

una discusión, en la que intervinieron los Sres. *Piñerúa*, *Hauser*, *Cabrera* y *Rodríguez Mourelo*.

El Sr. *Hauser* presentó después una nota en la que se estudia el modo de evidenciar analíticamente pequeñas cantidades de azufre en presencia de otras mucho mayores de hierro.

Usando de la palabra el Sr. *Piñerúa*, expuso un nuevo reactivo general de los fenoles, entregando la nota correspondiente y anunciando otra ú otras sucesivas sobre el mismo asunto.

Por último, el Sr. *García de la Cruz* dió cuenta de algunas observaciones y experiencias propias referentes á algunos fenómenos de Óptica histológica; el Sr. *González Martí* pronunció breves frases, haciendo notar hechos análogos á los citados por el Sr. *García de la Cruz*, y evidenció la correlación que presentan con los fundamentos del método estroboscópico, tan usado hoy en las experiencias de Física en que se requiere gran precisión en la medida de períodos de tiempo muy pequeños.

DE LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DEL ARSÉNICO PESANDO PIROARSENIATO MAGNÉSICO, por **Juan Fages Virgili**.

Á pesar de sus numerosos inconvenientes, la determinación del arsénico con más frecuencia practicada es la gravimétrica, pesando piroarseniato magnésico. Las otras gravimétricas son de aplicación menos general y tampoco están exentas de inconvenientes. Las determinaciones que exigen que el arsénico esté al estado arsenioso, aunque exactas algunas de ellas, tienen el inconveniente de ser poco aplicables por ser raro relativamente aquel estado de oxidación y poco cómodo, á veces peligroso, reducir los compuestos arsénicos. Así, la pesada del sulfuro, bastante exacta tratándose de compuestos arseniosos, no es aplicable á los arsénicos, por la composición variable del sulfuro que en este caso se produce, efecto de la formación de numerosos compuestos intermedios (ácidos mono, di, trisulfoarsénico) que según el modo de operar dan mezclas distintas de diversos sulfuros y azufre (1).

Las mejores volumetrías del arsénico suponen también el estado arsenioso y por esto rara vez se aplican á determinacio-

(1) Lerroy. B. S. Ch. P.—1902-583.

nes finales de arsénico, utilizándose más bien para la determinación indirecta de otros cuerpos, como el ácido sulfhídrico, cloro, hipocloritos, etc. La volumetría, propuesta por MM. R. Engel y J. Bernard (1), fundada en la reducción á arsénico metálico por un gran exceso de ácido hipofosforoso, y oxidación ulterior de este arsénico con solución valorada de iodo, en medio neutro primero y alcalino (bicarbonato sódico) después, es aplicable á los dos estados del arsénico y relativamente breve; pero, sea por exigir grandes cantidades de ácido hipofosforoso ó por otras causas, todavía no se la utiliza ordinariamente.

Los procedimientos fundados en la formación de arsenamina, sea por el hidrógeno naciente con el aparato de Marsh, tan perfeccionado estos últimos años por M. A. Gautier y por M. Bertrand, y pesada ulterior del anillo ó comparación de anillos., sea obtenida por electrolisis, como propuso Bloxam (2) y perfeccionó Thorpe (3), exigen aparatos muy especiales, en particular el último, y sólo á cantidades muy pequeñas son aplicables. Lo mismo puede decirse de las especies de colorimetrías propuestas por Dowsard (An. Ch. A. 1903-392) y Mai (An. Ch. A. 1903-345), observando y comparando la mancha de sulfuro que en ciertas condiciones se obtiene sobre un diafragma de tana, ó la que motiva el hidrógeno arseniado en el procedimiento de Gutzeit.

Los procedimientos que suponen el estado arsénico son de aplicación más general, no sólo por ser éste el estado más corriente en que se presenta, sino por ser más fácil y segura la transformación de los compuestos arseniosos en arsénicos, que la inversa, muy expuesta á pérdidas. Además, en moléculas complejas, cacodilatos, por ejemplo, en minerales, aleaciones, etc., se procede por proceso oxidante para destruir aquellas moléculas ó verificar los ataques que nos dan el arsénico disuelto.

Supuesto el arsénico en solución al estado de ácido arsénico ó arseniato, los procedimientos de determinación aplicables son, en principio, los mismos que se utilizan para el ácido fosfórico y fosfatos. Y también aquí, y aún más que para el ácido fosfórico, son preferibles las gravimetrías á las volumetrías.

El procedimiento que conduce á la obtención del piroarseniato de uranilo tiene menos importancia que el análogo de los

(1) C. R. CXXII.—390-1896.

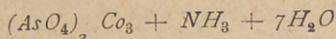
(2) Quart-Journ. Chem. Soc.—1867, XIII, 12 y 338.

(3) Chemical News.—1903, II, 7.

fosfatos, pues si en éstos es frecuente la presencia de metales alcalino-térreos, que no estorban la práctica del procedimiento, en el caso del arsénico es relativamente raro que estén dichos metales. Además, la incineración y calcinación del arseniato expone á pérdidas por la facilidad con que se reduce el arsénico.

La precipitación del arseniato de bismuto requiere para el análisis la ausencia de cloruros y sulfatos, que es bastante rara, y por esto, y á pesar de operarse dicha precipitación también en líquido ácido, que tolera la presencia de metales térreo-alcalinos y aun del aluminio, rara vez se utiliza este procedimiento que, como el anterior, se consigna en casi todos los tratados de análisis general; pero casi nunca en los análisis especiales á compuestos concretos de arsénico.

Hace pocos años, propuso Ducru (1) un nuevo procedimiento que no tiene su análogo en los del ácido fosfórico. Se precipita la solución, débilmente amoniacal, con una especie de mixtura amónica de cobalto, que motiva un precipitado voluminoso, azul violáceo, que calentado en baño de agua hirviendo, y teniendo cerrada la vasija, se cambia en rojo y cristalino. Desecado este precipitado en la estufa de agua, tiene esta composición:



que permite calcular el arsénico. Propone también Ducru disolver este precipitado en ácido clorhídrico y, previa eliminación del arsenico, determinar por electrolisis el cobalto, deduciendo del peso de éste el arsénico. No tengo experiencia personal de este procedimiento y no he visto reproducida su exposición en los libros de aplicación. Presumo que no es de fácil práctica y además desconozco, pues el autor no lo consigna, el efecto inofensivo ó perjudicial de otros cuerpos posiblemente presentes.

De esta rápida exposición crítica se deduce la razón de usar de ordinario el procedimiento del arseniato amónico-magnésico. Con sus inconvenientes no escasos, aventaja á los anteriores, y puesto que por eliminación hay que usarle, conviene estudiar sus defectos para evitarlos ó corregirlos, si es posible. Este estudio es el que motiva la presente nota. Advertiré, antes de exponerle, que figura en los tratados de análisis modernos la de-

(1) B. S. Ch. P.—1901-235.

terminación del arsénico pesando arseniato argéntico, que he hecho también algunas investigaciones referentes á este procedimiento, pero no siendo objeto de esta nota, voy á ocuparme del que podemos llamar procedimiento clásico.

II. El procedimiento de determinación cuantitativa del ácido arsénico, precipitándole al estado de arseniato amónico-magnésico, es equivalente al del ácido fosfórico precipitando fosfato amónico-magnésico en cuanto al fundamento y aplicación. En uno y otro caso se consigue la precipitación con el empleo de la llamada mixtura magnesiana, y se puede aplicar en presencia de otros muchos cuerpos que no precipitan en las mismas condiciones, sobre todo adicionando á la solución reactivos convenientes, como algunas sales amónicas de ácido orgánico ó el sulfuro amónico, que evitan la precipitación de los metales térreo-alcinos unas veces, tal vez del hierro y aluminio, del antimonio, metal que con mucha frecuencia acompaña al arsénico, del estaño, cobre, zinc, etc. La gran extensión de las aplicaciones justifica, pues, que sea este procedimiento el más usado.

La forma final que se da al arsénico es la de piroarsenato magnésico obtenido calcinando el arseniato amónico-magnésico desecado á 100°, á cuya temperatura, suficientemente sostenida, se considera que tiene media molécula de agua dicha sal doble.

Ya es corriente admitir que por el procedimiento del arseniato amónico-magnésico se obtienen números menores de los exactos, siendo causa de ello las pérdidas que motiva la incineración del filtro, la calcinación del precipitado y la solubilidad de dicho precipitado en el agua.

Incineración y calcinación.—Las pérdidas que motivan estas dos operaciones son debidas á la facilidad con que el ácido arsénico se reduce y á la volatilidad del arsénico libre. Los productos reductores producidos en la incineración reducen, pues, gran parte del arsénico del poco precipitado no separado mecánicamente del filtro. Durante la calcinación, aun muy moderada, se desprende amoniaco, cuerpo muy hidrogenado, y por lo tanto reductor, que actúa como tal sobre el compuesto arsénico volatilizando el metal, de modo que, aun sin la materia orgánica del filtro, la calcinación del precipitado origina pérdidas considerables que se perciben al olfato y, además, durante la incineración, por el color de la llama en el primer período de aquélla.

No he conseguido, en las numerosas determinaciones practi-

cidas, eliminar por completo las pérdidas que motiva la incineración, que son muy grandes haciéndola en la forma ordinaria, algo menos, no mucho, utilizando el nitrato amónico; únicamente exagerando mucho la cantidad de esta sal oxidante he logrado una rápida y completa combustión del filtro, pero entonces la deflagración es tan viva que no es posible evitar algunas pérdidas, aunque menores que sin esta gran masa de nitrato. También se mejora notablemente el resultado incinerando en atmósfera de oxígeno, como ya aconsejó Rose, pero es una complicación enojosa y que requiere mucho cuidado su empleo.

En cuanto á las pérdidas, por calcinación, de la gran masa del precipitado, sólo he conseguido evitarlas operando con aquella extremada lentitud que ya aconsejó Puller y, por lo tanto, precediendo á la calcinación al rojo una calefacción muy moderada, pero suficiente para desprender el amoniaco sin que actúe como reductor; no lográndolo de un modo absoluto, como lo prueba el ennegrecimiento del precipitado en este primer período de la calcinación. Operando así no puede durar la calcinación menos de cuatro horas.

Á continuación indico algunos de los resultados obtenidos, elegidos de modo que instruyan, respecto á la pérdida correspondiente á cada operación y modo de verificarla; pero advirtiéndole que no pueden tomarse los números encontrados en cada caso como punto de partida para calcular un coeficiente de error, pues varían mucho, aun operando, al parecer, en igualdad de condiciones:

As				
Existente.	Encontrado.	Diferencia.	OBSERVACIONES.	
1 0,08033 gr.	0,07404 gr.	— 0,00629 gr.	} Incineración usual sin nitrato amónico.	
2 0,08033 gr.	0,07287 gr.	— 0,00746 gr.		} Tiempo de la calcinación: dos horas.
3 0,08033 gr.	0,07480 gr.	— 0,00543 gr.	} Incineración usual con nitrato amónico.	
4 0,08033 gr.	0,07415 gr.	— 0,00618 gr.		} Tiempo de la calcinación: dos horas.
5 0,08033 gr.	0,07560 gr.	— 0,00473 gr.	} Incineración con mucho nitrato amónico.	
6 0,08033 gr.	0,07621 gr.	— 0,00412 gr.		} Tiempo de la calcinación: dos horas.
7 0,08033 gr.	0,07712 gr.	— 0,00321 gr.	} Incineración con mucho nitrato amónico.	
8 0,08033 gr.	0,07787 gr.	— 0,00246 gr.		} Tiempo de la calcinación: cuatro horas.

Estos números demuestran ó confirman, pues el hecho ya era conocido, las pérdidas que ocasiona la incineración ó calcinación y dan la medida aproximada de ellas, que son tales que los números obtenidos no son aceptables nunca.

Para evitar tales errores se indicó pesar el precipitado, secado á 100 ó 105°; pero el procedimiento no ha sido aceptado porque no se llega á dos pesos iguales ni después de muchas horas de aplicar esta temperatura. Ducru (1) ha confirmado el hecho calentando hasta 185 horas sin llegar á peso constante. En cambio, afirma haberlo conseguido calentando sólo á 98°; pero necesita para ello 20 horas próximamente. A mi entender, esto no es práctico; son muchas horas, y si la estufa no está muy bien regulada es expuesto á errores. En análisis corrientes no se pueden aceptar procedimientos que por dos grados de diferencia en la estufa motiven inexactitudes.

De Koninck (2) evita los errores de la incineración suprimiéndola. Lo consigue, en el caso actual, redisolviendo en ácido nítrico el poco precipitado retenido por el filtro, no separable mecánicamente, y evaporando la solución y las aguas de loción, en el mismo crisol en el que luego calcina la gran masa del precipitado en la forma usual. He practicado esta modificación en varios casos y son ejemplo del resultado las determinaciones que siguen:

As			
Existente.	Encontrado.	Diferencia.	OBSERVACIONES.
9	0,08033 gr.	0,07960 gr.	-0,00073 gr.
10	0,08033 gr.	0,08050 gr.	+0,00027 gr.

} Eliminación del filtro según De Koninck.
} Duración de la calcinación, 4 horas.

Como se ve, los resultados son mejores. Aceptable siempre el de la determinación 10, casi siempre el de la 9. En conclusión, la modificación de De Koninck es muy útil, y es de extrañar que no se haya generalizado hasta estos últimos años. No tiene más inconveniente que alargar todavía más el procedimiento y no suprimir los cuidados y tiempo necesarios para la calcinación.

Por mi parte, creo haber llegado á eliminar los errores debidos á la incineración y calcinación, suprimiendo aquélla, y los

(1) B S. Ch. P.—1900-907.

(2) *Mteur. Scient.*—1889-13: Tr. de Chimie analy. min.—1894-97 y 273.

cuidados y tiempo de ésta, con una sencilla modificación que implica otras desde el comienzo de la decantación y filtración, y que me ha conducido á resultados muy exactos á la vez que abrevia y simplifica mucho el procedimiento.

La modificación que propongo es en principio la misma de De Koninck, pero haciendo con el todo lo que él hace con la parte. Es decir, que todo el precipitado, sea poco ó mucho, se redisuelve en ácido nítrico, se evapora la solución y aguas de loción y calcina el residuo. La solución del precipitado en ácido nítrico y el residuo, que por evaporación deja, se conduce como una mezcla de nitratos amónico y magnésico y ácido arsénico, que al ser calcinada no desprende amoniaco, sino, además de agua, compuestos oxigenados de nitrógeno, y oxígeno; por lo tanto, el precipitado se calcina en una atmósfera oxidante que la misma calcinación origina, podríamos decir que automáticamente, é impide la acción reductora de la pequeña parte de amoniaco, que tal vez puede desprenderse, ó de algunas fibrillas del filtro, que siempre acompañan á los precipitados, ó, finalmente, alguna pequeña impureza retenida, como materia orgánica, azufre, etc., bastante frecuente en algunos casos concretos de determinación del arsénico. Las muchas determinaciones que he hecho confirman estos supuestos y además se observa que nunca, durante la calcinación, aparece aquel ennegrecimiento de que antes he hablado. El precipitado persiste blanco, tal vez más blanco, brillante, nacarado, sin que dure la calcinación más de 30 minutos.

Esta modificación no alarga ni complica como la de De Koninck, á pesar del tiempo que exige la evaporación de la solución nítrica y aguas de loción, forzosamente de volumen algo mayor en este caso, porque no requiere cuidado especial; y el tiempo necesario es de sobra compensado con la supresión de manipulaciones, que no se suprimen operando según De Koninck. En efecto, no siendo necesaria la separación mecánica del precipitado del filtro, huelga la desecación de ambos y la redisolución del precipitado se hace en seguida de terminar el lavado; es innecesario esmerarnos en pasar todo el precipitado sobre el filtro, que es labor siempre delicada, minuciosa y relativamente entretenida; tampoco es menester disolver en ácido nítrico los cristales de arseniato, que con frecuencia no pueden separarse mecánicamente de las paredes del vaso, y su reprecipitación, con amoniaco, y siguiente filtración. Además,

al disolver el precipitado húmedo en ácido nítrico, no sólo se obtiene nitrato amónico con el amonio del precipitado, sino con el del agua amoniacal que empapa filtro y precipitado, y este exceso de nitrato amónico es favorable en el primer período de la calcinación. En consecuencia, la forma que propongo y uso actualmente para la determinación del arsénico, pesando piroarseniato, es ésta.

Á la solución arsénica, ligeramente amoniacal, se añade gota á gota, muy despacio y agitando siempre con varilla revestida de goma, la mixtura magnésiana en la proporción sabida; después, agitando y poco á poco también, amoniaco de 0,96 hasta que represente, por lo menos, la quinta parte del volumen total: se tapa y deja 24 horas. Se decanta sobre un filtro, (1) primero el líquido, luego todo el precipitado que cómodamente se pueda, se lava con agua amoniacal (1 de amoniaco de 0,96 y 3 de agua) el vaso de precipitación con su escaso contenido, decantado cada vez sobre el filtro hasta que aquél se conceptúe lavado, y se sigue el lavado del precipitado y filtro en la forma y límite usual. Se deja escurrir y con una pipeta se añade, gota á gota, ácido nítrico de 1,2, diluido en su volumen de agua y bien caliente, al precipitado y paredes del filtro de modo que todo aquél desaparezca y el filtro quede bien empapado, recibiendo el líquido en el mismo vaso de precipitación. Se lava una vez el filtro con agua hirviendo y el primer filtrado y estas aguas de loción se decantan á un crisol de porcelana, de paredes finas y muy abierto, que se coloca en el baño de vapor. Se sigue lavando el filtro con agua hirviendo recibiendo siempre el agua que filtra en el vaso de precipitación. Estas aguas de loción se evaporan á fuego directo en una capsulita plana, pues regulando bien el fuego, se consigue una rápida evaporación sin ebullición: cuando quede muy poco líquido se decanta al crisol y luego el agua de loción hirviendo de lavar la capsula. El crisol continúa en el baño hasta tener un residuo *bien seco* que tiene la apariencia de parafina fundida y recién solidificada. La redisolución del precipitado en ácido nítrico, lavado del filtro y evaporación total dura hora y media, ó dos horas y media, según la masa del precipitado. La calcinación es muy

(1) Este filtro no es necesario que sea de peso ni de cenizas conocidas, pero sí que esté lavado de modo que no ceda nada al ácido nítrico caliente.

sencilla y breve; 20 minutos teniendo el crisol tapado y muy alto, con escasa llama del Bunsen; se ve cada vez que se destapa el crisol unos vapores rojos ó blancos y el precipitado muy blanco. Cuando cesan estos vapores ó son muy escasos, se eleva progresivamente y bastante de prisa la temperatura hasta el rojo franco, que se sostiene 10 minutos. Repetidas veces he confirmado que una calcinación mucho más prolongada no modifica el peso que se logró en 10 minutos.

El cuadro siguiente indica varios de los resultados obtenidos, siguiendo la forma que acabo de exponer. En general, he practicado la evaporación en crisol de porcelana, otras veces en capsulita de platino, que evapora más rápidamente y no es atacada, pero el primer período de la calcinación es más delicado. La solución arsenical que me ha servido se ha preparado con anhídrido arsenioso purísimo, convertido en ácido arsénico con el ácido nítrico, cuyo exceso eliminé en gran parte por evaporación en baño maría. Las 6 determinaciones, números 14 al 19, las hice simultáneamente, empleando en ellas, á partir del momento de empezar la decantación y filtración hasta la última pesada, siete horas y media, utilizando un material para evaporaciones simultáneas bastante mediano, y sólo dos Bunsen en la calcinación. Indico en el siguiente cuadro el volumen del líquido filtrado y de las aguas de loción, para referirme á él al estudiar la solubilidad del arseniato amónico-magnésico:

	As. existente.	As. encontrado.	Diferencia.	Vol. del filtrado.	Vol. ag. loción.	Vol. total.
11	0,08033 gr.	0,08070 gr.	+ 0,00037 gr.	65 c. c.	85 c. c.	150 c. c.
12	0,08033 gr.	0,08040 gr.	+ 0,00007 gr.	85 »	129 »	214 »
13	0,08033 gr.	0,08026 gr.	- 0,00007 gr.	95 »	139 »	234 »
14	0,16066 gr.	0,16048 gr.	- 0,00018 gr.	120 »	210 »	330 »
15	0,16066 gr.	0,16091 gr.	+ 0,00025 gr.	123 »	202 »	325 »
16	0,04016 gr.	0,04022 gr.	+ 0,00006 gr.	40 »	70 »	110 »
17	0,04016 gr.	0,04006 gr.	- 0,00010 gr.	43 »	74 »	117 »
18	0,01606 gr.	0,01592 gr.	- 0,00014 gr.	15 »	55 »	70 »
19	0,01606 gr.	0,01574 gr.	- 0,00032 gr.	20 »	59 »	79 »
20	0,08694 gr.	0,08693 gr.	- 0,00001 gr.	81 »	130 »	211 »

Atendiendo á todo lo expuesto referente á la incineración y calcinación y á los números del cuadro que precede, obtenidos por medio de la modificación que he propuesto, creo poder deducir:

1.^o La calcinación del arseniato amónico-magnésico y la incineración del filtro que le contiene motivan siempre pérdidas,

posiblemente muy grandes y variables, que impiden la aplicación de coeficientes de error.

2.º La redisolución de la totalidad del arseniato amónico-magnésico en ácido nítrico diluído y caliente, evaporación resultante y calcinación del residuo, permite obtener el piroarseniato correspondiente, sin pérdida alguna y, por lo tanto, elimina los errores dependientes de la calcinación ordinaria é incineración.

3.º Practicando la redisolución á que se refiere la conclusión anterior, inmediatamente después del lavado, las manipulaciones de la determinación del arsénico al estado de piroarseniato magnésico se simplifican mucho, y el tiempo necesario para llegar al fin se reduce notablemente.

III. *Solubilidad del arseniato amónico-magnésico.* — Es otra de las causas de error en la determinación del arsénico. Los números que la expresan en los tratados de Análisis, aun los más modernos, son los deducidos hace muchos años por Puller. Los pongo á continuación expresados en función de la sal anhidra:

I de arseniato amónico-magnésico se disuelve en.	}	2,788 de agua pura.
		15,786 de amoniaco de 2,5 % (el usual para el lavado).
		886 de agua con el octavo de su peso de cloruro amónico.
		32,827 de agua con 5 % de mixtura magnésica.

Los números citados confirman lo que por otros estudios es sabido. La solubilidad del arseniato amónico-magnésico es un caso particular del modo como se conducen todas las sales magnésicas insolubles con el amoniaco y las sales amónicas, y es el resultado de un equilibrio químico muy complejo, en cuyo mecanismo no debo entrar aquí sino para recordar sus consecuencias, sea cual fuere la hipótesis explicativa, por tener tal importancia práctica que el analista no debe olvidar. Las sales amónicas tienden á disolver las magnésicas insolubles; el amoniaco, por el contrario, á precipitarlas; pudiendo aquéllas y éste modificar además la composición de la sal precipitada si, como en el caso actual, es amónico-magnésica y de un ácido polibásico. El amoniaco tiende á precipitar magnesia, la sal amónica á disolverla y, por lo tanto, una cantidad de ésta superior á la necesaria para formar la sal mixta aumentará en ella la proporción de amonio y un mayor exceso la disolverá. El amoniaco, por el contrario, disminuirá la proporción de amonio hasta producir una mixta insoluble, tanto más abundante en magnesio quanto

mayor sea el exceso de amoniaco. Una conveniente proporción de amoniaco y sal amónica, actuando simultáneamente, podrá dar una sal mixta insoluble de composición determinada, cuya insolubilidad aumentará con conveniente exceso de una sal magnésica en solución, en proporción variable con la de sal amónica existente y la de amoniaco. Para la mayoría de sales magnésicas bastan cantidades pequeñas de sal amónica para disolverlas, aun con exceso notable de amoniaco, y por esto se afirma como carácter general esta solubilidad de las sales magnésicas en las amónicas. Se citan como excepción el fosfato y arseniato amónico-magnésico, pudiendo aceptarse tal afirmación en las investigaciones cualitativas ordinarias, pero no en las delicadas y nunca en las determinaciones cuantitativas; pues la acción disolvente de las sales amónicas persiste siempre, variando la intensidad de su acción, mucho más débil en estos dos casos que en otros, pero siempre efectiva. Dedúcese de todo esto lo difícil que es fijar la pérdida por solubilidad del arseniato amónico-magnésico, dependiendo de tantos factores, á los que hay que añadir la naturaleza de la sal amónica, cuya acción disolvente varía seguramente con ella.

Las números deducidos por Puller concuerdan con los hechos recordados. El agua amoniacal disuelve mucho menos que la pura, la que contiene sal amónica mucho más; afirma Puller que la solubilidad es intermedia en soluciones amónicas y amoniacales á la vez, y el máximo de insolubilidad corresponde al agua con mixtura, es decir, con exceso de sal magnésica y amoniaco, y á pesar del exceso también de sal amónica. Como la forma usual de precipitar el arsénico conduce á una mezcla final análoga al último ejemplo de solubilidad citado por Puller, introdujo, no sé si éste ó Fresenius, un coeficiente aditivo de corrección en la práctica, de 0,001 gramos de arseniato amónico-magnésico con media molécula de agua por 30 c. c. de líquido filtrado ó de precipitación.

Esta corrección de Fresenius no puede representar sino un término medio del error, que mejore, más ó menos, el resultado, pues la composición final del líquido precipitado es muy variable, y, por lo tanto, la proporción de sal disuelta. Extraña además que no figure en la corrección el peso de sal disuelta en las aguas de loción, no despreciable, pues aceptando, por ahora, la solubilidad indicada por Puller, equivale á una pérdida de As igual á 2,5 mgrs. próximamente, por 100 c. c. de agua amonia-

cal de loción. Pero lo que más sorprende es que pocas veces los libros de Análisis, así general como especial, indican corrección alguna, limitándose á decir que conviene, en todo caso, precipitar soluciones concentradas y lavar con muy poca agua. Forzoso es, pues, que se cometan errores por defecto; que sumados con los dependientes de la incineración y calcinación, han de conducir, ó á números menores de los verdaderos, ó si son exactos, hay que pensar en la causa que naturalmente les corrige. Algo hay en esta cuestión que parece obscuro.

M. Ducru estudió en 1900 (loc. cit.), muy detenidamente, las pérdidas que motiva la solubilidad del arseniato amónico-magnésico, no sólo en el líquido de la precipitación, sino en el agua amoniacal de loción. Hizo tres series de determinaciones cuantitativas.

En la primera serie partió del arseniato amónico-magnésico, calentado á 98°, hasta tener dos pesadas iguales; lo redisolvió en ácido clorhídrico, reprecipitó con amoniaco y un poco de mixtura, y después de lavado y seco de nuevo á 98°, determinó el peso. Redisolvió y reprecipitó otra vez el arseniato, y así sucesivamente, apuntando una serie de pesos, cada vez menores: la diferencia de dos consecutivos supone Ducru que mide la pérdida por solubilidad en la totalidad de líquido con que se ha operado. El procedimiento parece bien planteado, pero los resultados obtenidos son de una irregularidad extraordinaria, que el autor reconoce, pero no razona, limitándose á afirmar que no cabe hacer deducciones, y que, *en general*, aplicando la corrección de Fresenius, resultan números cortos. Á mi entender, las irregularidades observadas por Ducru no permiten, en efecto, deducciones claras, ni siquiera la que más adelante hace de que la determinación del arsénico, precipitándole al estado del arseniato amónico-magnésico, es mala; pues siendo cierto que tal procedimiento no es muy bueno, las irregularidades, operando como Ducru operaba, esto es, *en condiciones casi idénticas*, que no es lo corriente, deben atribuirse al medio empleado para la investigación de la solubilidad y, principalmente, al seguido para llegar á una forma definida para pesar el arsénico.

Como ejemplo de las irregularidades, indicaré algunos números obtenidos por Ducru. Operando con pesos, casi idénticos, de arseniato redisoluelto, obtiene:

Con 227 c. c. de líquido total	0,5 mgrs. de pérdida.
» 270 » » »	4,0 » »
» 205 » » »	5,9 » »
» 176 » » »	6,9 » »

En las otras dos series de determinaciones hechas por Ducru para ver, del arsénico perdido, cuánto corresponde al filtrado y cuánto á las aguas de loción, precipitándole al estado de sulfuro que pesa, tampoco los números son concordantes. Así, de 47 c. c., 100 c. c. y 110 c. c. de filtrado, de operaciones casi idénticas, obtiene respectivamente 0,4 mgrs., 2,3 mgrs. y 4,5 miligramos de sulfuro de arsénico. De 130 c. c. de agua amoniacal de loción, obtiene, en una determinación, 1,7 mgrs. de sulfuro, y en otra, 3,0 mgrs. También aquí hay que atribuir al procedimiento seguido para medir el arsénico disuelto las que no pueden ser caprichosas irregularidades, porque si bien es cierto que son muchas las causas que motivan diferencias en la solubilidad, estas diferencias no existen en el caso de Ducru, puesto que opera con soluciones puras, de composición casi constante; por tanto, siendo iguales, casi idénticas, las condiciones del problema, iguales, casi idénticas, deben ser las solubilidades. Creo, pues, que las investigaciones de Ducru no arrojan luz ninguna, y me extraña que dicho químico deduzca de ellas un coeficiente aditivo de corrección de 0,001 gr. de arseniato amónico-magnésico con media molécula de agua, por 50 c. c. de líquido total; es decir, el filtrado y las aguas de loción, resultando, por lo tanto, este coeficiente, aunque menor, más aumentativo.

Por mi parte he hecho algunas investigaciones referentes á la solubilidad. Para determinar la solubilidad en el agua pura y en el agua amoniacal he preparado arseniato amónico-magnésico, operando exactamente como si se tratara de una determinación analítica; le he lavado más que de ordinario, y puesto en un frasco con agua, le dejé varios días, agitando de vez en cuando. No me ha preocupado la temperatura sino de un modo relativo pues para el caso actual dos ó tres grados de variación tienen poca importancia. Supuesta la saturación de la solución, filtré con mucho cuidado y evaporé 250 c. c. en cápsula de platino, añadiendo al fin unas gotas de ácido nítrico puro, calcinando y pesando el residuo. Del peso de piroarsenato he restado el del residuo (0,0007 gramos) que igual volumen de agua destilada, sometida á igual acción, dejaba: la diferencia me ha permitido calcular la solubilidad del arseniato amónico-magnésico.

El resultado de tres determinaciones es el siguiente:

21	100 c. c. de agua á 17°	han disuelto	0,03386	gramos de arseniato.
22	»	»	0,03403	»
23	»	»	0,03421	»

Adoptando el segundo valor, casi igual á la media de los otros dos, resulta una solubilidad de *1 de arseniato anhidro en 2938 de agua*; es decir, algo menor que la indicada por Puller. Ni esta diferencia, ni la solubilidad en agua tiene especial importancia, pues el empleo del agua pura debe ser rechazado siempre en la precipitación y lavado del arseniato amónico-magnésico, y no la hubiese determinado á no necesitarla para otras investigaciones.

La solubilidad en agua amoniaca, mucho más importante, la determiné de un modo análogo. Saturé amoniaco de 2,5 por 100 (1 de amoniaco de 0,96 y 3 de agua) con arseniato amónico-magnésico; evaporé 250 c. c. de la solución filtrada, adicionando al fin ácido nítrico hasta acidez, y calcinando el residuo. Del peso de piroarseniato obtenido, resté 0,0037 gramos que 250 c. c. de la misma agua amoniaca, antes de la adición del arseniato, dejó de residuo en las mismas condiciones. La diferencia es el piroarseniato correspondiente al arseniato disuelto. El resultado de tres determinaciones ha sido el siguiente:

- 24 100 c. c. de amoniaco de 2,5 por 100 disuelve á 17° 0,0048 gramos de arseniato amónico-magnésico anhidro.
 25 100 c. c. de amoniaco de 2,5 por 100 disuelven á 17° 0,0050 gramos de arseniato amónico-magnésico anhidro.
 26 100 c. c. de amoniaco de 2,5 por 100 disuelven á 17° 0,0054 gramos de arseniato amónico-magnésico anhidro.

Adoptado el valor 0,00506, promedio de las tres, resulta que: *100 c. c. de amoniaco de 2,5 por 100 disuelven á 17° 0,00506 gramos de arseniato amónico-magnésico anhidro que contienen 0,00209 de As* y supone una solubilidad de *1 de arseniato anhidro en 19,762 de amoniaco de 2,5 por 100, á 17°*, es decir, bastante menor que la encontrada por Puller ($1 \times 15,786$). Tal diferencia puede atribuirse al diferente procedimiento seguido en esta determinación, á que Puller tal vez no descontó el residuo que deja la evaporación del amoniaco solo, y finalmente, á que la determinación de residuos, tan escasos, motivan tantos por ciento de error muy crecidos á poco que difieran las pesadas.

Siendo al agua amoniaca de 2,5 por 100 de amoniaco la em-

pleada para el lavado, la importancia del dato de solubilidad deducido es evidente; pero no es todavía el que nos interesa más, sino el referente al peso de arseniato amónico-magnésico que se disuelve en el amoniaco de 2,5 por 100 en la forma usual de hacer el lavado, que será tanto mayor, cuanto más tiempo esté en contacto el precipitado con el agua y más dividido ó fino sea el precipitado; por lo tanto, dependerá de la porosidad del filtro, masa del precipitado, manera de hacer el lavado, es decir, según se añada cada vez mucha ó poca agua, se filtre con aspiración ó sin ella, se deje escurrir ó no después de cada adición, se dirija el agua al borde del filtro ó á la masa del precipitado, modo de hacer la precipitación, tiempo transcurrido desde la precipitación á la filtración (modificativas estas dos circunstancias del volumen de los cristales), etc., etc.

Difícil, por no decir imposible, es legislar estos detalles para llegar á una identidad en el lavado y por lo tanto es también difícil fijar un coeficiente de corrección, rigurosamente exacto, para la pérdida por el lavado. Sólo á una corrección aproximada se puede llegar y para buscarla he hecho otras tres determinaciones, precipitando cantidades diferentes de arsénico al estado de arseniato amónico-magnésico, que he lavado en la forma usual hasta el límite adoptado en la práctica. Entonces he seguido el lavado en igual forma hasta tener 250 c. c. de agua de loción, en cada caso, que evaporé, acidulé con ácido nítrico y calciné el residuo como en las determinaciones anteriores. Deduje del peso de piroarseniato, en cada caso, el residuo de igual volumen de agua amoniacal, evaporada en iguales condiciones, y la diferencia me sirvió de base á los cálculos. Los resultados han sido los siguientes:

	Arseniato lavado (1).	Arseniato disuelto en 100 c. c. de aguas de loción.	As equivalente al arseniato disuelto.
27	0,4196 gr.	0,00451 gr.	0,00180
28	0,2098 gr.	0,00405 gr.	0,00168
29	0,1049 gr.	0,00373 gr.	0,00154

que suponen las siguientes relaciones de solubilidad respectivamente:

(1) El arseniato lavado y disuelto es fuertemente hidratado: los números consignados se refieren al arseniato anhidro equivalente.

1	de arseniato anhidro	se disuelve	en	22,173	partes de agua amoniacaal.
»	»	»	»	24,691	»
»	»	»	»	26,810	»

Excepción hecha del peso de precipitado lavado, que es distinto, estas tres determinaciones pueden considerarse hechas en idénticas condiciones, en lo que cabe ser idénticos tres lavados hechos por el mismo individuo, con filtros de la misma marca y diámetro. Se puede, pues, deducir el efecto de la masa del precipitado, y en este sentido, resulta que *á mayor masa mayor pérdida á igualdad de volumen de las aguas de loción*. Esta consecuencia, por sí sola, no tiene significación práctica, porque el volumen total de agua de loción consumida para pesos variables de precipitados no es proporcional á éstos, sino que decrece más lentamente, y, por lo tanto, la menor pérdida por solubilidad, cuando los pesos decrecen, se compensa probablemente, dentro ciertos límites, con la mayor que resulta por necesitarse más volumen relativo de agua de loción.

Los datos numéricos que preceden no dan todavía la medida de las pérdidas por el lavado si se tiene en cuenta que en la práctica, ayudados del agua de loción, pasamos el precipitado al filtro; esta circunstancia no ha existido en las tres determinaciones anteriores, pues ya estaba puesto en él cuando empezó el lavado hecho para medir la pérdida. Por esto, y por los resultados obtenidos en las numerosas determinaciones que he practicado, y porque en todo caso la corrección no puede tener sino un valor aproximado, creo que es preferible admitir que *la solubilidad práctica del arseniato amónico-magnésico en el agua amoniacal de loción es de 1 de arseniato por 30,000 c. c. de agua, ó sea 0,001 gr. por 30 c. c.*, coeficiente casi (1) igual al indicado por Fresenius para el volumen del filtrado, y que, aplicado á éste y á las aguas de loción, motiva una corrección aditiva muy superior á la propuesta por Ducru, y más todavía á la de Fresenius.

Como es más cómodo expresar la corrección directamente en Arsénico (As), y próximamente el arseniato amónico-magnésico tiene $40 \times$ por 100 de As, *se puede aceptar como corrección práctica, en principio, 0,0013 gr. de As por 100 c. c. de líquido total empleado*.

(1) No es idéntico, porque aquí supongo el arseniato anhidro y Fresenius le supone con $\frac{1}{2} H_2 O$.

VI. *Impurezas del arseniato amónico-magnésico*.—Las numerosas determinaciones que he hecho, y la comparación entre los números encontrados, los verdaderos y la masa total de líquido empleado, me ha conducido á admitir que la corrección anterior, con responder á los datos directos de la experimentación, no debe ser utilizada siempre. Apresúrome á decir que en las diez determinaciones (núms. 11 á 20) que en páginas anteriores figuran, para demostrar el mejor resultado obtenido calcinando el residuo de evaporar la solución nítrica de todo el arseniato amónico-magnésico, no he utilizado ninguna corrección. Si se aplicara ésta, los resultados numéricos serían erróneos por exceso, é inaceptables. Aplicada la corrección de Fresenius, de Ducru ó la que yo he deducido á las determinaciones (número 1 á 8) hechas incinerando el filtro y calcinando el precipitado, en la forma usual hoy, se mejoran los resultados, sobre todo con la corrección por mí propuesta; pero utilizar una corrección deducida de las pérdidas por solubilidad, para compensar las dependientes de la incineración y calcinación no parece racional, aunque mejore los resultados, y explique, tal vez, la relativa exactitud en las determinaciones usuales por esta, posible pero no segura, compensación fortuita, en la que no creo prudente confiar.

La causa de obtener buenos resultados, eliminadas, como yo he hecho, las pérdidas por la incineración y calcinación, hay que encontrarla en algo más relacionado con las pérdidas por la solubilidad, que varíe con éstas y en el mismo sentido. Puller sospechó, sin estudiarla, esta causa cuando dijo que la pérdida por la solubilidad se compensa con el aumento de peso del precipitado, que retiene algo de sulfato magnésico, por ser incompleto el lavado en la forma usual de practicarlo. Esta sospecha es exacta, y no la debió tener presente Ducru al observar, según dice, que incinerando y calcinando en atmósfera oxidante obtenía números grandes; porque, es claro, en estas condiciones la pérdida por incineración desaparece; la de solubilidad persiste, pero aplicando la corrección, desaparece también y queda como causa de error, *en exceso*, la impureza del precipitado, no compensada por ningún error sustractivo.

La afirmación de Puller repito que es exacta. El precipitado, lavado hasta que el nitrato de plata no enturbia el agua de loción, acidulada con ácido nítrico, es impuro. Me atrevo á afirmar que seguiría impuro aunque se prolongara mucho más el

lavado. Después me ocuparé de esto. Ahora importa notar que, á mayor masa de precipitado, más líquido se emplea en la operación y, por lo tanto, mayor es la pérdida por solubilidad; pero á mayor masa también es mayor el peso de las impurezas y, por lo tanto, empleando volúmenes de líquido filtrado y agua de loción, próximamente proporcionales á los pesos del precipitado, hay la posibilidad de llegar á una compensación suficiente para la exactitud práctica. Lo que importa es, encontrar los límites para el volumen de líquido total utilizado en relación con el peso del precipitado en que se verifica tal compensación práctica. Y se deduce inmediatamente que, dependiendo el resultado de una compensación y variando la solubilidad é impureza del arseniato amónico-magnésico con la composición del problema, es imposible ni determinar, ni utilizar una corrección aplicable á todos los casos, y que puede pasar de aditiva á subtractiva.

Para demostrar la existencia de impurezas, é indirectamente la compensación que motivan aquéllas y la solubilidad, he hecho tres determinaciones, en la forma antes propuesta para eliminar los errores dependientes de la incineración y calcinación, pero con la variante de utilizar como agua de loción, no la amoniacal, sino la destilada saturada de arseniato amónico-magnésico y filtrada en el acto. Los resultados son éstos:

	As existente.	As encontrado.	Diferencia.	V. filtrado	V. ag. loción.	TOTAL
30	0,16066 gr.	0,16547 gr.	+ 0,00481 gr.	120 c. c.	155 c. c.	275 c. c.
31	0,08033 gr.	0,08332 gr.	+ 0,00299 gr.	65 »	105 »	170 »
32	0,04016 gr.	0,04210 gr.	+ 0,00194 gr.	40 »	64 »	104 »

Como estaba previsto, los resultados son erróneos, grandes, más grandes todavía de lo que se esperaba. El exceso demuestra que, suprimida la pérdida por solubilidad en las aguas de loción (la del filtrado subsiste), desaparece la compensación, y el exceso mide las impurezas *no compensadas* por la disminución de peso del arseniato, por su solubilidad en el líquido filtrado. El exceso sería mayor todavía si esta pérdida se hubiese podido evitar. Tal cual ahora aparece, varía con la masa del precipitado y decrece con ella, y si no es mayor la proporcionalidad, y si el exceso es superior á lo supuesto (deducido de la aplicación de la corrección por solubilidad en las aguas de loción, de las determinaciones análogas (núms. 12 á 17) por el peso del precipitado y volumen del filtrado) es porque la solubilidad del

arseniato amónico-magnésico en el agua destilada es bastante grande, (1) para que influya en el resultado la parte de solución, saturada del mismo, que queda impregnando el filtro y precipitado, mojado embudo y vaso receptor y la que se haya evaporado durante el lavado. Esta porción de líquido retenido es mayor de lo que parece, y no decrece proporcionalmente á la masa del precipitado, sino más lentamente, porque los tres embudos, los tres filtros y los vasos receptores eran iguales.

Queriendo confirmar esta cuestión he repetido las determinaciones empleando, como líquido de loción, amoniaco de 2,5 por 100, ó sea el de siempre, pero saturado de arseniato amónico-magnésico y filtrado en el momento de utilizarse. Siendo mucho menor la solubilidad de aquella sal en agua amoniaca, la porción que quede, por el líquido retenido, es despreciable. El resultado obtenido ha sido éste:

	As existente	As encontrado.	Diferencia.	V. filtrado	V. ag. loción.	TOTAL
33	0,16066 gr.	0,16456 gr.	+ 0,00390 gr.	125 c. c.	197 c. c.	322 c. c.
34	0,08033 gr.	0,08219 gr.	+ 0,00186 gr.	90 »	118 »	208 »
45	0,04016 gr.	0,04076 gr.	+ 0,0006 gr.	43 »	85 »	128 »

El error es también por exceso, pero menor que antes, y concuerda con suficiente aproximación con lo que hacía prever la corrección propuesta.

Claro es que la concordancia no es perfecta; pero no se puede ser demasiado exigente en estas contrapuebas tratándose de valores dependientes de muchos factores, difícilmente idénticos en las distintas determinaciones.

Considero la concordancia suficiente para poder deducir algunas reglas de utilidad práctica, aplicables al caso actual, es decir, de una solución arsénica casi pura, exenta de sustancias que facilitan la solubilidad del arseniato ó que aumentan sus impurezas, que dependen exclusivamente del exceso de mixtura empleada.

1.º *Supuesto eliminadas las pérdidas por calcinación e incineración*, en la forma que he propuesto, la aplicación de correcciones por las pérdidas por la solubilidad conduce casi siempre á resultados demasiado grandes.

2.º Las impurezas retenidas por el precipitado compensan las pérdidas por solubilidad del arseniato, dentro de ciertos lí-

(1) Próximamente 0,001 gr. de As por 6,5 c. c. de agua.

mites de dilución de la solución primitiva y del volumen de las aguas de loción, sea cual fuere el peso ó masa de precipitado obtenido.

3.º La solubilidad del precipitado es próximamente la misma en las aguas de loción y en la solución donde se ha formado.

4.º La concentración más conveniente para que la compensación completa ó casi completa tenga lugar es la equivalente á 1 dgr. de As por 300 c. c. de líquido total filtrado, es decir, la suma del filtrado propiamente dicho y de líquido de loción empleado. En consecuencia, calculado el As del piroarseniato pesado, se multiplica su peso, *en decigramos*, por 300. El producto debe ser próximamente igual á la suma de líquido total filtrado, si las condiciones de la operación han sido las más favorables. En general, para pesos algo grandes se emplea un volumen menor del teórico y para pesos pequeños de precipitado resulta el volumen empleado mayor del teórico. Las numerosas determinaciones hechas permiten admitir, como límites de tolerancia, las concentraciones de 1 dgr. de As por 250 c. c. á 350 c. c. de líquido total: es decir, que dentro de estos límites *no procede hacer corrección alguna*.

5.º Si la solución es de concentración superior á la tolerada, es probable que proceda una corrección sustractiva; pero como no es fácil determinarla, es mejor evitar tal exceso de concentración, práctica siempre fácil.

6.º Si la solución es de concentración menor á la tolerada, procede hacer la corrección aditiva de 0,0013 gr. de As por 100 c. c. *de exceso* de líquido sobre la dilución tolerada.

Á continuación indico algunas determinaciones, variando la dilución, hechas para ver el efecto de la pérdida por solubilidad:

	As existente.	As encontrado.	Diferencia.	Vol. filtrado.	Vol. ag. loc.	
36	0,04016 gr.	0,04076 gr.	+0,0006 gr.	43 c. c.	85 c. c.	Lavado con agua amoniacal saturada de arseniato amó- nico-magnésico.
37	0,04016 gr.	0,04014 gr.	-0,0002 gr.	96 »	80 »	
38	0,08694 gr.	0,08693 gr.	-0,00001 gr.	81 »	150 »	
39	0,08694 gr.	0,08640 gr.	-0,00054 gr.	141 »	156 »	
40	0,08694 gr.	0,08423 gr.	0,00271 gr.	84 »	376 »	

En las dos determinaciones 36 y 37 la diferencia en los resultados corresponde á la diferencia de dilución del problema, pues no ha habido pérdidas por lavado; y enseña la 37 que á poco

mayor que hubiese sido la dilución se hubiese pasado el límite de tolerancia. Las determinaciones 38 y 39, con volumen de agua de loción casi igual, expresa también el efecto de la dilución de la solución. En cambio, la comparación entre la 39 y 40 enseña el error dependiente del aumento en el volumen del líquido del lavado. La determinación 40 es una de las que me sirvieron para determinar la solubilidad del arseniato amónico-magnésico en agua amoniacal.

Insisto en recordar que las conclusiones precedentes se refieren al supuesto de que la solución arsenical es casi pura, y aun para este caso hay que considerarlas más que como regla de aplicación sistemática, como principios que expresan, con mucha aproximación, las condiciones de compensación y medida, también muy aproximada, del error cuando alguna variación en la dilución la rompe. El analista podrá utilizar en la práctica aquellos principios para procurar, de modo racional y con conocimiento de causa, colocarse en las condiciones más favorables para alcanzar resultados exactos.

Influencia de las sales amónicas. — En principio esta influencia es sabida y la he expuesto al empezar el estudio de la solubilidad; aumentan la solubilidad del arseniato amónico-magnésico si están en exceso. Es muy difícil fijar cuándo empieza á existir el exceso perjudicial, pues algún exceso es forzoso para no modificar la composición del precipitado. Además, es probable que sales amónicas distintas ejerzan también influencia algo distinta. He estudiado la acción del cloruro, tartrato y sulfuro amónicos.

En análisis de minerales y aleaciones es muy frecuente que la solución arsenical sea clorhídrica, ó por emplear el agua regia en el ataque, ó por redissolver el sulfuro de arsénico, oxidándole, en ácido clorhídrico y clorato potásico ó ácido clorhídrico bromado. Al alcalinizar la solución con amoníaco, como preparación previa para poder precipitar el arsénico con la mixtura, se produce por lo tanto cloruro amónico en cantidad, tal vez considerable que, sumada á la de la mixtura, pase el límite, en realidad desconocido, de tolerancia. En consecuencia, he hecho dos determinaciones en presencia de cantidades bastante grandes de cloruro amónico, y los resultados obtenidos son los siguientes:

As existente.	As encontrado	Diferencia.	Vol. fit.	Vol. ag. loción.	Total.	CINH introd. ^o
41 0,08694 gr.	0,08583 gr.	-0,00111 gr.	82 c. c.	132 c. c.	214 c. c.	5 gr.
42 0,08694 gr.	0,08615 gr.	-0,00079 gr.	80 »	128 »	208 »	3 gr.

En consonancia con lo expuesto, se ha confirmado una pérdida que no puede atribuirse al volumen de la solución y aguas de loción que es casi el de máxima compensación. Realmente la cantidad de cloruro amónico es superior á lo que suele ocurrir en la práctica, para igual volumen de solución, pero de todos modos importa este dato, sobre todo en aquellos casos, bastante frecuentes en análisis de minerales, aleaciones ó metales, que tienen el arsénico como componente secundario ó impureza en muy pequeña cantidad, y cuya solución, por su origen y presencia de otros metales, es bastante voluminosa y muy ácida. La sal amónica resultante de alcalinizar puede, en este caso, motivar errores que representan un tanto por ciento muy elevado. En cambio, en soluciones muy arsenicales el efecto final de la sal amónica en exceso, no siendo muy exagerado, será mucho menor y tal vez despreciable. En consecuencia, según los casos, convendrá eliminar el gran exceso de acidez por evaporación (evitando pérdidas por volatilidad), ó simplemente exagerar también el exceso de amoniaco que, por su acción precipitante, compensará la disolvente de la sal amónica. Es probable, pero no he tenido tiempo de confirmarlo, que puede también compensarse la acción disolvente de las sales amónicas exagerando convenientemente el exceso de mixtura, ó mejor añadiendo un poco más de sal magnésica pura, pues la acción sobre ésta del amoniaco estará de sobra evitada con el exceso de la sal amónica de la disolución.

En muchas ocasiones (minerales ó aleaciones) al hacer la disolución del cuerpo, ó en la solución ya obtenida, existiendo en ella antimonio, aluminio, cobre, zinc y hasta hierro, se consigue la disolución, ó evita la reprecipitación de alguno de estos metales al alcalinizar, para precipitar luego el arsénico con la mixtura, adicionando al disolvente ó líquido de ataque, ó á la disolución, cantidades bastante grandes de ácido tartárico ó tartrato amónico. En todo caso al momento de precipitar el arsénico la solución contiene abundante tartrato amónico, cuya acción disolvente he investigado. El resultado ha sido el siguiente:

	As existente.	As encontrado.	Diferencia.	Vol. filtrado y agua loción.	Ácido tartárico añadido.
43	0,08694 gr.	0,08677 gr.	-0,00027 gr.	218 c. c.	2,5 gr.
44	0,08694 gr.	0,08659 gr.	-0,00035 gr.	236 »	3,0 gr.

Los números obtenidos se pueden considerar exactos ó aceptables en la gran mayoría de casos, y por lo tanto, puede deducirse que el tartrato amónico modifica menos la solubilidad que el cloruro.

Como el precipitado retiene siempre impurezas, en el caso actual algo de ácido tartárico ó tartrato, además de otras, y este cuerpo como orgánico es reductor, resulta que, calcinando en la forma usual es un motivo más de pérdidas del arsénico, en este período, fácil de apreciar por el ennegrecimiento del precipitado; y se aconseja, para evitarlo, redissolver en ácido clorhídrico ó nítrico el precipitado lavado y reprecipitarlo con adición de amoniaco y un poco de mixtura. Operando sin incineración y calcinando, como yo he propuesto, no se ennegrece el precipitado, ni hay reducción, siendo éste un motivo más en apoyo de mi proposición. Además, la redisolución, reprecipitación inmediata y forzoso lavado siguiente implica una pérdida por dos motivos: el uno, porque el segundo precipitado se ha obtenido en una solución algo abundante en cloruro amónico; el segundo, porque el líquido total empleado es próximamente el doble del usual, y por lo tanto excede probablemente el límite de tolerancia. En consecuencia, huyendo de un error se persiste en él, pero por causas distintas. He hecho dos determinaciones con redisolución y reprecipitación en la forma aconsejada en los libros de análisis y el resultado ha sido éste:

	As. existente.	As encontrado.	Diferencia.	1.º V. total del líquido.	2.º V. total del líquido.
45	0,08694 gr.	0,08631 gr.	-0,00063 gr.	108 c. c.	218 c. c.
46	0,08694 gr.	0,08564 gr.	-0,00130 gr.	174 »	215 »

El error es en menos, algo menor del supuesto, pero suficiente para probar el efecto de la doble precipitación.

El sulfuro amónico no impide, como es sabido, la precipitación del arseniato amónico-magnésico en la forma usual. Esta circunstancia facilita la determinación del arsénico en presencia del antimonio ó del estaño, retenidos en solución por exceso de sulfuro amónico, en los casos, muy frecuentes, en que hay que separar metales cuyos sulfuros son insolubles en el sulfuro amó-

nico, pues después de la filtración ya queda el arsénico en condiciones de inmediata precipitación, (suponiendo siempre que está al estado de mayor sulfuración). Conviene, pues, conocer la acción del sulfuro amónico sobre el arseniato precipitado.

He practicado dos determinaciones, con un notable exceso de sulfuro amónico, y el siguiente resultado:

	As existente.	As encontrado.	Diferencia.	Vol. del filtrado.	Vol. agua loción.	Sulfuro amónico añadido.
47	0,08694 gr.	0,08713 gr.	+0,00019 gr.	95 c. c.	105 c. c.	10 c. c.
48	0,08694 gr.	0,08672 gr.	-0,00022 gr.	89 »	117 »	5 »

Los números son bastante exactos, y por lo tanto la influencia del sulfuro amónico no es sensible y tal vez más bien favorezca, un exceso, la precipitación. Indicaré que rara vez el precipitado obtenido en estas condiciones es bien blanco, aun después del lavado. Retiene algo de azufre que, calcinando en la forma usual, puede motivar la sulfuración de una pequeña parte del arsénico, volatilizándole y por lo tanto produciendo una pérdida. Operando en la forma que yo aconsejo, no tiene lugar esta pérdida, porque la pequeña cantidad de azufre y alguna otra impureza, no soluble en ácido nítrico diluido, aun en caliente, queda sobre el filtro al hacer la redisolución del precipitado, y en la calcinación de éste no aparece el color amarillo que, calcinando en la forma usual, aparece frecuentemente en el primer período. Es otra ventaja del procedimiento que he propuesto.

Finalmente, para conocer, aunque sea aproximadamente, el efecto de la presencia de sales fijas en la solución arsenical, he hecho dos determinaciones introduciendo en ésta una cantidad algo grande de sulfato sódico (5 gr.), obteniendo el resultado siguiente:

	As exist.	As encont.	Diferencia.	V. del filtr.	V. del ag. loc	Total.
49	0,08694 gr.	0,08839 gr.	+0,00145 gr.	82 c. c.	135 c. c.	217 c. c
50	0,04347 gr.	0,04525 gr.	+0,00178 gr.	50 »	83 »	133 »

Aquí ha desaparecido la compensación por aumento de las impurezas del precipitado, de modo que el error es por exceso, á pesar de las pérdidas por solubilidad; y aumenta con la concentración, sin poder establecer la ley que le regula, tarea en lo demás inútil, pues es seguro que ha de variar con la naturaleza de los cuerpos presentes, que pueden á su vez variar mucho. No cabe más, para corregir este error, que, ó eliminar la causa,

si es posible, ó buscar una compensación basándonos en los datos anteriores. Cabe aumentar la dilución de la solución, prolongar el lavado para aumentar la pérdida por solubilidad ó redissolver el precipitado, reprecipitándole de nuevo; pero como esto último supone un aumento notable en la pérdida por solubilidad, hay que aplicar al exceso de líquido la corrección que he propuesto.

Resulta de los diversos datos apuntados y distintas conclusiones en cada caso deducidas que, la exactitud en la determinación del arsénico depende, en parte, de una compensación de errores que, por mucho que nos esmeremos, tendrá siempre algo de casual ó fortuito. El caso no es nuevo ni excepcional: casi todas las determinaciones analíticas, tal vez todas, unas más, otras menos, tienen errores inevitables que si se compensan se anulan para el resultado final del análisis, que será entonces prácticamente exacto. Obligación del químico es, en cada caso particular, conocer las causas de error y su sentido, para modificar la parte experimental de la manera que mejor conduzca á esta necesaria compensación, disminuyendo en lo posible lo fortuito de ella.

Para ello procede eliminar primero todas las causas de error que se pueda; por esto he propuesto suprimir en el caso actual la calcinación y la incineración en la forma usual, á veces el exceso de sal amónica, otras los cuerpos fijos, etc., para reducir aquéllas tan sólo á la solubilidad y á las impurezas inevitables que fácilmente se compensan, porque una y otras aumentan con la masa de precipitado, según dije, dentro de ciertos límites, fáciles en general de alcanzar. Por otra parte, procurando que los valores absolutos de los errores sean muy pequeños, su diferencia es forzosamente mínima y conociendo, siquiera aproximadamente, sus variaciones es fácil conseguir una diferencia despreciable en la práctica.

Á estas compensaciones por solubilidad é impurezas se llega en casi todas las gravimetrías basadas en la obtención, lavado y pesado de precipitados; porque de igual modo que no hay cuerpos del todo insolubles, tampoco hay precipitados completamente puros por mucho que se prolongue el lavado. Éste eliminará las impurezas superficiales, no las internas de cada partícula, variables en su cantidad con la composición de la solución precipitada y con la superficie del precipitado, á la que será probablemente inversamente proporcional á igualdad de peso.

Los errores por solubilidad y por impurezas del precipitado, ya suelen consignarse al describir los procedimientos de determinación cuantitativa de cada cuerpo; pero no es raro que se atienda sólo á una de estas dos causas de error, y olvidando la otra se elimine aquélla con medios que aumentan ésta; práctica que puede conducir á errores superiores á los que se quiere evitar, porque rompe una compensación á que conducen naturalmente, en muchos casos, las mismas propiedades del precipitado.

Ostwald, en sus *Elementos científicos de Química analítica*, al ocuparse del lavado, recuerda que la fórmula de Bunsen no está en consonancia con la experiencia, porque el coeficiente de absorción obliga á emplear un volumen de agua á veces mucho mayor, tanto más cuanto más fino ó dividido es el precipitado, pues aquel coeficiente es proporcional á la superficie. Como consecuencia enseña ó, mejor, confirma la práctica usual de dejar los precipitados, durante algún tiempo, en el seno de sus aguas madres, para que las partículas menores nutran y engruesen las mayores y al fin la superficie total del precipitado resulte disminuida. Así, y en general, precipitados constituidos por cristales grandes son más fáciles de lavar que los finos ó muy divididos. Yo creo que esto no puede aceptarse de un modo demasiado general y que la rapidez del lavado es sólo aparente, porque al disminuir la superficie, aumentando el volumen de cada cristal, se aumenta la proporción de impurezas interiores retenidas, no eliminables por el lavado. En los laboratorios y en la industria, al purificar cuerpos por cristalización, no se procura la formación de cristales grandes, sino pequeños, arenillas.

Podemos, pues, decir que, en general, los precipitados cristalinos serán tanto más impuros, cuanto mayores sean sus cristales; y formando el arseniato amónico-magnésico cristales bastante voluminosos, es natural que retengan mucha proporción de impurezas no eliminables por el lavado. Como, en general también, los precipitados constituidos por cristales grandes corresponden á cuerpos poco insolubles, de aquí esta espontánea tendencia á la compensación, porque al lavarlos perderán también más peso por su solubilidad. Claro está que no es más que una tendencia, y que en cada caso el químico debe regularla para que sea perfecta la compensación. Por esto, el arseniato amónico-magnésico se lava con agua amoniacal, porque la solubilidad en agua pura no puede ser compensada por la proporción de impurezas. Por esto, tampoco procede lavar

con agua amoniacal saturada de arseniato amónicomagnésico, porque entonces, faltando las pérdidas por solubilidad, el exceso de peso que las impurezas motivan tampoco es compensado, y el resultado es erróneo por exceso. Ni procede, dentro de ciertos límites de concentración, aplicar coeficiente aditivo de error por la misma causa.

En general, en el caso del arsénico, los químicos han estado más atentos á la solubilidad que á las impurezas, aconsejando, en consecuencia, grandes concentraciones, poca agua de loción y aplicación de correcciones aditivas; y si no han resultado siempre los errores por exceso, es porque la calcinación é incineración motiva pérdidas, muy variables, sin relación alguna con la solubilidad é impureza, que fortuitamente han compensado, mejor ó peor, á aquéllos.

Otras veces, y es lo general, preocupa más eliminar las impurezas, y para conseguirlo, de tal modo se exagera la disolución y repetidos lavados que se llega á errores, por defecto, huyendo de los opuestos. Es frecuentísimo aconsejar, como medio de purificar un precipitado, redisolverle en reactivo adecuado, reprecipitándole luego. Esta práctica es comparable á la redisolución de una sal en disolvente puro para, cristalizada de nuevo, obtenerla purificada; y en efecto, se consigue, pero su peso ha disminuído por la impureza perdida y por la porción de sal que satura las aguas madres: lo mismo ocurre con el precipitado redisolto y reprecipitado. No deduzco de aquí la inconveniencia absoluta de esta práctica analítica, sino la necesidad de conocer bien si, al caso á que se aplica, motivará una corrección ó un aumento de error.

El sulfato bárico se cita como modelo de sal insoluble: 1 de sal en 400.000 partes de agua. Expresando esta insolubilidad diciendo que 400 c. c. de agua disuelven 0,001 gramos de sulfato bárico, ya no parece tan extraordinaria, y si recordamos la forma usual de precipitar y lavar esta sal (gran dilución, líquidos hirvientes, etc.) y su gran coeficiente de absorción, por ser muy fino el precipitado, que obliga á emplear grandes masas de agua, veremos que muy fácilmente motivaremos pérdidas por solubilidad, no despreciables, ni compensadas por impurezas, que, por lo mismo que el precipitado está muy dividido, son escasas las retenidas después de tan copioso lavado. El resultado final es, pues, muy probable que sea erróneo por defecto.

(Laboratorio de Análisis químico de la Facultad de Ciencias.—Madrid.)