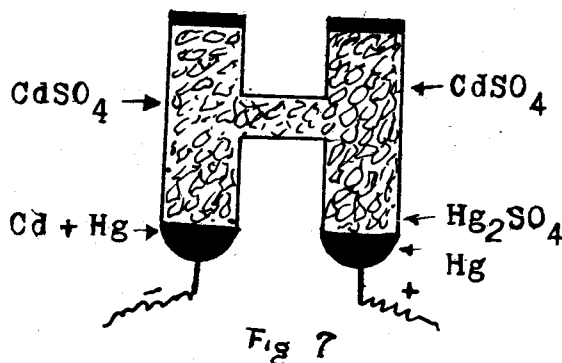
En esta clase de aparatos la resistencia R' está formada por una serie de carretes, colocados en círculo, cada uno de los cuales introduce una resistencia que causa una caída de potencial de 100 milivoltios, de manera que cada división de la escala corresponde a 0,1 voltio. La resistencia R consiste en un alambre liso de calibre muy

uniforme dispuestos en forma circular, cuya resistencia total está calculada para producir una diferencia de potencial entre sus extremos, equivalente a 100 milivoltios. El círculo que recorre la manecilla del contacto comprende cien divisiones equivalentes a 0,001 voltio cada una. En algunos aparatos de gran precisión esta resistencia va colocada al rededor de un gran tambor giratorio que lleva las graduaciones que permiten la apreciación de centésimas de milivoltio. Ciertos aparatos permiten la apreciación de milésimas de milivoltio y aún de diezmilésimas.

corriente que pasa por ella es mayor de una diezmilésima de amperio.

El electrodo de quinhidrona

La quinhidrona, $C_6H_4(OH)_2$. $C_6H_4O_2$, es una sustancia de color café verdoso, formada por una molécula de hidroquinona y una molécula de quinona, que en la fórmula aparecen separadas por un punto. Este producto es de escasa solubilidad en el agua. La pequeña cantidad que se disuelve se disocia en sus moléculas

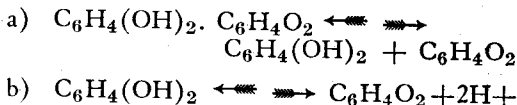


Pila patrón

La pila patrón generalmente empleada es la de Weston, formada por un electrodo de cadmio, en forma de amalgama, en equilibrio con iones de cadmio suministrados por una pasta de sulfato de cadmio; y un electrodo de mercurio, en equilibrio con iones mercuriosos suministrados por una pasta de sulfato mercurioso. La conexión electrolítica entre ambos electrodos la forma la pasta húmeda de sulfato de cadmio. (Fig. 7).

El potencial de la pila normal de Weston, fijado por una comisión internacional, es de 1.0183 voltios a 20°C. Sin embargo se constituyen pilas de Weston con potenciales ligeramente distintos; por lo tanto, es preciso cerciorarse del potencial exacto de la pila que se va a emplear. El potencial de una pila patrón debe estar debidamente certificado por la oficina de pesas y medidas del país de origen. Dicho potencial debe verificarse, por lo menos, cada año, comparando la pila, en un *potenciómetro* de alta precisión, con otra pila similar que haya sido recientemente calibrada. Nunca debe emplearse un milivoltímetro para esta operación. Sólo debe permanecer en el circuito cerrado momentáneamente, para probar el equilibrio; de lo contrario la pila se polariza y queda inservible, sobre todo si la

componentes. Uno de los productos de la disociación, la hidroquinona, se ioniza a su vez, según se expresa a continuación:



El equilibrio (b) depende de la concentración de iones de hidrógeno que previamente existen en la solución. Si la solución contiene cantidades equimoleculares de quinona e hidroquinona, como es el caso según vemos por la disociación en (a), el potencial producido en un electrodo de platino, en contacto con la solución, varía con el pH del líquido lo mismo que en un electrodo de hidrógeno, es decir, en la proporción de 0,0591 voltios por cada unidad de pH a 25°C. Para que esta condición se cumpla es preciso que la disociación de la hidroquinona sea casi insignificante, como lo es en medio ácido. En medio alcalino la disociación de la hidroquinona es considerable por lo cual este electrodo no debe emplearse en soluciones con un pH superior a 9.

El electrodo de quinhidrona, comparado con un electrodo normal de hidrógeno, (pH 0) produce una diferencia de potencial de 0,6990 V. a 25°C. Así pues, al emplearlo con el electrodo de

calomel saturado, en una solución de pH 0, la diferencia de potencial de la combinación sería la diferencia entre este valor y 0,2458, que es el potencial del electrodo de calomel saturado a pH 0. De tal diferencia que es 0,4532, debe restarse el valor E, dado por el potenciómetro, con el fin de obtener el potencial debido al pH de la solución. Entonces la fórmula para el electrodo de quinhidrona con el electrodo de calomel saturado queda así:

$$\text{pH} = \frac{0,4532 - E}{0,0591} \text{ a } 25^\circ \text{ C.}$$

En esta combinación de electrodos, convencionalmente se le asigna al mercurio del electrodo de calomel el signo positivo, y el signo *negativo* al platino del electrodo de quinhidrona, lo cual haría negativa la diferencia 0,4532 y como tal la consigna Malcolm Dole en su obra "The Glass Electrodes", pg. 19. Extremando hasta este punto el convencionalismo en materia de signos, creemos que no se hace más que confundir al estudiante. Desde el punto de vista electroquímico, *ambos* polos son positivos. A pH 0 el potencial del platino en la quinhidrona es 0,4532 voltios *mas* positivo que el mercurio del electrodo de calomel, lo cual significa que la dirección de la corriente, en el circuito exterior, será del platino al mercurio, que debe considerarse *negativo* con relación al platino de la quinhidrona. Así, pues, el polo del electrodo de calomel debe conectarse en principio, a la terminal negativa del potenciómetro. Sin embargo, cuando el pH de la solución es superior a pH 7,67, para el cual E es cero, el potencial del electrodo de quinhidrona es menos positivo que el potencial del electrodo de calomel. Por lo tanto, la dirección de la corriente suministrada por la combinación de electrodos, cambiará de dirección y ya no se opondrá a la del potenciómetro sino que se sumará a ella, haciéndose imposible la obtención del equilibrio. En este caso será preciso reversar las conexiones. Entonces el valor de E en la fórmula debe llevar signo negativo.

Procedimiento. El electrodo es, generalmente, una pequeña lámina de platino o de oro que se inserta en el extremo fundido de un tubo de vidrio en cuyo interior hace conexión con el alambre conductor. La lámina debe ser bruñida y no esponjosa, como en el electrodo de hidrógeno. La quinhidrona que se emplea debe ser de la mayor pureza; se agrega al líquido, cuyo pH se va a determinar, en la proporción de unos diez miligramos por centímetro cúbico. En el líquido se introduce el electrodo de platino y el extremo

del sifón del electrodo de calomel. Las terminales de los electrodos se conectan al potenciómetro en la forma ya indicada y se procede a graduar las resistencias hasta que no haya deflexión en la aguja del galvanómetro. Si la obtención del equilibrio no es posible, se truecan las conexiones con el potenciómetro. El potencial E, indicado por el aparato, se introduce en la fórmula anterior *con el signo que le corresponda*, según la polaridad de las conexiones.

Otros electrodos de referencia. Si no se dispone de un electrodo de calomel se puede emplear, como electrodo de referencia, otro electrodo de quinhidrona en una solución de pH conocido. La conexión entre los líquidos de ambos electrodos se establece mediante un puente de agar con cloruro de potasio y las terminales de los electrodos se conectan al potenciómetro.

Las soluciones generalmente empleadas son: solución vigésimo molar de ftalato ácido de potasio que tiene un pH de 4,005 a 25°, según las últimas determinaciones; (hasta ahora el pH de esta solución se había considerado de 3,98, valor aún en uso) y una solución de 0,01 normal de ácido clorhídrico que contenga cloruro de potasio puro, en una concentración de 0,09 normal, cuyo pH es de 2,038 a 25°C. En este caso la fórmula empleada sería:

$$\text{pH} = \text{pH de referencia} + \frac{E}{0,0591}$$

Obsérvese que con esta disposición queda anulado el potencial propio (0,6990) de los electrodos de quinhidrona, por hallarse en oposición. El potencial E, que marca el potenciómetro, representa la diferencia entre el potencial que corresponde al pH de la solución conocida y el de la solución que se investiga. La corriente, en el circuito exterior, irá del electrodo de pH superior al inferior; será cero cuando el pH del líquido examinado sea igual al del electrodo de referencia; y cambiará de dirección cuando el pH desconocido sea mas bajo que el del patrón, haciéndose, entonces, necesario un cambio de signo para el valor de E.

Limitaciones del electrodo de quinhidrona. Fuera del hecho de que este electrodo no funciona correctamente en soluciones con pH superior a 9 (algunos lo limitan a pH 8,5) tiene el inconveniente de dar resultados erróneos en presencia de substancias oxidantes y reductoras. Debido a esto, el electrodo de quinhidrona no debe emplearse para determinaciones de pH en muestras de suelo que contengan óxidos de manganeso. Ciertos compuestos de hierro también pueden afectar los resultados.

El electrodo de quinhidrona también se halla sujeto, hasta cierto punto, al "error de proteínas" y al "error salino" que mencionamos al tratar de los indicadores. Sin embargo, a pesar de estos inconvenientes el electrodo de quinhidrona presta grandes servicios en los laboratorios debido a la sencillez de su manejo. Con un buen potenciómetro puede dar una exactitud de 0,01 pH.

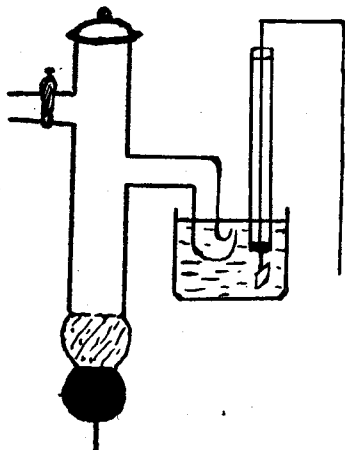


Fig. 8 a.

Electrodo de quinhidrona con electrodo de calomel.

El electrodo de vidrio

Cualquier electrodo, inclusive un conductor metálico, separado de una solución por un delgadísimo diafragma de vidrio, varía su potencial con el pH de la solución, de la misma manera que un electrodo de hidrógeno.

La forma usual de este electrodo es un tubo de vidrio con un extremo cerrado por un tenue diafragma de un vidrio especial. Algunos elec-

trodos, en lugar de diafragma, llevan, en su extremo inferior, una ampolla, extremadamente delgada, hasta el punto de presentar irisaciones, como las pompas de jabón.

El electrodo podría funcionar poniendo mercurio dentro del tubo, para establecer conexión entre el vidrio y el alambre que ha de servir de conducto. Pero esto presenta varios inconvenientes, sobre todo el de la posibilidad de rotura del diafragma, o ampolla, por el peso y movimiento del mercurio. Por lo tanto, es preferible establecer conexión electrolítica, dentro del tubo, mediante un electrodo de potencia conocido. Así queda el sistema con dos electrodos de referencia.

El electrodo interior de referencia más empleado es el de cloruro de plata en solución N 0,1 de ácido clorhídrico. Este electrodo consiste en una pequeña espiral de platino, cubierto de una delgada capa de plata, en cuya superficie se forma, mediante un proceso electrolítico, una capa de cloruro de plata. Un extremo de la espiral pasa a través del fondo de un tubo de vidrio en cuyo interior hace contacto, mediante una pequeña cantidad de mercurio, con el alambre que sirve de polo. El extremo superior del tubo se sella con un cemento apropiado, a través del cual pasa el alambre conductor. Dentro del electrodo de vidrio se pone ácido clorhídrico decimormal, en el cual se introduce la espiral del electrodo de cloruro de plata; este se inserta en el electrodo de vidrio mediante un tapón de caucho o se sella a él por medio del soplete dejando una pequeña abertura para la introducción del ácido clorhídrico, la cual se cierra luego a la lámpara. (Fig. 9).

El potencial del electrodo de cloruro de plata, en ácido clorhídrico decimormal, comparado con el electrodo normal de hidrógeno (pH 0) es de 0,3524 V a 25°C. La diferencia de potencial entre este electrodo y el de calomel saturado será de 0,1066 V.

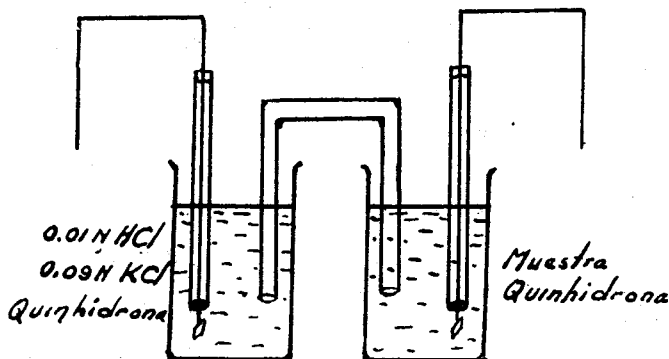


Fig. 8 b.

Como en el caso del electrodo de quinhidrona, Malcolm Dole, en la obra ya citada, le asigna al potencial del electrodo de cloruro de plata un valor negativo, lo cual hace negativa la diferencia con el electrodo de calomel saturado y así la introduce en la fórmula. Como el valor del electrodo de calomel aceptado por este autor es 0,2443 V; a 25°, la diferencia es de -0,1081; su fórmula es la siguiente:

$$\text{pH} = \frac{E + 0.1081}{0.0591} \text{ a } 25^\circ$$

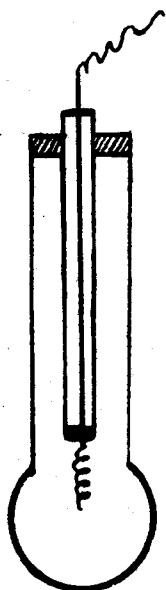


Fig. 9

Lógicamente, en esta fórmula el potencial E. debiera llevar signo negativo, puesto que, según el autor, a pH 0 su valor debe ser de -0.1081. Como este signo no aparece en la fórmula, la aplicación de ésta en la práctica requiere gran discernimiento, pues en el texto no aparece ninguna explicación referente al signo de E. (Véase Malcolm Dole, "The Glass Electrode", pág. 297.

Esta sería la fórmula para un electrodo perfecto. Pero los electrodos de vidrio presentan, generalmente, un potencial propio llamado "potencial de asimetría" que puede ser de signo positivo o negativo y cuyo valor varía, desde cero hasta varios cientos de milivoltios, según la calidad del electrodo. Por lo tanto, es preciso conocer el valor de este potencial para introducir la corrección correspondiente en la fórmula. La determi-

nación del potencial de asimetría se lleva a cabo por comparación con soluciones de pH exactamente conocido.

Como la membrana del electrodo de vidrio presenta una resistencia enorme al paso de la corriente, este electrodo requiere un galvanómetro supersensible. Además, es preciso tomar ciertas precauciones contra la humedad atmosférica y las corrientes parásitas. El electrodo de vidrio, en soluciones que contengan sales de sodio puede dar resultados erróneos de pH 9,6 en adelante.

La mayoría de los inconvenientes del electrodo de vidrio han sido eliminados en los modernos aparatos comerciales. Mediante el empleo de vidrios especiales se ha reducido la resistencia eléctrica de la ampolla y se ha aminorado el error causado por las sales de sodio. En estos aparatos el potencial del electrodo se imprime en un circuito amplificador de válvulas al vacío, semejante a los empleados en los receptores de radio; la corriente así obtenida, que es proporcional al potencial que se imprime a la parrilla de la válvula, va a un miliamperímetro graduado directamente en unidades de pH. También se usan dispositivos especiales para el control automático de la temperatura y precauciones de aislamiento contra la humedad atmosférica. El electrodo de calomel es de forma recta y, junto con el electrodo de vidrio, se halla siempre lista para ser sumergido en el líquido cuyo pH se desea determinar. El margen de pH suele ser de 1 a 12, aún cuando algunos aparatos están graduados de 0 a 14.

El electrodo de vidrio presenta las siguientes ventajas sobre otros electrodos: no hay contaminación de la solución por la adición de sustancias extrañas. Las determinaciones no son afectadas por la presencia de sustancias oxidantes o reductoras. No está sujeto al error de proteína. Da resultados correctos en soluciones no amortiguadas. Se despolariza rápidamente. Todas estas ventajas hacen que este electrodo sea el más adecuado para los trabajos de rutina.

El electrodo de antimonio

Una barra de antimonio puro, en determinadas condiciones, puede variar su potencial eléctrico con el pH de la solución en que se halla sumergida, de una manera semejante al electrodo de hidrógeno.

La presencia de trióxido de antimonio, en la forma cristalina estable, se considera necesaria para el buen funcionamiento del electrodo de antimonio. Algunos no estiman que sea indispensable.

ble la adición de Sb_2O_3 a la solución, por suponer que el metal se halla siempre contaminado con pequeñas cantidades de este óxido.

Según Roberts y Fenwick, citados en la circular N° 56 del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos, el potencial del electrodo de antimonio, comparado con el electrodo normal de hidrógeno a $25^\circ C.$, es de $-0,1445$.

Sin embargo, este valor no puede generalizarse, pues el potencial depende, no sólo del grado de pureza del antimonio empleado, sino también del enfriamiento más o menos rápido del metal fundido al vaciar la barra. Así, pues, es preciso determinar las características de cada electrodo para establecer la ecuación correspondiente.

El error del electrodo de antimonio puede ser de 0, 1 a 0, 8 de pH. Este electrodo se emplea, principalmente, en plantas industriales donde tales discrepancias no se consideran de mayor significación.

Correcciones para diferentes temperaturas.

En los trabajos de rutina, cuando las determinaciones de pH se verifican a temperaturas que solo difieren dos o tres grados de $25^\circ C.$, las correcciones no son indispensables. Para trabajos de mayor precisión damos a continuación las fórmulas del electrodo de quinhidrona con las correspondientes correcciones para la temperatura.

Quinhidrona y electrodo de calomel sat.

$$pH = \frac{0,4532 - 0,00009(t - 25) - E}{0,0591 - 0,0002(t - 25)}$$

Quinhidrona y quinhidrona en HCl 0,01 N y KCl 0,09 N.

E

$$pH = 2,038 - \frac{E}{0,0591 - 0,0002(t - 25)}$$

Si en lugar de la solución de ácido clorhídrico, se emplea la solución vigésimonormal de ptalato ácido de potasio, la corrección es la misma de la fórmula anterior.

G. Jaramillo Madariaga

OBRAS CONSULTADAS

- CLARK — The Determination of Hydrogen Ions.
 KOLTHOFF — pH and Electrotitrations.
 EGGERT — Tratado de química física.
 HITCHCOCK — Physical Chemistry.
 WATSON — Prácticas de Física.
 DOLE. — The Glass Electrode.
 GETMAN — Outlines of Theoretical Chemistry.
 SNYDER — Methods for Determining The Hydrogen-Ion Concentration of Soils. (Circular N° 56 del departamento de Agricultura de los EE. UU.).
 REED — Louisiana Bulletin N° 313, Diciembre 1939.
 MERKLE — Pennsylvania State College, Bulletin 398, abril de 1940.
 ARMERO — Informe N° 33 de diciembre de 1935 del Ministerio de Fomento del Perú.

...

Glicerina por Fermentación

Por Hernán Gómez G.
I. Q.

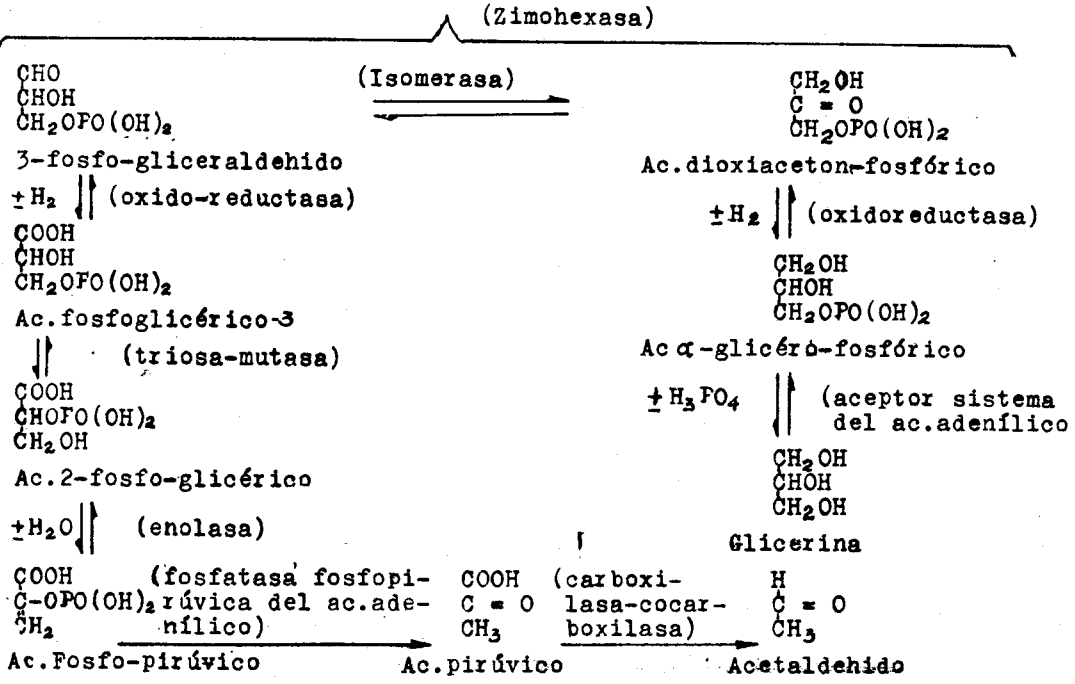
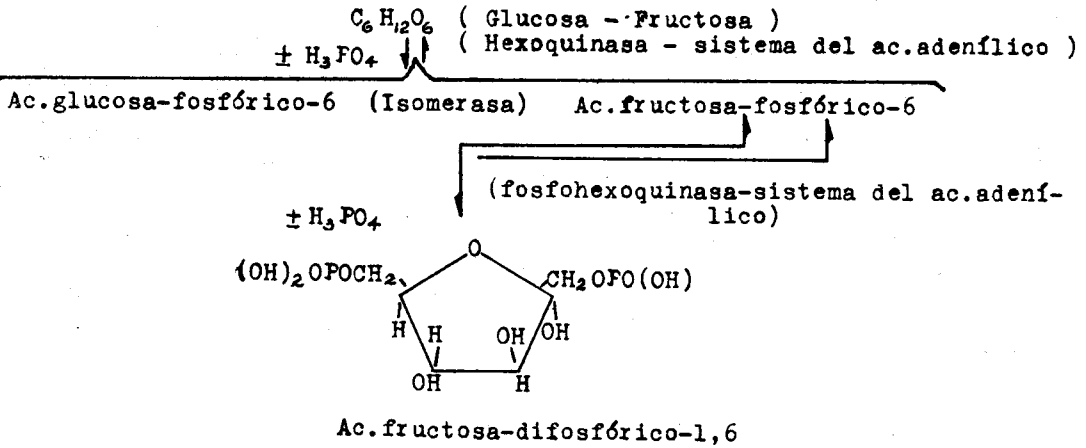
Durante los años de la primera guerra mundial Alemania se vió bloqueada por las fuerzas aliadas lo que dio por resultado inmediato la carencia de determinados materiales antes introducidos y de una importancia fundamental para el desarrollo satisfactorio de la guerra para el pueblo germano. Fue entonces cuando toda la ciencia de ese país se puso al servicio del gobierno

para tratar de suplir las necesidades de la nación, y en una gesta de trabajo y constancia lograron triunfos científicos que causaron el asombro del mundo.

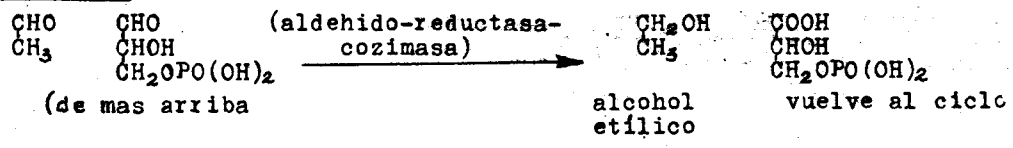
Entre los problemas que tenían los investigadores germanos estaba el de la glicerina, el 1, 2, 3 propianotriol, material básico para la obtención de dinamita y por consiguiente de fundamental

FERMENTACION ALCOHOLICA

- Segun Meyerhof -



Fase Final



lécúlas de acetaldehído se someten a una reacción de Cannizzaro para dar alcohol etílico y ácido acético, y el hidrógeno no aprovechado se usa metabólicamente para la formación de glicerina.

Proceso sulfito o de Connstein y Lüdecke

Se basa en la fijación de acetaldehído por soluciones acuosas de sulfito de sodio. Teóricamente 100 gr. de hexosa dan 51 gr. de glicerina cuando se usan 70 gr. de sulfito de sodio anhidro, y se fijan entonces, 24,4 gr. de acetaldehído.

El aumento de sulfito produce también un aumento en la producción de glicerina. Así, por ejemplo, en 100 partes de azúcar, 40 partes de sulfito producen 23,1 partes de glicerina (basada en peso de azúcar), y con 200 partes de sulfito aquella aumenta hasta 36,7. Sin embargo el aumento de sulfito crea un medio alcalino fácilmente infectable lo que limita su uso. Es indispensable además aclimatizar la levadura al medio por la adición periódica de sulfito.

La temperatura de fermentación es de 30°C y el tiempo de fermentación de 2 a 2 y medio días.

La glicerina se obtiene como sigue: el acetaldehído y el alcohol formado por destilación; el sulfito se precipita con cal y se filtra. El calcio soluble se elimina con soda que lo precipita como carbonato. El licor se concentra y la glicerina se recupera por destilación a presión reducida. Debido a la baja eficiencia del proceso de separación sólo se obtiene sobre 100 partes de azúcar de 20 a 25% de glicerina, 30% de alcohol etílico y 5% de acetaldehído.

Proceso Cocking-Lilly

Es una modificación del anterior en el cual se usa una mezcla de sulfito y bisulfito de sodio lo que da un mayor rendimiento en un tiempo más corto. Hay que tener en cuenta la naturaleza antiséptica del bisulfito por lo cual en su mezcla con el sulfito debe dar una reacción neutra al tornasol. El bisulfito reacciona inmediatamente con el acetaldehído y a medida que el proceso avanza se va agregando solución acuosa de dicho reactivo, en pequeñas cantidades. El bisulfito necesario para una determinada materia prima de fermentación debe determinarse experimentalmente.

A veces, una vez eliminadas las sales, la solución fermentada y que contiene la glicerina se puede usar para una nueva fermentación si se le agrega azúcar y se siembra. Aunque el rendimiento en esta segunda operación es más bajo, en conjunto el porcentaje de glicerina es mayor y su recuperación más económica.

Proceso Eoff

Este método fue desarrollado por Eoff, Linder y Beyer y consiste en tratar una solución de azúcar, con los medios nutritivos necesarios, con una levadura aclimatizada en un medio alcalino. La temperatura debe mantenerse entre 30 y 32°C y la fermentación dura de 5 a 7 días.

Se pueden usar melasas negras de refinación de azúcar o soluciones de éste en una concentración de 17,5 a 20 gr./100 cc. de solución. A la solución se le agrega un poco de cloruro de amonio el cual favorece mucho la formación de glicerina.

Generalmente se usan dos tipos de levaduras: *Saccharomyces ellipsoideus* (variedad Steinberg) y *S. ellipsoideus* (variedad del vino de California). Estas levaduras se aclimatizan al agregarles de 0,5 a 1% de Na_2CO_3 (base el peso de la solución), lo que detiene transitoriamente la fermentación pero al reanudarse ésta se le agrega otra cantidad hasta ajustar un 5%, máximo permisible para la levadura y óptima cantidad que favorece la formación del 1, 2, 3-propanotriol. Con esta levadura se siembran las melasas y la operación se continúa. Es de notar que fuera del carbonato de sodio se pueden usar carbonato de potasio, potasa cáustica y perborato de sodio aunque el carbonato de sodio es siempre más satisfactorio.

De un 20 a 25% del azúcar se transforma en glicerina fuera de una gran cantidad de etanol. Es de observar que teóricamente de dos moles de glucosa se obtienen dos de glicerina y sendas moles de ácido acético y alcohol etílico. Para recuperar la glicerina se neutraliza la solución fermentada con ácido sulfúrico y se le agrega solución saturada de sulfato de hierro (forma divalente) en una cantidad determinada. La mezcla se calienta casi hasta hervir, se le agrega cal y se deja en ebullición por media hora. El precipitado se separa en un filtro prensa y la operación se repite. Finalmente se evapora la solución hasta formar un sirope (30-35% glicerina) y luego se obtiene el producto en un alambique del tipo Jobbin. Este proceso tiene el inconveniente de la baja eficiencia de recuperación (50% de la glicerina inicial).

Últimas modificaciones a los métodos anteriores.

A continuación daré sintéticamente algunas de las últimas innovaciones en el mejoramiento de la producción de glicerina por fermentación: a) H. Haehn (Pat. Brit. 488, 464, julio 7, 1938) emplea el método de Eoff pero hace pasar por

la masa en fermentación aire finamente dividido lo que disminuye grandemente el tiempo de fermentación.

b) Howard N. Hodge (Pat. U. S. 2,381,052, agosto 7, 1945) emplea vinazas de fermentación de alcohol o soluciones de azúcar (15 a 20%) con aireación y a las cuales se les ha agregado amoníaco o sales amoniacaes de manera que el pH sea entre 5.6-6.6. Una vez esté actuando la fermentación se le agrega cal apagada para controlar el pH entre 6 y 7. El tiempo de fermentación es de 60-70 horas. La solución fermentada contiene 2.6 a 3.4 gr. de glicerina, y a 7 gr. de alcohol etílico 100 c. c. Este método tiene la ventaja de que se evita la presencia de sales en grandes cantidades como ocurre en el proceso de sulfito, lo que facilita la recuperación del producto final. Además se trabaja en un medio ácido lo que impide el contagio de la levadura.

c) A. Neish (Pat. U. S. 2,432,032, dic. 2, 1947) usa el *Bacillus subtilis*, tipo Ford, en soluciones de azúcar con alto contenido de sustancias nitrogenadas. El pH es entre 5.5 y 7.0 mientras la temperatura debe ser entre 30 y 50°C. Durante la fermentación se mantiene carbonato de calcio suspendido por agitación. La cantidad de azúcar es de 5% y la de proteínas diez veces mayor. Se obtiene 29.4% glicerina, 28.1% 2,3 butanodiol y 11,6% de ácido láctico.

d) E. Fulmer y L. Underkofler (Pat. U. S. 2,416,745, marzo 4, 1937) obtuvieron glicerina por fermentación de soluciones azucaradas en presencia de sulfito y bisulfito de amonio (se hace pasar SO_2 y NH_3 por la solución). El pH debe ajustarse entre 6.0 y 7.0. La cantidad de bisulfito debe ser tal que no inhiba la levadura pero que fije todo el acetaldehído. Tiene este método la ventaja de la ausencia de sales.

Como se puede ver, la fermentación es una posible fuente de glicerina que, en el caso nuestro, pudiera ser aprovechada. Es de observar que la glicerina sólo se obtiene en Cali, a partir de subproductos de la industria de jabón. La producción de glicerina sintética es aún una industria demasiado costosa para nosotros. No es pues desaconsejable mirar sobre este campo de la bioquímica industrial que es una posible fuente de progreso para el desarrollo de nuestra incipiente industria nacional en el campo de los compuestos orgánicos.

REFERENCIAS

1. Prescott & Dunn, Industrial Microbiology (1940)
2. W. L. Owen, Intern. Sugar, 42, 248-50 (1940)

• • •

Monografía Industrial

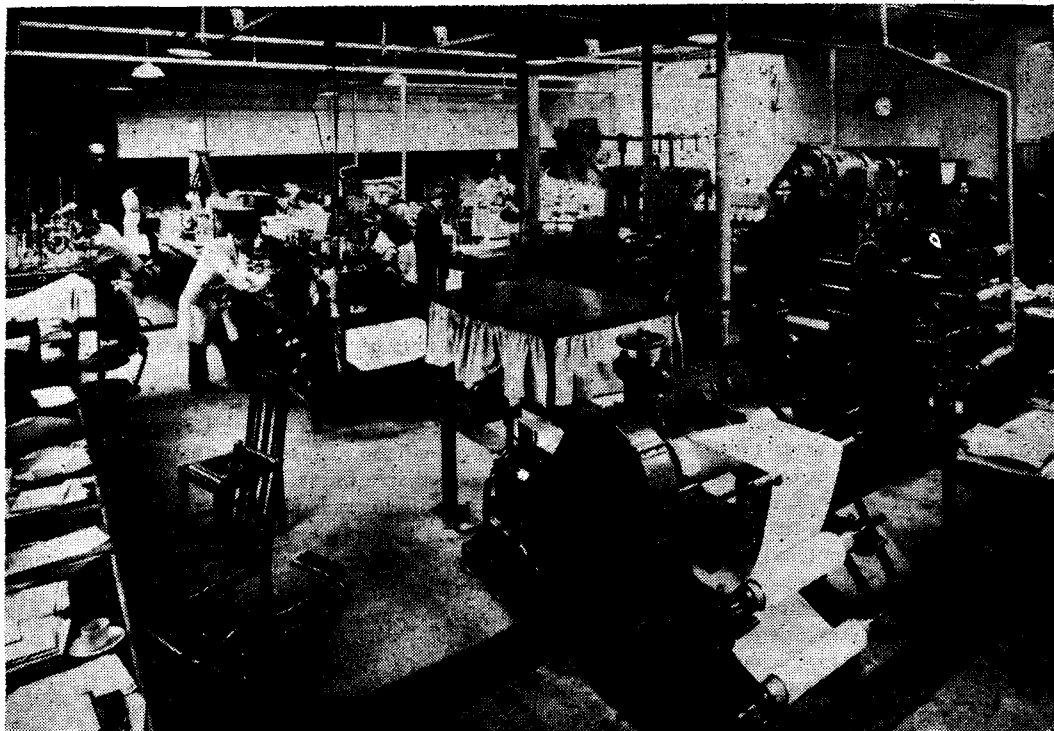
Imperial Chemical Industries Ltd. Dyestuffs Division.

La División de Anilinas de la ICI tiene sus oficinas principales en Hexagon House, Blackley, Manchester donde se encuentran los departamentos administrativos y las secciones más importantes de investigación. Comprende un total de siete fábricas. De las dos situadas en Manchester, la de Blackley se ocupa especialmente en la fabricación de anilinas propiamente dichas, intermediarios, productos químicos para caucho, pigmentos y lacas. La otra en Trafford Park produce penicilina a mas de anilinas. La fábrica de Huddersfield en Yorkshire, la más grande e importante en el Imperio Británico produce anilinas, primarios, intermediarios, resinas sintéticas y la fibra de nylon. Las fábricas de Spondon y Derby en Derbyshire están especializadas en la manufactura de pigmentos para tinta de imprenta

ta como también de pinturas y barnices. En Ellesmere Port, Cheshire, se fabrica el indigo sintético y de Grangemouth, Stirlingshire vienen los famosos colores de antraquinona y de todas en conjunto se producen una gran variedad de drogas sintéticas.

Mas de 10.000 obreros están constantemente sobre la producción de más de 6.000 productos diferentes.

Esta División de la ICI tuvo su origen en la firma "Perkin & Son" fundada en 1857 por Sir William Perkin, el creador de la primera anilina sintética. En 1919 la firma se fusionó con la "British Dyes, Ltd.", surgiendo la "British Dyestuffs Corporation, Ltd." y mas tarde en 1926 entró a formar parte de la Imperial Chemical Industries, Ltd.



Laboratorio de servicio técnico para acabados y aprestos textiles



Laboratorio de servicio técnico para la tintura de algodón

Fuera de las anilinas producidas por la División, sus actividades han llegado a ser en extremo extensas tales como la fabricación de productos auxiliares para la industria textil, productos químicos para las industrias de caucho, cuero y papel, resinas sintéticas para pinturas, etc., drogas, compuestos veterinarios, insecticidas, etc. etc.

Sus gabinetes de investigaciones científicas de Blackley son famosos en el Imperio y tienen unos 900 laboratoristas de los cuales poco mas o menos la mitad son idóneos científicos.

En la esfera de sus investigaciones científicas estos laboratorios han descubierto tres de los cinco grandes descubrimientos desde la primera guerra mundial y en el ramo de anilinas y pigmentos orgánicos, tales como el Azul Monastral el más rápido y brillante de los pigmentos azules; el Verde Jade Caledon el más rápido de los colorantes verdes a la tina y la famosa línea de colorantes Dispersol los cuales hicieron por fin posible la tintura de la fibra de rayon acetato.

Los representantes legalmente acreditados en toda la República de Colombia son los señores Tracey & Cía., Ltda., S. A. Tiene en Medellín un servicio técnico en el ramo de colorantes, anilinas y auxiliares que presta su cooperación a las industrias en sus problemas y en sus necesidades de toda índole.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
(EXPORT) LTD.



DISEÑADORES E INGENIEROS

Estamos en capacidad de
suministrar los imple-
mentos para sus trabajos.

Reglas graduadas, Curví-
grafos, escuadras, tintas,
lápices, etc. etc.

+++

LIBRERIA BEDOUT

— MEDELLIN —

Pesos Moleculares

En los laboratorios de investigación, principalmente en aquellos en donde se ocurre gran número de determinaciones de Pesos Moleculares, es menester, solucionar dos importantes problemas: a) La exactitud de la determinación. b) La velocidad con que pueda hacerse ésta.

Los métodos antiguos, como el de Beckman y otros, son muy exactos, pero necesitan gran cuidado y sobre todo requieren un tiempo muy grande para cada determinación, resultando el trabajo muy lento y poco práctico.

Esto ha hecho, que se simplifiquen los métodos, se desarrollen nuevas técnicas, y se modifiquen los aparatos.

En el método que se expone aquí, muy usado en las investigaciones sobre petróleo, se pueden determinar P. M. entre 128 y 890, y con una sencilla extrapolación, antes y después de dichas cantidades, con una exactitud muy cercana a la obtenida con benceno en el método crioscópico.

Esencialmente, el método es igual a aquellos, basados en la elevación del punto de ebullición, y solo difiere en cuanto a las formas mecánicas de medir la variación de temperatura.

El aparato consta de tres partes principales: un termómetro diferencial, en ebulliómetro y un microscopio.

TERMOMETRO:

El termómetro de Pyrex, tal como se construye para la venta, está formado así: un bulbo inferior, unido a un tubo de vidrio de unos 20 cms., el cual lleva en el interior, un capilar que se prolonga dentro del bulbo inferior casi hasta tocar el fondo; en la parte superior el capilar se suelda al interior del tubo de vidrio, y una cavidad que sirve de bulbo superior.

Antes de cerrar se llena el bulbo inferior, el capilar y el bulbo superior con agua (que es la sustancia preferida para este termómetro) y se hierve hasta que el nivel del agua llegue a la mitad del bulbo inferior, entonces se cierra y se le suelda un tapón y un mango tal como se ve en la parte A de la figura 1.

Con ambos bulbos a la misma temperatura, el menisco en el tubo capilar está a unos 5 cms. sobre el menisco del bulbo inferior, esto debido a la capilaridad, es posible también ajustar esta altura, enfriando el bulbo inferior, para traer todo el líquido dentro de él y después igualando las temperaturas en los dos bulbos.

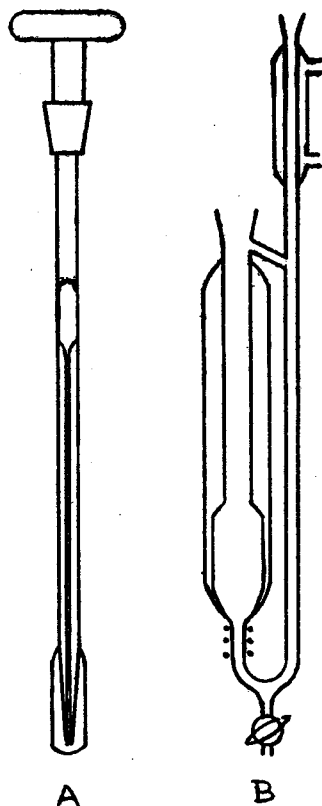


Fig. 1

EBULLIOMETRO Y MICROSCOPIO:

El ebulliómetro es diseñado especialmente para el uso del nuevo termómetro, y está calentado en su parte inferior por una resistencia eléctrica. A la parte superior del condensador, se adapta un tubo desecador de cloruro de Calcio, que impide la entrada de humedad durante la operación. (Fig. I parte B).

El movimiento del menisco superior, es observado por medio de un microscopio que puede subirse y bajarse a lo largo del ebulliómetro, y está montado sobre una regla micrómetra, siendo capaz de apreciar diferencias de menisco de 0,01 mm.

OPERACION:

Solvente: El presente equipo, usa 10ml. de solvente, que generalmente es cloroformo, en una determinación de P. M.

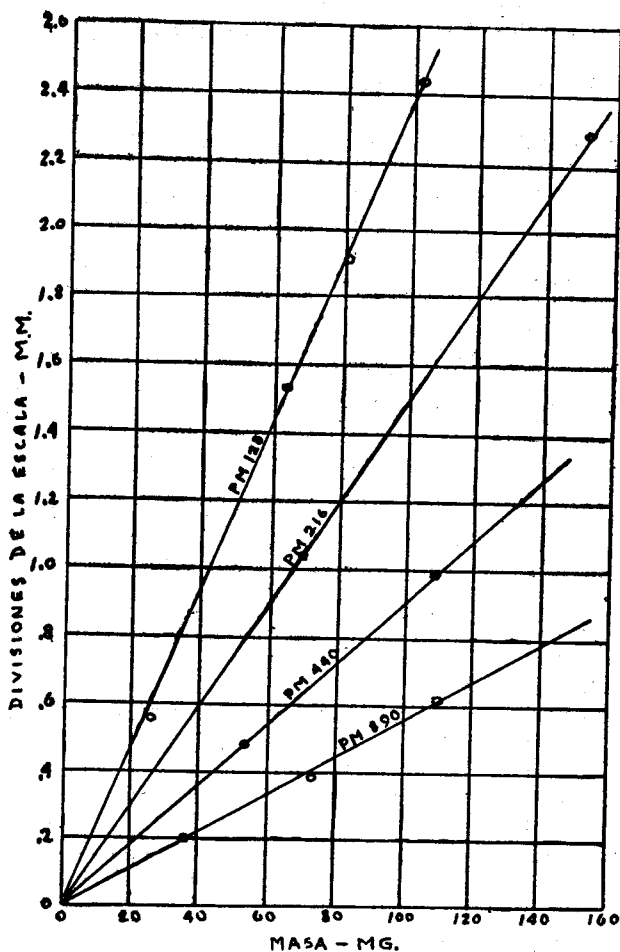


Fig. 2

Calibración: Cada clase de solvente es calibrado, determinando para cuatro solutos diferentes, las curvas de ΔS Vs. m. ΔS cambio en la lectura de la escala o alza de menisco, debido a la adición de una determinada cantidad de soluto m.

Los solutos preferidos son: Naftaleno, tetraclorobenceno, trifetil bismutina, y triestearina; dando así, un rango aprovechable para determinaciones entre 100 y 1000. (Figura 2).

En seguida se tabula en papel logarítmico, el valor $(\Delta S/m)_m \rightarrow 100$ Vs. Peso Molecular o sea, el incremento en la lectura de la escala dividido por la cantidad de soluto agregada, cuando esta es de 100 mgr., contra el Peso Molecular de dicho soluto. Así se obtiene para cada uno de los cuatro solutos, un punto, uniendo

estos puntos queda construída la carta para la determinación de pesos moleculares con el solvente escogido. (Fig. 3).

Determinación de Peso Molecular: La primera etapa al hacer una determinación, es limpiar el aparato, hirviendo durante algunos minutos, unos 10ml. de solvente, drenando luego éste y aplicando succión para sacar las últimas trazas. Hecho esto, se carga el ebuliómetro exactamente con 10ml. de solvente y se somete a ebullición hasta que el menisco cese de moverse.

En la determinación de una muestra, particular, 50 a 60 mgr., se colocaron en el interior de un tubo de vidrio y se pesó éste cuidadosamente. Con la ayuda del microscopio se anotó la lectura S_1 de la escala, para el solvente puro, y quitando luego, momentáneamente el tubo dese-

cador, se introdujo por medio del tubo la primera porción de la muestra, anotando una segunda lectura S_2 de la escala. Otros 50 a 60 mgs. se introdujeron, obteniendo una última lectura S_3 de la escala.

Los valores ΔS , $(S_2 - S_1)$ y $(S_3 - S_1)$, se tabularon sobre coordenadas rectangulares, obteniendo una curva que pasa por el punto de origen. De ésta curva, el valor $(\Delta S/m)m \rightarrow 100$ se halló por interpolación, y refiriéndose a la curva estandarizada de la figura 3, el peso molecular se encontró fácilmente.

Discusión: En estas mediciones solo se presta atención, al movimiento del menisco superior; ésto se hace con el fin de simplificación y es permisible, porque el descenso del menisco inferior

APOSTILLAS

Tamaño del átomo — Si una esfera de cobre de 2.5 cms. de diámetro fuera aumentada al tamaño de la tierra, sus átomos tendrían el de una bola de golf.

Teoría de la Relatividad — Aumento de la masa por la velocidad — Un barco de 50000 toneladas cuando viaja a una velocidad de 25 millas por hora aumenta su masa en 0.00003 grs.

Conversión de la materia en energía — De conformidad con el principio de Albert Einstein de la interconvertibilidad de la masa y la energía, se deduce que el sol pierde cada segundo 6 millones de toneladas de su masa, pues irradia 5.62×10^{23} ergios por segundo.

Cambios de densidad — Como la densidad,

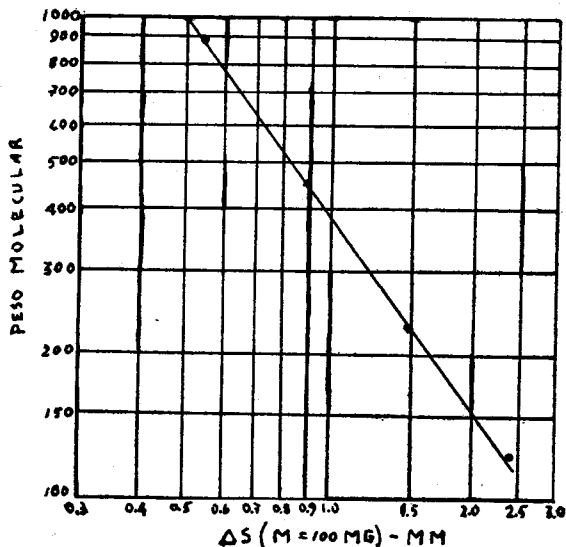


Fig. 3

es una función constante del alza en el menisco superior.

Es una precaución, mantener una diferencia de temperatura, siquiera de unos 150°C . entre el punto de ebullición del solvente y aquel del soluto.

Con una adecuada atención a los detalles, éste equipo puede dar una exactitud, que difiere muy poco de aquella obtenida por el método crioscópico usando benceno como solvente y un termómetro de Beckman para la medición de la temperatura.

Tomado de la revista Analytical Chemistry (1950).

Darío Mejía Uribe.

en igualdad de masas, es inversamente proporcional al volumen, se deduce que las estrellas de gran tamaño, como Antares de la costelación del Escorpión, tendrán una densidad pequeñísima y las enanas como el pequeño compañero de Sirio, tendrán una enorme densidad. Por ejemplo, un hombre de 75 kilos de peso situado en la primera de estas estrellas pesaría solo 75 diezmiligramos y, en cambio, en la segunda pesaría 1500000 kilos.

Presencia de la materia — Para tener una idea, siquiera sea aproximada del enrarecimiento de la materia en los espacios intersidiales, baste sólo saber que un mililitro de aire a 0°C . y 760 mm. de presión contiene 54×10^{19} átomos y que un mililitro del gas en los espacios intersidiales contiene un átomo de materia.

La Redacción



Nuevo Profesor

Desde hace varios días se encuentra entre nosotros el Profesor Luis Levy quien viene a regentar algunas cátedras en nuestra Escuela como resultado de las gestiones adelantadas por las directivas de la Universidad de Antioquia ante el Departamento de Estado de los Estados Unidos.

La magnífica hoja de servicios que ofrece este distinguido profesional estadounidense, puede sintetizarse en los siguientes términos:

En el año de 1941 fue titulado en Química por el "Brooklyn College" de Nueva York e ingresó, inmediatamente, al "Foods Research Laboratories" donde cumplió una meritoria labor relacionada con avanzadas investigaciones sobre alimentos. Hallándose en esta institución fue llamado por el Ministerio de Guerra de su país para trabajar como Inspector y Analista de materiales destinados a equipos eléctricos, posición esta que le dio oportunidad para viajar durante tres años por varios países europeos.

De regreso a su patria ingresó al "Brooklyn Polytechnic Institute" donde fue titulado en Ingeniería en el año de 1947. Mientras seguía esta especialización y aprovechando las horas de la noche tomaba clases superiores sobre Química Orgánica, Plásticos y Colorantes con el fin de adquirir una más sólida preparación en estas difíciles disciplinas de la Química. Finalizados estos estudios con todo éxito ingresó a una de las fábricas de la Monsanto Chemical Co. como Técnico

del Departamento de Energía Atómica, posición esta que desempeñaba cuando le fue ofrecido el viaje a nuestro país para incorporarse a las labores docentes en nuestra Escuela donde, en plazo muy breve, principiará a dirigir las cátedras de Diseño de Equipo e Industrias con Procesos, materias estas por las cuales tiene una especial predilección.

Si hemos de ser justos en nuestras apreciaciones, tenemos que declarar que con este nuevo y valioso elemento que se suma al cuerpo de los profesores de esta Escuela, esta se coloca en un plano envidiable en la enseñanza de la Ingeniería Química en Colombia.

Al saludar cordialmente al Profesor Levy, queremos manifestarle que las páginas de esta Revista están al servicio de su bien dirigida inteligencia y, a la vez, deseamos que llegue hasta el Sr. Rector de la Universidad de Antioquia, Dr. Gustavo Uribe Escobar, nuestra voz de sincera felicitación por el firme paso que ha dado en pro del progreso de la más joven de sus siete instituciones de enseñanza profesional.

• • •

Grado

Nos es placentero anunciar que la Universidad de Antioquia acaba de conferir el grado de Ingeniero Químico a nuestro compañero de labores Sr. Hernán Gómez G. quien presentó como trabajo de Tesis un "Estudio sobre construcción y diseño para fabricación de soda cáustica electrolítica y cloro". Labor un tanto ardua sería la de intentar, siquiera, un elogio de este nuevo profesional de la Ingeniería Química, pues con sólo echar una ojeada a su inteligente consagración, a la pulcritud de su aún corta vida y a la forma como ha venido jalonando todos los períodos de su paso por las aulas universitarias, para encontrar perfectamente justificable el que nuestra Universidad lo haya escogido para gozar de su "Bolsa Viajera", recompensa esta reservada para sus mejores hijos.

Hacemos llegar al recién titulado nuestros más cordiales parabienes y nuestros votos porque su vida profesional continúe por la misma senda de éxitos por donde ha discurrido la estudiantil.