

Macpherson consiente apreciar á simple vista mayor número de analogías que otras fundadas en el mismo principio.

Llega á más todavía la nueva representación gráfica, porque si suponemos un cilindro interiormente tangente al primitivo y hacemos, conforme en la figura está indicado, que en ciertos puntos se enrolle en el mismo la hélice, resulta que en el nuevo cilindro quedarán separados los metales capaces de formar óxidos de función ácida y los que constituyen óxidos básicos. En la figura 2.^a, que es desarrollo de la 1.^a, dejó trazado todo esto el Sr. Macpherson.

FÓRMULAS GENERALES DE CORRECCIÓN EN LAS DETERMINACIONES ANALÍTICAS EN QUE SE UTILIZA LA LLAMADA FILTRACIÓN PARCIAL, *por* **Juan Fages Virgili.**

Tres casos pueden ocurrir:

1.^{er} caso: El problema es una solución más ó menos compleja, en la que para determinar un componente es forzoso eliminar antes otro ú otros, y se consigue dándoles la forma sólida (precipitado) con un reactivo adecuado. La mezcla del líquido y el precipitado resultante se diluye hasta un volumen V determinado, se agita y filtra una parte del todo. En una porción del filtrado se determina el componente que interesa y por el cálculo se refiere al volumen V de aquella mezcla como si todo fuera líquido. El resultado será forzosamente erróneo por exceso.

Para corregir el error aconsejan algunos autores utilizar la densidad del precipitado, que suponen conocida, y su peso que es determinable, deducir de estos datos su volumen y el verdadero del líquido, que es la incógnita causante del error cometido. Este consejo no es práctico y á veces irrealizable, pues la densidad del sólido precipitado, por ser una mezcla, es desconocida, y determinarla motiva un trabajo mayor que una determinación analítica sin filtración parcial.

Es preferible, á mi entender, hacer dos determinaciones con dos volúmenes diferentes del líquido primitivo, que después de la precipitación correspondiente se diluyen hasta el mismo volumen. Tenemos así los datos para plantear dos ecuaciones con dos incógnitas: la una el peso exacto que se busca y la otra el volumen verdadero de la parte líquida de la mezcla; eliminando la segunda se puede calcular la primera.

Sea, en efecto, V' el volumen del líquido primitivo en la primera determinación, V el final después de la precipitación y dilución, y el del precipitado producido, $V-y$ el del líquido de la mezcla. Sea asimismo $\frac{V'}{2}$, $V', \frac{y}{2}$, $V, -\frac{y}{2}$, el volumen primitivo, el final de la mezcla, el del precipitado y el verdadero del líquido en la segunda determinación. Sea, finalmente, p y p' el peso del cuerpo que se determina existente en un cm^3 de cada uno de los líquidos filtrados; $p(V-y)$ y $p'(V-\frac{y}{2})$ será el peso del mismo cuerpo existente en los volúmenes $V-y$ y $V-\frac{y}{2}$ respectivamente y por lo tanto en los volúmenes V' y $\frac{V'}{2}$ del líquido primitivo. Siendo el segundo volumen mitad del primero, el peso del cuerpo existente en el primero será doble del existente en el segundo. Tendremos pues una primera ecuación.

$$p(V-y) = 2 p' \left(V - \frac{y}{2} \right) \quad (1)$$

Por otra parte las expresiones $\frac{p(V-y)}{V'}$ y $\frac{p'(V-\frac{y}{2})}{\frac{V'}{2}}$

representaran ambas el peso del cuerpo que se determina existente en un cm^3 del líquido primitivo, que es la incógnita final. Tendremos pues

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

Con la ecuación (1) y cualquiera de las (2) podemos, eliminando y , deducir x , cuyo valor resulta ser:

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

Como V y V' son en la práctica números enteros cuya razón es casi siempre 2, 4, 5 ó 10 y para cada cuerpo puede ser constante, los cálculos de esta fórmula son sencillos y muy breves.

La fórmula propuesta por Déniges para la determinación polarimétrica de la lactosa en la leche, corregida después por él mismo y posteriormente por Peytoureau, $x = \frac{2 D D'}{D-D'} \times 2^{\text{gr}}, 062$ (siendo D y D' rotaciones) no es en realidad sino un caso par-

particular de la fórmula que yo propongo, que es absolutamente general.

2.º caso. El problema primitivo es un sólido que contiene el componente que se determina, soluble en un líquido apropiado á cada caso concreto y en el que no se disuelve otra parte del sólido. Se procede, previa filtración parcial, á la determinación de aquél y se refiere el peso hallado al volumen total del líquido y la parte insoluble, como si todo fuera líquido. El error resultante es, como en el caso anterior, por exceso, y con frecuencia grande, porque en problemas sólidos secos, minerales ú orgánicos, pobres en el componente que se investiga, la parte insoluble es á veces considerable. Por esto se aplica pocas veces la filtración parcial en tal caso.

Haciendo dos determinaciones y con la fórmula que propongo, de carácter general también, se llega á resultados exactos. Se opera con dos pesos P y $\frac{P}{2}$, se hacen las dos disoluciones que se diluyen al mismo volumen V y se sigue luego como en el caso anterior. Razonando de igual modo que en él, llegaremos para x , peso de cuerpo existente en un gramo de problema primitivo, á la fórmula

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

Con esta fórmula, la filtración parcial puede extenderse á muchos más casos de problemas sólidos.

Recientemente (*Ann. de Chy. Analy.* 15 Febrero 1903), Alej. Leys ha propuesto para la determinación del azúcar en el chocolate la fórmula $Q_1 = 0,752 \frac{\alpha \alpha'}{\alpha' - \alpha}$ (siendo α y α' las rotaciones observadas), que es un caso particular de la general que propongo. Leys, para llegar á ella, ha supuesto inútilmente la mezcla del líquido y sólido dividida en dos mitades, líquida la superior y mixta la inferior, y plantea tres ecuaciones. Creo que los razonamientos por mí empleados son más sencillos y conducen más brevemente al fin.

3.º caso. El problema primitivo es mediata ó inmediatamente un líquido, al que se añade un volumen conocido de otro valorado que precipita el componente que interese; previa filtración parcial, se determina el exceso de reactivo y se calcula el peso del componente que interesa. Es uno de los casos más frecuentes de filtración parcial, erróneo también en el resultado,

pero por defecto. La fórmula que propongo para este caso supone también dos determinaciones experimentales para corregir aquel error.

Sea, como en el primer caso, V' y $\frac{V}{2}$ el volumen del problema primitivo, V el final en ambos casos, y $\frac{y}{2}$ el del precipitado $V - y$, y $V - \frac{y}{2}$ el de la parte líquida de la mezcla, y p p' los pesos del reactivo precipitante por cm^3 de cada filtrado; sea finalmente n el peso total del dicho reactivo añadido en ambos casos, que es conocido, pues la solución de él empleada es valorada: $p(V - y)$ y $p'(V - \frac{y}{2})$ expresa el exceso total de reactivo en cada determinación. Es evidente que $n - p(V - y)$ y $n - p'(V - \frac{y}{2})$ expresarán el peso de reactivo utilizado para la precipitación en cada determinación respectiva, y como en la primera el volumen del problema es doble que en la segunda, también lo será la cantidad de reactivo utilizado, y por lo tanto,

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

Por otra parte $\frac{n - p(V - y)}{V'}$ y $\frac{n - p'(V - \frac{y}{2})}{\frac{V'}{2}}$ expresan el peso

de reactivo necesario para la justa precipitación del cuerpo en un solo cm^3 de problema primitivo. Llamando z á dicho peso tendremos:

$$z = \frac{n - p(V - y)}{V'}; z = \frac{2(n - p'V - \frac{y}{2})}{V'} \quad (2)$$

Combinando cualquiera de estas dos igualdades con la (1) podemos, eliminando y , deducir para z este valor:

$$z = \frac{n}{V'} + \frac{p(Vp' - n)}{V'(p' - p)}$$

Para conocer x , ó sea el peso de componente que nos interesa contenido en 1 cm^3 de problema, hay que multiplicar en todo caso el valor de z por un factor variable con cada cuerpo. Llamando F á tal factor, tendremos para x el siguiente valor:

$$x = F \left(\frac{n}{V'} + \frac{p(Vp' - n)}{V'(p' - p)} \right)$$

Pero en la práctica será mucho más breve el cálculo dando á esta fórmula la siguiente forma:

$$x = \frac{Fn}{V'} + \frac{F}{V'} \times \frac{p(Vp' - n)}{p' - p}$$

En efecto, en series de análisis $\frac{Fn}{V'}$ y $\frac{F}{V'}$ podrán ser constantes. En la práctica, además, V suele ser un número exacto de centenas, y V' de decenas, de modo que esta fórmula, al parecer compleja, resulta muy sencilla.

No tengo conocimiento que para este caso tercero se haya propuesto fórmula alguna de corrección, ni general ni concreta á casos particulares.

Claro es que las determinaciones analíticas que emplean la filtración parcial y exigen corrección no son prácticas sino cuando la parte experimental es breve, como ocurre, en general, con la polarimetría, volumetría y colorimetría, y sobre todo son útiles cuando además hay que hacer una serie de determinaciones.

Recordaré, para terminar, que las fórmulas que propongo corrigen el error referente al volumen real y aparente del líquido, pero no el debido á la absorción de los cuerpos disueltos por los sólidos, sobre todo divididos. Este error no tiene corrección, pues es desconocido el coeficiente de absorción, dependiente de muchos factores no determinados para casos concretos y mucho menos para una fórmula general. En la práctica habrá que prescindir en absoluto de la filtración parcial en determinaciones de cantidades pequeñas de un cuerpo muy absorbible por los sólidos presentes, sobre todo si éstos están en notable proporción.

SOBRE ALGUNAS NUEVAS REACCIONES Y REACTIVOS DE LA ACONITINA, por **Eugenio Piñerúa Álvarez**.

El alcaloide empleado para su estudio ha sido la aconitina pura y cristalizada «Gehe» de Dresde (Sajonia).

Se presenta en polvo de color blanco, cristalino y muy brillante. Con el auxilio del microscopio se ve que se halla constituido