

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA

DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS



NUEVA SERIE

VOLUMEN XIV

NUMERO 1

OVIEDO  
1 9 7 3

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA

DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS



NUEVA SERIE

VOLUMEN XIV

NUMERO 1

OVIEDO

1 9 7 3

## SUMARIO

	<u>Páginas</u>
<i>M. T. Dopico Vivero</i> : Nuevas aplicaciones analíticas del cloruro de titanio (III) disuelto en glicerina .....	3
<i>José Colomer Durán</i> : Migración de las grasas en el cuero curtido al cromo.	87
<i>M. Mayor, D. García Prieto, J. Andrés, R. Carbó y G. Martínez</i> : Aportaciones al estudio de los hongos en las provincias de León y Oviedo ...	211
<i>Fernando Berenguer León y Faustino Escandón García</i> : Estudios biométricos por métodos estadísticos de muestras pequeñas sobre niños recién nacidos en Asturias .....	227
<i>César García Ortiz</i> : Composición química, estructura y características mecánicas de una chapa de acero aleado .....	247
<i>M. González Alvarez</i> : Estudio analítico de complejos del Cu (II) con el tirón .....	259

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA

DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS



NUEVA SERIE

VOLUMEN XIV

NUMERO 1

OVIEDO

1 9 7 3

Depósito legal: O. 45 - 1958

---

IMPRESA Y LIBRERÍA «GRÁFICAS SUMMA» Avenida del Mar, 7 y Dr. Casal, 2 - OVIEDO

# NUEVAS APLICACIONES ANALITICAS DEL CLORURO DE TITANIO (III) DISUELTO EN GLICERINA

Por

M. T. DOPICO VIVERO

Laboratorio del Departamento de Química Analítica  
de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo

## INTRODUCCION

Una de las directrices en la investigación, realizada en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, que dirige el profesor Dr. Arribas Jimeno, va encaminada a conseguir la estabilización al aire de reactivos reductimétricos fácilmente oxidables por el oxígeno atmosférico o disuelto, como son, por ejemplo, el cloruro de estaño (II), el de titanio (III) o el de cromo (II). Se pretende con ello suprimir los complicados dispositivos necesarios para conservación de tales reactivos, así como la atmósfera inerte precisa para realizar las correspondientes valoraciones.

Los primeros trabajos realizados en el Departamento a este respecto se referían a la estabilización del cloruro de estaño (II) en mezclas de glicerina-etanol o glicerina-etilenglicol y aplicaciones analíticas de tales disoluciones a las determinaciones, con supresión de la atmósfera inerte, de diversos oxidantes en medio alcalino (1, 2 y 3). Una investigación amplia acerca del comportamiento químico y, particularmente, analítico del cloruro de estaño (II) disuelto en polialcoholes o sus derivados, se realiza en sendas tesis doctorales efectuadas por los colaboradores del Departamento Dres. RINCÓN (4) y GARCÍA (5).

La idea fue recogida y ampliada por otros laboratorios, que utilizan la disolución propuesta de cloruro de estaño (II) estabilizado en glicerina para ensayos de identificación de varios iones (6) o para la determinación volumétrica de otros (7).

Posteriormente, se abordó la posibilidad de estabilizar las disoluciones de cloruro de titanio (III), cuyo carácter reductor acusado exige preceptivamente el uso de atmósfera inerte para su conservación y utilización ulterior.

Sobre este aspecto, las primeras conclusiones obtenidas aparecen en un trabajo reciente (8) en el que se da cuenta de la estabilización del cloruro de titanio (III) en glicerina y valoración con este reactivo de los aniones ferricianuro y cromato sin necesidad de emplear dispositivos complicados o atmósfera inerte.

Siguiendo, pues, estas directrices, se pretende en esta Memoria efectuar un estudio amplio acerca de la estabilidad del cloruro de titanio (III) en distintos disolventes, del poder reductor de las disoluciones obtenidas así como de su comportamiento químico.

A la vista de los resultados encontrados se pretende sacar consecuencias de tipo cuantitativo aprovechando el poder fuertemente reductor del cloruro de titanio (III), ya estabilizado, tanto en medio ácido, como en medios alcalinos de carbonato o de hidróxido sódico.

Para ordenar los objetivos propuestos, esta Memoria queda dividida en los Capítulos siguientes:

1. *Estabilidad de las disoluciones*: que comprenda estudios del color y medida del potencial redox de éstas en diferentes disolventes, en el medio ácido que se origina y en medios básicos de carbonato e hidróxido sódico, y de su estabilidad con el tiempo y, por último, otro análogo, usando disolventes aconsejados por la bibliografía. A partir de los datos encontrados se establecen consecuencias y sugerencias en la investigación.

2. *Comportamiento analítico cualitativo*: que abarca una serie de ensayos destinados a comprobar, sobre todo, la fuerte acción reductora de estas disoluciones glicéricas, en medios ácido y básico de carbonato e hidróxido sódico, frente a diversos iones. Se señalan, a la vista de los resultados obtenidos, unas consecuencias que a su vez sugieren aplicaciones cuantitativas.

3. *Aplicaciones cuantitativas*: que incluye un estudio exhaustivo de diversas valoraciones redox con estas disoluciones en glicerina, seguidas potenciométricamente o con empleo de indicadores, como son, por ejemplo, las de hierro (III) y uranio (VI) en medio ácido; las de mercurio (II) y sus complejos en medio básico de carbonato o de hidróxido sódico y las de plomo (II) y cadmio (II) en medio de hidróxido sódico.

4. *Conclusiones generales*.

5. *Bibliografía*.

## CAPITULO 1.

### ESTABILIDAD DE LAS DISOLUCIONES DE TITANIO (III)

#### 1.1. *Antecedentes bibliográficos*

Las sales de titanio (III) son fuertemente reductoras y por ello, sus disoluciones se han utilizado como excelentes reactivos reductimétricos. El potencial normal del sistema redox  $Ti(III)/TiO^{2+}$ , que en medio ácido vale  $-0,10$  voltios (9), viene influido por la variación del pH y la naturaleza del anión.

Sin embargo, debido a este bajo potencial redox, el titanio (III) es inestable al aire, o en disoluciones acuosas corrientes, ya que el oxígeno atmosférico, o disuelto, le oxida enseguida a titanio (IV). Este hecho, obliga a la utilización de dispositivos especiales para su conservación en atmósfera inerte, atmósfera que es preciso emplear también en el transcurso de las valoraciones. Esta oxidación por el oxígeno parece ser que se verifica más rápidamente a la luz que a la oscuridad (10).

Por eso no es de extrañar que en la bibliografía se encuentren trabajos encaminados a lograr la estabilización del titanio (III) al aire, o en disoluciones. A continuación, resumimos nuestra exploración bibliográfica a este respecto.

EMI y DOY (11) recomiendan la utilización de las disoluciones de sulfato de titanio (III) en lugar de las de cloruro de titanio (III), ya que, según los autores, aquéllas son más estables.

KOLTHOFF y ELVING (12) señalan que el cloruro de titanio (III) se puede usar también para preparar soluciones tipo con fines analíticos. No obstante, estas soluciones de titanio (III) se oxidan rápidamente al aire, hecho que limita su aplicación como reactivo analítico.

MACKENZIE y TOMPKINS (13), estudiando la velocidad de oxidación del cloruro de titanio (III) por el oxígeno, a  $30^{\circ} C$ , encuentran que dicha velocidad es función lineal de la presión parcial del oxígeno. Señalan, también, que aquella varía inversamente con la concentración del ácido clorhídrico presente en la disolución.

ROSEMAN y BARAC (14), basándose en que el ácido ascórbico evita la oxidación de la bilirrubina en medio alcalino, estudian si dicho ácido retarda la oxidación



del titanio reducido y concluyen que la oxidación del titanio (III) por el aire o por el peróxido de hidrógeno es, en efecto, retardada.

BISCHOFF (15), para hacer la determinación volumétrica de titanio, logra una reducción completa de titanio (IV) a titanio (III) usando hierro puro en atmósfera de anhídrido carbónico y opina que la presencia de hierro (II) ayuda a la estabilización del titanio (III).

Posteriormente, este mismo autor (16), estudia la inestabilidad de las disoluciones de titanio (III) y su conservación por el hierro (II) señalando que este inhibe la descomposición del titanio, (III), pero no actúan como inhibidores los iones cinc (II), cadmio (II), níquel (II) o manganeso (II).

PESHKOVA y GALLAI (17) estudian los métodos amperométricos para la determinación del titanio empleando reactivos orgánicos, como el cupferrón y reactivos oxidantes, tales como el dicromato potásico, el vanadato amónico o el cloruro de hierro (III). Comprueban también la influencia del medio ácido en dichas valoraciones observando que los mejores resultados se obtienen cuando se usa el ácido sulfúrico 1 N. Por último, señalan la eficacia del uso de agentes complejantes para la estabilización de las disoluciones de titanio (III).

VESELAGO (18), estudiando la determinación del titanio (III) en escorias, señala que experiencias preliminares, realizadas al efecto, indican que el titanio (III) es estable en ácido fosfórico.

También, PECUKHOVA (19), investigando sobre la aplicación de las propiedades redox del titanio (II) y (III) a la determinación del titanio en escorias, admite que el titanio (III) es estable en ácido fosfórico.

DENTON y WAITEHEAD (20) utilizan un aparato automático para la determinación del titanio, encontrando, a la vez, que el tiocianato potásico estabiliza el titanio (III) frente a la oxidación atmosférica.

Recientemente (8) por este Departamento se ha dado cuenta de la posibilidad de estabilizar el titanio (III) en glicerina.

A pesar de esta bibliografía, lo cierto es que no ha trascendido la utilización de los citados estabilizantes y que en los textos usuales, incluidos los modernos de análisis químico, sigue aconsejándose la atmósfera inerte y el empleo de dispositivos especiales en la conservación y uso de las disoluciones de titanio (III), tales como el reseñado en la figura 1 (21), que ha sido utilizado en alguno de nuestros ensayos o bien mediante el uso de «buretas reductoras», como la recomendada por FLASCHKA (22). Esta consiste en una bureta que lleva encima de su llave un tapón de lana de vidrio y, hasta un poco más de la mitad, granos o mejor polvo de plomo, cadmio o plata y lana de cuarzo en pequeños trozos. El pico de la bureta desemboca en el vaso de valoración por debajo del nivel de la solución problema.

Para usarla se llena con la solución de titanio (III) y se deja fluir a una velocidad de tres gotas por segundo.

Otro tipo de bureta reductora es la de KARSTEN y colaboradores (23). En este tipo de bureta se emplea como sustancia reductora cinc amalgamado.

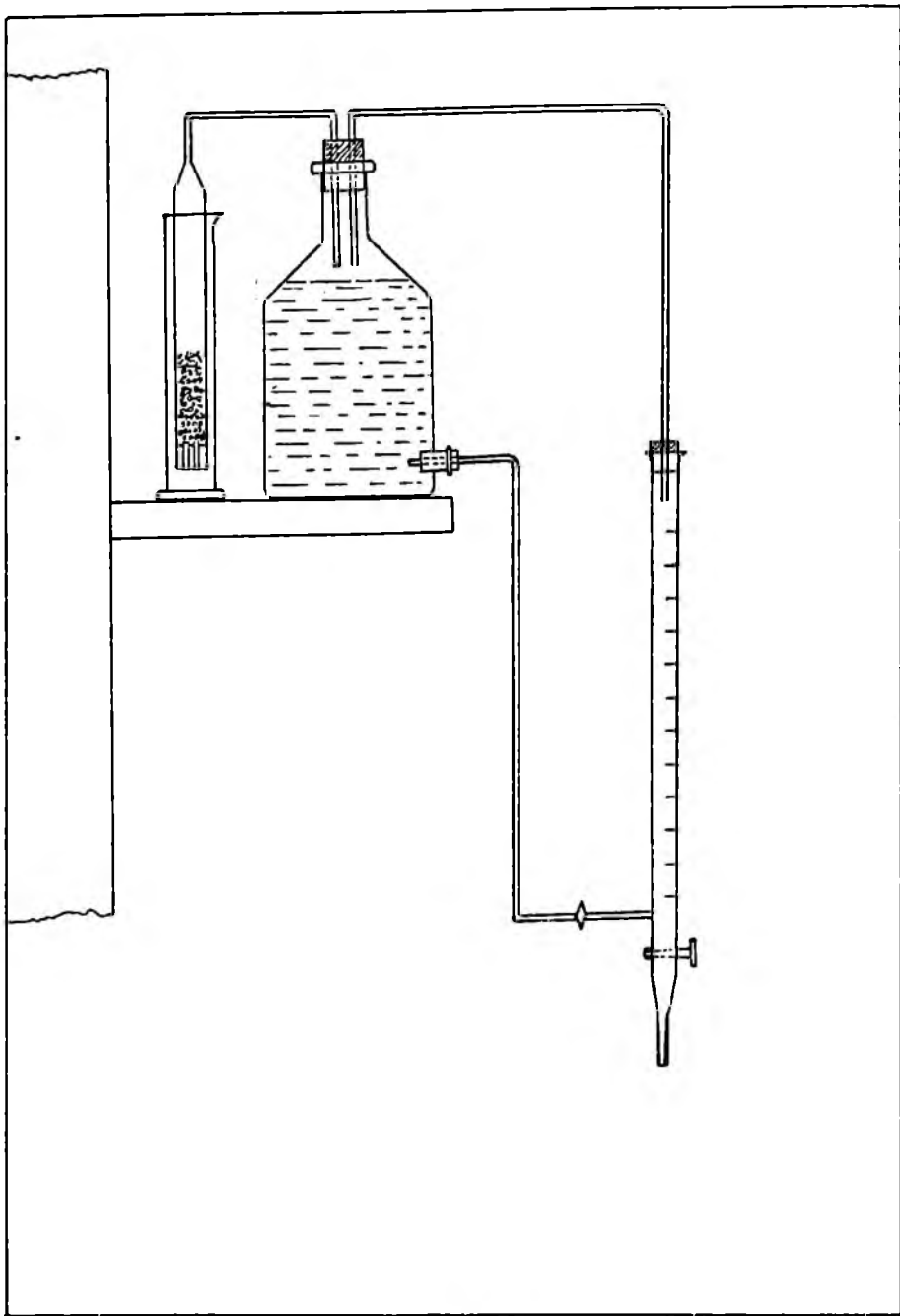


fig. 1

Cuando hay que manejar pequeñas cantidades de reductor a intervalos espaciados, HANLIM (24) propone el uso de un dispositivo más complicado.

CHRISTIAN y WESTGATE (25) señalan que se evita la oxidación del titanio (III) por el simple uso de un matraz, cerrado de tal manera, que asegure la atmósfera inerte.

Los inconvenientes que suponen la utilización de estos dispositivos y la laboriosidad de las valoraciones se evitarían si se lograra, de alguna manera, la estabilización efectiva y suficientemente permanente de las disoluciones de titanio (III).

En la presente Memoria intentamos hacer un estudio, tan exhaustivo como sea posible, de la conservación de las disoluciones de titanio (III) en distintos disolventes siguiendo, por una parte, la línea de investigación iniciada en trabajos precedentes respecto a la estabilización del estaño (II) en polialcoholes o derivados de los mismos (1, 2 y 3) realizados en este Departamento y, por otra parte, comprobando alguno de los estabilizadores del titanio (III) que aconseja la bibliografía al objeto de comparar lo propuesto por otros autores con lo sugerido por nosotros. Este estudio constituirá la parte experimental del Capítulo 1.

## 1.2. *Parte experimental*

Se ordena ésta en los apartados siguientes:

1.2.1. Preparación de las disoluciones de titanio (III) en los diferentes disolventes.

1.2.2. Estudio del color, acidez y potencial de las disoluciones anteriores.

1.2.3. Medida del potencial de dichas disoluciones en medios de carbonato y de hidróxido sódico.

1.2.4. Estudio de la estabilidad, en relación con el tiempo, de las citadas disoluciones.

1.2.5. Estudio del color, acidez, potencial y estabilidad en los disolventes aconsejados por la bibliografía.

Se han utilizado los reactivos y aparatos que se mencionan a continuación:

### *Reactivos:*

1. Cloruro de titanio (III) anhidro, Research Organic/Inorganic Chemical Corp. de California (U. S. A.), de riqueza 98 %.

2. Cloruro de titanio (III), Merck, de riqueza 14-5, 15-5 tantos por ciento.

3. Etanol absoluto, Merck.

4. Etilenglicol, purísimo, Schuchardt.

5. Butilglicol, Schuchardt y Merck.

6. 1-2 propilenglicol, purísimo, Schuchardt.

7. Dietilenglicol, puro, Schuchardt.

8. Glicerina, bidestilada, Merck, para análisis.

9. Acido fosfórico, U. C. B., para análisis, de riqueza 85 %.

10. Ticocinato potásico, Merck, para análisis.
11. Carbonato sódico, sólido, cristalizado, Merck, para análisis.
12. Hidróxido sódico, sólido, Merck.
13. Ferricianuro potásico, Merck, para análisis.
14. Nitrato de plata, Merck, para análisis.

*Aparatos:*

1. Valorador «RADIOMETER» Tipo TTT 1c, dotado de electrodo saturado de calomelanos (E. S. C.) como referencia, y electrodo de platino como indicador para medidas de potencial. Y, para medidas de pH, se usa el electrodo de vidrio Radiometer Tipo G 202 C contra E. S. C.

2. Balanza Mettler, modelo B 6.

3. Otro material químico usual contrastado.

1.2.1. *Preparación de las disoluciones de titanio (III) en diferentes disolventes.*

Con objeto de estudiar, posteriormente, la estabilidad de las disoluciones de cloruro de titanio (III) en distintos disolventes, se han preparado diferentes disoluciones del mismo en concentración aproximadamente 0,1 N.

Se usaron como disolventes:

1. Agua destilada.
2. Etanol.
3. Etilenglicol.
4. Butilglicol.
5. 1-2 propilenglicol.
6. Dietilenglicol.
7. Glicerina.

Empleando la sal anhidra, se encontraron serias dificultades en la pesada; el envase original, contenía atmósfera de nitrógeno, y al ponerse en contacto el cloruro de titanio (III) anhidro con el aire, evolucionan gases cáusticos y corrosivos, que puede afectar al operador y a la balanza, por la rápida reacción del producto con la humedad y el oxígeno ambiental:



En razón a este hecho, y puesto que en los estudios preliminares a esta tesis se demostró que podían obtenerse resultados buenos a partir de las disoluciones usuales de titanio (III), en lo sucesivo utilizaremos corrientemente, como base para la preparación de las distintas disoluciones a estudiar, las proporcionadas por la casa Merck, dejando el empleo de cloruro de titanio (III) anhidro sólo para casos especiales.

En trabajos precedentes de este Departamento, en el que se utilizaban disoluciones de cloruro de estaño (II) estabilizado en glicerina (4 y 5), se recomienda el uso

de una mezcla de glicerina y etanol o glicerina y etilenglicol al objeto de que las disoluciones, así preparadas, fluyeran mejor por las buretas evitando la excesiva viscosidad y adherencia de las mismas de la glicerina concentrada. En nuestro caso, no es necesaria la adición de estos alcoholes o derivados de los mismos (distintos a la glicerina) cuando se preparan a partir de disoluciones acuosas de cloruro de titanio (III), ya que la mezcla de las mismas en glicerina da fluidez suficiente para que el reactivo fluya perfectamente.

Las distintas disoluciones se prepararon de la manera siguiente:

A la cantidad teórica necesaria, de una disolución de cloruro de titanio (III) Merck, de riqueza entre 14,5 - 15,5 %, para obtener una disolución aproximadamente 0,1 N se le añade cada uno de los disolventes citados hasta completar el volumen deseado.

### 1.2.2. Estudio del color, ácida y potencial de las disoluciones de Titanio (III) en distintos disolventes.

En las disoluciones preparadas anteriormente, conforme se indica en el apartado 1.2.1., se observó el color y se midió el valor del pH y del potencial, usando electrodo de vidrio contra electrodo saturado de calomelanos y electrodo de platino contra electrodo saturado de calomelanos, respectivamente.

Los resultados encontrados se indican en la tabla I.

TABLA I

Color, acidez y potencial de las disoluciones de titanio (III) en distintos disolventes.

Disolvente	Color	pH	Potencial en mV. contra E. S. C.
agua	violeta	1,3	— 320
etanol	violeta	1,4	— 320
etilenglicol	pardo amarillo	1,0	— 275
butilglicol (*)	violeta azul	1,0	— 240
1-2 propilenglicol	violeta claro	1,4	— 290
dietilenglicol	violeta azul	1,2	— 295
glicerina	violeta gris	1,0	— 285

(\*) Se utilizó butilglicol Merck; si se usa el Schuchardt se obtiene una disolución de color rojo con aureola amarilla y su potencial es + 400 mV. Se interpretan estas diferencias de color y potencial suponiendo que, tal vez, las impurezas del disolvente originen otro complejo distinto.

### *Consecuencias:*

1. El color violeta del cloruro de titanio (III) se mantiene en las disoluciones de agua, etanol o glicerina; en el caso del 1-2 propilenglicol dicho color es menos intenso. En dietilenglicol y butilglicol cambia a violeta azul, mientras que en el etilenglicol, es pardo amarillo.

2. En todos los casos las disoluciones son fuertemente reductoras, puesto que sus potenciales redox oscilan entre  $- 240$  y  $- 320$  mV.

### 1.2.3. *Medida del potencial de las disoluciones de Titanio (III) en diferentes disolventes en medios de carbonato y de hidróxido sódico.*

Como una de las posibilidades que se prevén en la utilización de las disoluciones preparadas de titanio (III) es su aplicación a valoraciones redox en medio alcalino, se han medido los potenciales de las citadas disoluciones en medios de carbonato sódico (saturado) o de hidróxido sódico (2 N).

Se pretende observar si existe incremento en el poder reductor, como es previsible, a la vez que estudiar los posibles cambios de coloración, aparición de precipitados o evitación de fenómenos hidrolíticos, habida cuenta de que, de acuerdo con los trabajos de PYATNITSKII y KLIBUS (26), el titanio puede formar complejos estables con la glicerina.

La preparación de las disoluciones en estos medios se realizó de la manera siguiente:

1. *Medio de carbonato sódico:* A un volumen de cada una de las disoluciones (aproximadamente 50 ml.), preparadas como se indica en el apartado 1.2.1., se añade carbonato sódico sólido cristalizado, con agitación constante, hasta obtener una disolución saturada y se mide el potencial.

2. *Medio de hidróxido sódico:* De manera análoga al caso anterior, se añade sobre la solución correspondiente de titanio (III) un exceso de disolución de hidróxido sódico 2 N y se mide el potencial.

Los resultados obtenidos en ambos casos se encuentran en las tablas II y III, respectivamente.

### *Consecuencias:*

1. El potencial de las disoluciones de cloruro de titanio (III) se hace fuertemente reductor en medio de carbonato sódico, puesto que oscila entre  $- 550$  y  $- 1.250$  mV.

2. El orden de mayor a menor poder reductor de las anteriores disoluciones, en medio de carbonato sódico, es el siguiente:

glicerina, agua, butilglicol, etilenglicol, dietilenglicol, etanol y 1-2 propilenglicol.

TABLA II

Potencial de las disoluciones de titanio (III) en diferentes disolventes en medio básico saturado de carbonato sódico.

Disolvente	Potencial en mV.	Observaciones
agua	— 1.185	Se forma precipitado y disolución, ambos de color azul.
etanol	— 585	Se obtiene un precipitado de color azul y una disolución incolora.
etilenglicol	— 925	Aparece una disolución coloidal negra.
butilglicol	— 950	Se origina un precipitado negro y una disolución de color violeta.
1-2 propilenglicol	— 550	Se obtiene un precipitado y una disolución, ambos de color pardo.
dietilenglicol	— 600	Aparece un precipitado negro y una disolución de color violeta.
glicerina	— 1.250	La disolución obtenida es de color pardo azul.

3. El comportamiento químico del titanio (III), particularmente en medio alcalino, está poco descrito y el hecho de que los polialcoholes o derivados de los mismos utilizados puedan originar complejos con el titanio (III), no encontrados en la bibliografía explorada (27 y 28) complica la interpretación del color y de los precipitados obtenidos. No obstante, puede adelantarse que los precipitados azules oscuros o pardos negruzcos obtenidos se deben a diversas formas de hidróxido de titanio (III).

Destaca el hecho de que la glicerina impide la aparición de precipitado, lo que hace suponer que con ella forma el Ti (III) un complejo bastante perfecto.

#### *Consecuencias:*

1. El orden de mayor a menor poder reductor de las anteriores disoluciones es el siguiente: glicerina, 1-2 propilenglicol, etilenglicol, (etanol = butilglicol = dietilenglicol) y agua.

TABLA III

Potencial de las disoluciones de titanio (III) en distintos disolventes en medio de hidróxido sódico.

Disolvente	Potencial en mV..	Observaciones
agua	— 1.040	Se forma un precipitado de color negro azul y una disolución incolora.
etanol	— 1.050	Se origina un precipitado de color negro azul y una disolución incolora.
etilenglicol	— 1.080	Aparecen dos capas de color pardo, la inferior transparente y la superior coloidal.
butilglicol	— 1.050	Al dejar en reposo se forman tres capas, la inferior es un precipitado azul; la intermedia es una solución incolora y transparente y la superior es una solución coloidal incolora.
1-2 propilenglicol	— 1.100	El precipitado y la solución formados son de color negro azul.
dietilenglicol	— 1.050	Al dejar en reposo se originan tres capas, la inferior es transparente y de color violeta; la intermedia es una disolución coloidal azul y la superior es incolora y transparente.
glicerina	— 1.435	La disolución obtenida es de color pardo amarillo.

2. Posibles procesos de descomposición en las disoluciones de butilglicol y dietilenglicol que justifican la aparición de capas inmiscibles.

3. Análoga consideración a la n.º 3 de la tabla II. La glicerina inhibe en la formación de precipitado.

#### 1.2.4. Estudio de la estabilidad de las disoluciones de titanio (III) en distintos disolventes.

Para comprobar si las concentraciones de las disoluciones de cloruro de titanio (III), en distintos disolventes, se conservan o, por el contrario, varían con el tiempo



po, debido a la oxidación del titanio (III) a titanio (IV), se han realizado valoraciones de las mismas a diferentes intervalos de tiempo.

La valoración de estas disoluciones se lleva a cabo empleando como reactivo de valoración el ferricianuro potásico 0,1 N, en medio básico de carbonato sódico, utilizando bien el complejo amoniacal de plata como indicador del punto final o bien siguiendo la valoración potenciométricamente. Se han escogido estos métodos de valoración en lugar de los clásicos consignados en los textos usuales (oxidación con hierro (III) (29) porque han sido ya ensayados con éxito en el Departamento (8) y comprobados anteriormente por la autora de esta Memoria en su tesina de Licenciatura.

De otra parte, los métodos clásicos de valoración se efectúan siempre en medio ácido, mientras que en medio alcalino, que es en el que principalmente vamos a trabajar, sólo existen como precedentes, los originales de este Departamento ( $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$  y  $\text{CrO}_4\text{K}_2$ ) (8).

## PROCEDIMIENTO OPERATORIO

### 1. Usando como indicador del punto final el complejo amoniacal de plata:

A un volumen de 10 ml de disolución 0,1 N de ferricianuro potásico, dispuestos en un matraz erlenmeyer, se añaden 50 ml de agua destilada y carbonato sódico sólido, cristalizado, hasta obtener una disolución saturada del mismo más un ligero exceso de éste. Se adicionan 2 ml del complejo amoniacal de plata como indicador y, por último, se añade lentamente la disolución de cloruro de titanio (III) a valorar a la vez que se agita la mezcla. El punto final se alcanza cuando la disolución toma color negro parduzco.

### 2. Siguiendo la valoración potenciométricamente:

Se procede de manera análoga a la descrita anteriormente, excepto que se sustituye el empleo del indicador por uso del potenciómetro. El punto final de la valoración se determina por el salto observado en el valor del potencial durante el transcurso de la misma, medido con electrodo de platino contra electrodo saturado de calomelanos. Se mantiene agitación magnética constante.

Los resultados obtenidos por ambos procedimientos 1. y 2. coinciden y se hallan expuestos en la tabla IV y representados en la gráfica 1.

### Consecuencias:

1. El orden de estabilidad de las disoluciones de cloruro de titanio (III), de mayor a menor, para los disolventes que se estudian es el siguiente:

glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, 1-2 propilenglicol, agua, etanol y butilglicol.

TABLA IV

Normalidad de las disoluciones de cloruro de titanio (III), en distintos disolventes, comprobada a diferentes intervalos de tiempo a partir de la fecha de su preparación.

Disolvente	Días transcurridos	Normalidad	Observaciones
agua	0 (*)	0,1008	El color de la disolución inicialmente es violeta, su intensidad disminuye con el tiempo, a los 11 días cambia a blanco lechoso, debido a la hidrólisis del Ti (IV) formado.
	4	0,0982	
	8	0,0783	
etanol	0 (*)	0,1052	Inicialmente la disolución es de color violeta, a los 9 días amarilla, a los 10 incolora. Ello indica que todo el Ti (III) pasó a Ti (IV). No hay precipitado.
	4	0,0947	
	8	0,0629	
etilenglicol	0 (*)	0,1080	El color pardo amarillo de la disolución se conserva con el tiempo.
	4	0,0952	
	15	0,0769	
	30	0,0666	
butilglicol	0 (*)	0,0943	Al día siguiente de su preparación ya no se pudo valorar potenciométricamente, puesto que no se manifiesta salto de potencial. El color pasa de violeta azul a incoloro.
1-2 propilenglicol	0 (*)	0,1027	No varía con el tiempo el color de la disolución.
	4	0,0804	
	15	0,0697	
	30	0,0665	

(\*) El día de su preparación.

2. El estudio de la estabilidad con el tiempo de las disoluciones de cloruro de titanio (III) en los disolventes ensayados revela que es la glicerina la que le confiere una estabilidad mayor y que ésta es máxima cuando se utiliza, para preparar las disoluciones, el cloruro anhidro.

3. El hecho de que las valoraciones transcurran sin aparición de precipitados blancos de sales o de compuestos hidrolizables del titanio (IV), como asimismo que no se enturbien las disoluciones, a pesar de su oxidación con el paso del tiempo, prueba que los polialcoholes inhiben la hidrólisis del titanio (IV) por formación de complejos de este catión con los disolventes empleados.

TABLA IV (continuación)

Disolvente	Días transcurridos	Normalidad	Observaciones
Dietilenglicol	0 (*)	0,1009	El color violeta azul de la disolución permanece con el tiempo.
	4	0,0765	
	15	0,0708	
	30	0,0674	
glicerina	0 (*)	0,1001	Se conserva con el tiempo el color violeta de la disolución.
	4	0,0982	
	15	0,0948	
	30	0,0897	
	60	0,0796	
glicerina	0 (*)	0,0936	Esta disolución ha sido preparada a partir del producto anhidro. Su color violeta no varía con el tiempo.
	4	0,0936	
	15	0,0933	
	30	0,0929	
	60	0,0921	
	90	0,0874	
	120	0,0859	
	1 año	0,0699	

(\*) El día de su preparación.

1.2.5. *Estudio del color, acidez, potencial y estabilidad del titanio (III) en los disolventes aconsejados por la bibliografía.*

Como agentes estabilizadores del titanio (III) se han recomendado, según la bibliografía, el ácido ascórbico (14), el hierro (II) (15 y 16), el ácido fosfórico (18 y 19) y el tiocianato potásico (20). Encontramos un resumen del trabajo de PESHKOVA y GALLAI (17) en el cual se señala que existen varios agentes complejantes para estabilizar las disoluciones de titanio (III). No obstante, en el mencionado resumen no se cita de que agente se trata, y al no conseguir el trabajo original, no hemos podido comprobar la estabilidad del titanio (III) en dichos medios complejantes para nosotros desconocidos.

El presente estudio se lleva a cabo de manera análoga a como se realizó en los apartados anteriores cuando se usaron como disolventes el agua, alcoholes y polialcoholes, y queda dividido en los apartados siguientes:

1.2.5.1. Preparación de las disoluciones de cloruro de titanio (III) en ácido fosfórico y tiocianato potásico.

1.2.5.2. Estudio del color, acidez y potencial de las disoluciones obtenidas.

1.2.5.3. Medida del potencial de las mismas.

1.2.5.4. Estudios de la estabilidad con el tiempo de las citadas disoluciones.

### 1.2.5.1. Preparación de las disoluciones de titanio (III) en ácido fosfórico y tiocianato potásico.

Se preparan disoluciones aproximadamente 0,1 N de cloruro de titanio (III) en ácido fosfórico concentrado y en solución saturada de tiocianato potásico.

El procedimiento usado es análogo al descrito en el apartado 1.2.1.

Aún cuando en la literatura se señala que también el ácido ascórbico y el hierro (II) inhiben la oxidación del titanio (III), conforme ya hemos citado, no hemos ensayado estos reactivos dado que, por su carácter reductor, perturban fuertemente la valoración del titanio (III) con ferricianuro en medio básico.

### 1.2.5.2. Estudio del color, acidez y potencial de las disoluciones anteriores

De manera semejante a como medimos el pH y potencial de las disoluciones de cloruro de titanio (III) en distintos disolventes, apartados 1.2.2., se realiza ahora con las disoluciones de cloruro de titanio (III) en ácido fosfórico y tiocianato potásico.

Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla V.

TABLA V

Disolvente	Color	pH	Potencial en mV. contra E. S. C.
ácido fosfórico	azul	1,0	— 235
tiocianato potásico	violeta azul	1,0	— 315

#### Consecuencias:

1. Las disoluciones de cloruro de titanio (III) en tiocianato potásico son ligeramente más reductoras que en ácido fosfórico.

2. El color violeta de las disoluciones de cloruro de titanio (III) en ácido fosfórico cambia a azul y en tiocianato potásico a violeta azul.

### 1.2.5.3. Medida del potencial de estas disoluciones en medios de carbonato y de hidróxido sódico.

El procedimiento utilizado es análogo al seguido en el apartado 1.2.3.

Los resultados encontrados se hallan en la tabla VI.

#### Consecuencias:

1. En medios de carbonato y de hidróxido sódicos las disoluciones de cloruro de titanio (III) en tiocianato potásico son ligeramente más reductoras que en ácido fosfórico.

TABLA VI

Disolvente	Potencial de la disolución en mV. en medio de:		Observaciones
	Carbonato sódico	Hidrósido sódico	
ácido fosfórico	— 700	— 750	En ambos casos se forma una solución incolora y un precipitado azul negro en medio de $\text{CO}_3\text{Na}_2$ ó azul en NaOH.
tiocianato potásico	— 1.140	— 1.055	

2. El poder reductor de las disoluciones de cloruro de titanio (III) en ácido fosfórico es aproximadamente el mismo en medio de carbonato o de hidróxido sódico, ya que el valor de su potencial es  $- 700$  y  $- 750$  mV., respectivamente.

3. Las disoluciones de cloruro de titanio (III) en tiocianato potásico son más reductoras en medio de carbonato sódico que en medio de hidróxido sódico, siendo el valor de su potencial  $- 1.140$  y  $- 1.055$  mV., respectivamente.

1.2.5.4. *Estudio de la estabilidad de las disoluciones anteriores.*

El estudio de la estabilidad de las disoluciones de cloruro de titanio (III) en los disolventes, aconsejados por la bibliografía, ácido fosfórico y tiocianato potásico, se realiza de modo análogo al descrito en el apartado 1.2.4., es decir valorando con ferricianuro potásico en medio de carbonato sódico y siguiendo la valoración potenciométricamente.

Los datos obtenidos se encuentran en la tabla VII y están representados en la gráfica 1.

TABLA VII

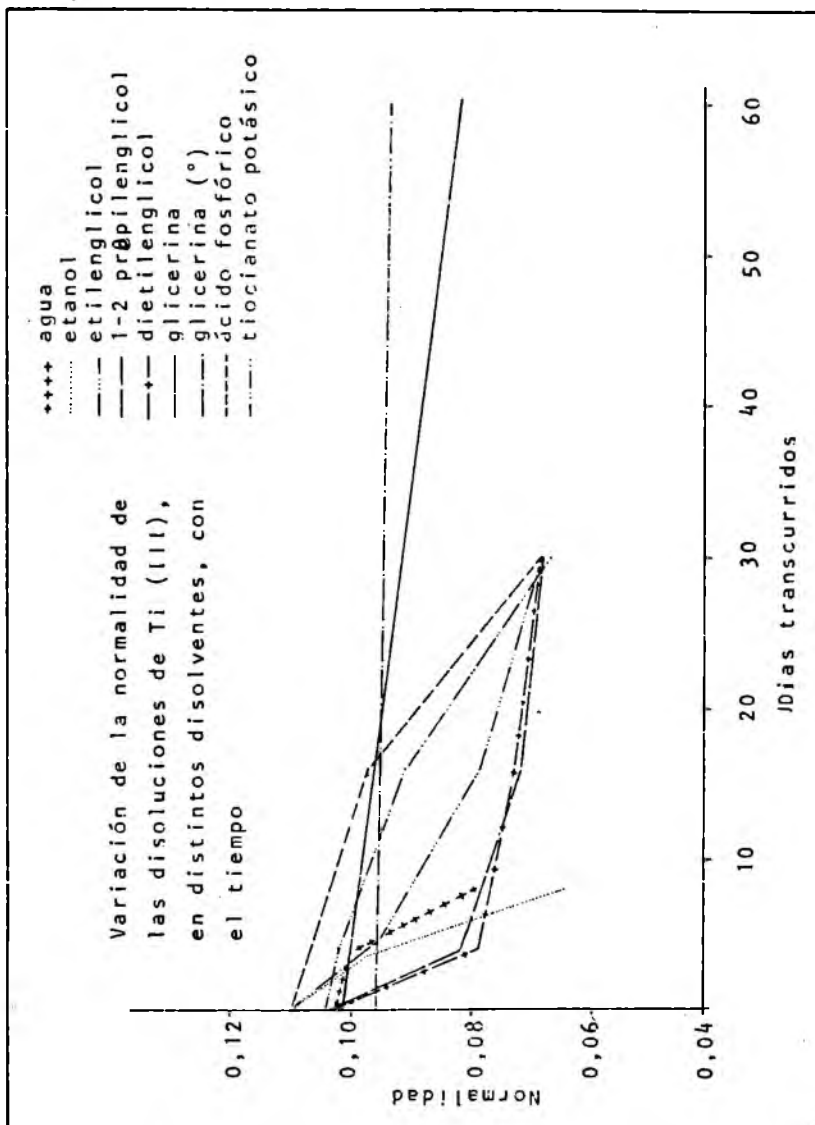
Normalidad de las disoluciones de titanio (III) en ácido fosfórico y tiocianato potásico, comprobada a diferentes intervalos de tiempo a partir de la fecha de su preparación.

Disolvente	Días transcurridos	Normalidad	Observaciones
ácido fosfórico	0 (*)	0,1075	El color de la disolución cambia de azul a violeta muy pálido en un intervalo de 30 días, al cabo de los cuales ya no hay salto de potencial. No aparece precipitado.
	4	0,1053	
	15	0,0950	
	30	0,0666	
tiocianato potásico	0 (*)	0,1020	El color violeta azul de la disolución cambia lentamente al amarillo a la vez que aparece un precipitado blanco.
	4	0,1000	
	15	0,0892	
	30	0,0653	

(\*) El día de su preparación.

Consecuencia:

1. Las disoluciones de cloruro de titanio (III) en ácido fosfórico y en tiocianato potásico tienen prácticamente la misma estabilidad. Sin embargo, en medio de ácido fosfórico las valoraciones presentan el inconveniente de la fuerte efervescencia que se produce al neutralizar el ácido fosfórico concentrado.



gráfica 1

### 1.3. Consecuencias generales al capítulo 1

Comparando los resultados obtenidos en el estudio de la conservación de las disoluciones de cloruro de titanio (III) en agua, etanol, polialcoholes y derivados con los encontrados para algunos de los disolventes recomendados por la bibliografía, figura 1 y tabla I a VII, se llega a las consecuencias siguientes:

1. El pH de las disoluciones de cloruro de titanio (III) en los disolventes estudiados es muy ácido. Su valor varía poco de unos disolventes a otros, hallándose siempre próximo a la unidad.

2. El color de las disoluciones antes citadas es distinto según los disolventes usados, siendo:

*azul* en ácido fosfórico,

*violeta* en agua, etanol, 1-2 propilenglicol y glicerina,

*violeta azul* en dietilenglicol, butilglicol y tiocianato potásico, y

*pardo amarillo* en etilenglicol.

3. Las disoluciones de cloruro de titanio (III) en los disolventes estudiados son reductoras. Su potencial oscila entre  $-235$  mV. y  $-320$  mV.

4. En medio básico el carácter reductor de las disoluciones mencionadas se exalta en todos los disolventes y de manera muy especial si se usa glicerina, cuyo potencial alcanza el valor de  $-1.250$  mV. en medio de carbonato sódico y  $-1.435$  mV. en medio de hidróxido sódico.

5. El estudio de la estabilidad con el tiempo de las disoluciones anteriores en los disolventes estudiados revela que es la glicerina la que confiere una estabilidad mucho mayor, y que esta estabilidad es máxima cuando se emplea cloruro de titanio (III) anhidro para preparar las disoluciones.

### 1.4. Sugerencias en la investigación.

A la vista de los resultados encontrados en los estudios precedentes se sugieren tres hipótesis de trabajo:

1. Confirmada la mayor estabilidad de las disoluciones de cloruro de titanio (III) en glicerina y el bajo valor de su potencial redox en medio básico, parece oportuno realizar un estudio cualitativo del comportamiento de estas disoluciones frente a diversos iones, a diferentes valores de pH, con objeto de estudiar la posibilidad de utilización del titanio (III) así estabilizado como agente reducto-métrico de valoración teniendo en cuenta los buenos resultados conseguidos en las determinaciones de los iones ferricianuro y dicromato (8), únicos precedentes de valoración en medio básico con cloruro de titanio (III) en glicerina.

2. Comprobado el cambio de color que experimentan las disoluciones de cloruro de titanio (III) al tratarlas con distintos polialcoholes, debido posiblemente a la formación de complejos y dado que, en la bibliografía consultada no aparecen antecedentes concretos acerca de las posibles especies químicas responsables de estas

coloraciones, parece interesante realizar un estudio amplio, a partir de datos espectrofotométricos, para dilucidar la composición de los supuestos complejos.

3 Asimismo, y en aquellos casos en que la sensibilidad sea adecuada, se puede intentar poner a punto métodos de valoraciones absorciométricas, bien del titanio (III) o bien de los reactivos que originan el color.

En esta Memoria nos limitaremos al estudio de las posibilidades sugeridas en el punto uno.



## CAPITULO 2

### ESTUDIO CUALITATIVO DEL COMPORTAMIENTO ANALITICO DE LAS DISOLUCIONES DE TITANIO (III) EN GLICERINA

#### 2.1. *Antecedentes bibliográficos*

A continuación se hace un resumen, ordenado cronológicamente, de los antecedentes encontrados en la bibliografía consultada acerca del comportamiento analítico del titanio (III).

Según PICCARD y THOMAS (30), el titanio (III) es oxidado por el bromo, yodo, selenio (IV) y (VI), ácido nítrico, nitratos, hierro (III), oro (III), plata (I), cobre (I) y (II), cerio (IV), antimonio (V), uranio (VI), vanadatos, cromatos, dicromatos, molibdatos, wolframatos, cloratos, bromatos, yodatos, peryodatos y numerosos compuestos orgánicos; algunos derivados nitrados de los últimos se reducen a aminas, nitritos, hiponitritos o azidas.

BRAY y colaboradores (31) indican que la hidroxilamina se reduce cuantitativamente en medio amoniacal por el titanio (III).

Por el contrario, el sulfato de hidracina y los formiatos no se reducen por el cloruro de titanio (III) (32).

EBELMEN (33) y PFORDTEN (34) ponen de manifiesto que los iones titanio (III) son precipitados por los álcalis o el hidróxido amónico; la precipitación evoluciona rápidamente pasando de color marrón oscuro a blanco con desprendimiento de hidrógeno.

GLATZEL (35) señala que una disolución de oxalato de titanio (III) añadida a otra de ferrocianuro potásico origina un precipitado de color amarillo marrón.

ROSEMAN y BARAC (36) estudian el cambio de color que se forma al adicionar a una disolución de sulfato de titanio (III) ácido ascórbico, adrenalina, tirosina, hidroquinona, fenol, resorcina, pirogalol o floroglucina comprobando que es similar al que produce el peróxido de hidrógeno, arginina, triptofano o el ácido salicílico; es decir, un ligero cambio de color.

RUZICKA (37) observa que la resorfurina y sus derivados (etil-, acetil- y tetrabromo resorfurina) disueltos en etanol reaccionan con el titanio (III) dando colores verde, verde azul o azul. No obstante, dichos reactivos no son específicos del titanio

(III), ya que dan las mismas reacciones con el estaño (II), hierro (II) y cromo (II).

HARROP y HERINGTON (38) estudian la reacción entre el titanio (III), el ácido rubeánico y el pentacianoaminoferrato trisódico obteniendo un precipitado de color marrón.

## 2.2. Parte experimental

Vista la ausencia de antecedentes, en la bibliografía consultada y resumida en el epígrafe anterior, respecto al comportamiento analítico de las disoluciones de cloruro de titanio (III) en glicerina, hemos procedido al estudio de tal comportamiento frente a cuarenta y cuatro iones, tanto en medio ácido como en medio básico de carbonato sódico o de hidróxido sódico.

Con objeto de evitar la influencia de los posibles complejos o procesos redox del titanio (III) con aniones inorgánicos, que puedan interferir en estos ensayos, se han utilizado exclusivamente mezclas binarias de soluciones de cloruro de titanio (III) en glicerina y disoluciones de cloruros o sulfatos de cada uno de los correspondientes cationes. En los ensayos con molibdeno (VI), wolframio (VI), vanadio (V), selenio (IV), telurio (IV) y restantes aniones se han empleado las correspondientes sales sódicas o potásicas. No se estudió el catión mercurioso, ya que este ion se dismuta en medio alcalino.

Para llevar a cabo este estudio cualitativo se divide el mismo en los apartados siguientes:

- 2.2.1. Comportamiento analítico en medio ácido.
- 2.2.2. Idem ídem en medio de carbonato sódico.
- 2.2.3. Idem ídem en medio de hidróxido sódico.

\* \* \*

En el desarrollo experimental de este trabajo se emplean las disoluciones siguientes:

1. Cloruro de titanio (III) en glicerina, aproximadamente 0,1 N, preparada según se indica en el apartado 1.2.1.

2. Cloruros o sulfatos de los diversos cationes empleados, en disolución que contiene 10 mg. de ión metálico por ml.

3. Sales sódicas o potásicas de los aniones usados, en disolución que contiene 50 mg. de anión por ml.

4. Carbonato sódico 1 N. Esta concentración es la adecuada para efectuar los ensayos que nos proponemos, ya que ha sido establecida como tal en otros trabajos análogos realizados en este Departamento (39).

5. Hidróxido sódico 2 N.

### 2.2.1. Comportamiento analítico del titanio (III) en glicerina en medio ácido.

En este estudio se sigue la ordenación de cationes que establece ARRIBAS en su «Marcha Analítica de Cationes sin precipitación de sulfuros» (40). En cuanto a los aniones, igualmente se sigue el orden establecido por ARRIBAS en su «Investigación de Aniones por ensayos directos» (41).

#### Procedimiento operatorio:

A cinco gotas de la disolución de cada ion a ensayar se añaden otras diez gotas de la disolución de cloruro de titanio (III) en glicerina. Se agita y se observan los fenómenos que tienen lugar.

El estudio se realiza también en caliente. Otra muestra igual a la anterior se hierve durante cinco minutos reponiendo el volumen evaporado con agua destilada; se centrifuga si ha lugar y, análogamente a como se hizo en frío, se observan los fenómenos que acontecen.

Los resultados obtenidos se hallan en la tabla VIII

TABLA VIII

Comportamiento analítico de las disoluciones de titanio (III) en glicerina, en presencia de diversos iones, en medio ácido (acidez de las disoluciones empleadas).

Ion Ti (III) más	En frío	En caliente	Observaciones
Cr (VI)	Solución de color amarillo pardo. Con el tiempo cambia a verde.	Solución de color verde.	En frío la reducción de Cr (VI) a Cr (III) es lenta. En caliente es instantánea.
Mo (VI)	Solución de color azul.	Precipitado y solución ambos de color verde.	En frío el Mo (VI) se reduce parcialmente a Mo(V), ya que aparece el color «azul de Mo». En caliente la reducción es total a Mo (V) o a Mo (III) de color verde.
W (VI)	solución coloidal de color azul.	Solución coloidal de color azul.	El W (VI) se reduce totalmente a W (V) en los dos casos.
U (VI)	Solución de color verde.	Solución de color verde.	El U (VI) se reduce totalmente en ambos casos a U (IV).

TABLA VIII (continuación)

Ion Ti (III) más	En frío	En caliente	Observaciones
V (V)	Solución de color verde.	Solución de color verde.	El V (V) es reducido totalmente a V (III) en frío y en caliente.
As (V)	Solución de color violeta.	Solución incolora.	En caliente hay reducción del As (V) a As (III).
As (III)	Solución de color violeta.	Solución de color violeta.	No hay reducción.
Se (IV)	Solución coloidal de color rojo naranja.	Precipitado y solución de color rojo naranja.	La reducción de Se (VI) a Se elemental es total en los dos casos.
Te (IV)	Solución coloidal de color pardo.	Precipitado y solución de color pardo.	Hay reducción de Te (IV) a Te elemental en frío y en caliente.
Sb (III)	Solución de color violeta.	Solución de color violeta.	No hay reducción.
Sn (II)	Solución de color violeta.	Solución de color violeta.	No hay reducción.
Au (III)	Solución de color amarillo. Precipitado de color pardo amarillo.	Precipitado de color pardo amarillo. Solución de color amarillo pálido.	La reducción de Au (III) a Au elemental es total en ambos casos.
Pt (IV)	Solución de color rosa violeta. Precipitado negro a los 3 minutos.	Precipitado de color negro. Solución incolora.	En frío la reducción es lenta. En caliente la reducción a Pt elemental es instantánea.
Ag (I)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Precipitado de color negro. Solución incolora.	En frío y en caliente la Ag (I) es reducida totalmente a Ag elemental.
Pb (II)	Solución de color violeta.	Solución de color violeta.	No hay reducción.

TABLA VIII (continuación)

Ion Ti (III) más	En frío	En caliente	Observaciones
Ca (II)	Solución de color violeta.	Solución de color violeta.	Ningún fenómeno apreciable. (1).
Sr (II)	Solución de color violeta.	Solución de color violeta.	ídem
Ba (II)	Solución de color violeta.	Solución de color violeta.	ídem
Fe (III)	Solución incolora	Solución incolora.	El Fe (III) se reduce totalmente a Fe (II) en frío y en caliente.
Bi (III)	Solución de color violeta.	Precipitado de color negro. Solución incolora.	En caliente el Bi (III) es reducido parcialmente a Bi elemental, queda Bi (III) en la disolución.
Cr (III)	Solución de color azul violeta.	Solución de color verde violeta.	Ningún fenómeno apreciable.
Be (II)	Solución de color violeta.	Solución de color violeta.	ídem
Al (III)	Solución de color violeta.	Solución de color violeta.	ídem
Ce (IV)	Solución incolora.	Solución incolora.	El cerio (IV) es reducido a Ce (III) totalmente en frío y en caliente.
Mn (II)	Solución de color violeta.	Solución de color violeta rosa.	Ningún fenómeno apreciable.
Cu (II)	Solución incolora.	Solución incolora.	En ambos casos el Cu (II) se reduce totalmente a Cu (I).

(1) Aunque lógicamente los alcalinotérreos no han de ser reducidos por el titanio (III), se han ensayado, así como otros cationes (Al, Be, por ejemplo) en los que a priori se puede juzgar que no han de ser afectados, por si se observa algún fenómeno de precipitación, adsorción, etc.

TABLA VIII (Continuación)

Ion Ti (III) más	En frío	En caliente	Observaciones
Co (II)	Solución de color violeta rosa.	Solución de color violeta rosa.	No hay reducción.
Ni (II)	Solución incolora.	Solución de color verde.	ídem
Pd (II)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Precipitado de color negro. Solución incolora.	El Pd (II) es reducido totalmente a Pd elemental en frío y en caliente.
Cd (II)	Solución de color violeta.	Solución de color violeta.	No hay reducción.
Hg (II)	Solución de color violeta.	Precipitado de color negro. Solución incolora.	En caliente el Hg (II) es reducido totalmente a Hg elemental.
Zn (II)	Solución de color violeta.	Solución de color violeta.	No hay reducción.
Mg (II)	Solución de color violeta.	Solución de color violeta.	ídem
PO <sub>3</sub> <sup>4-</sup>	Precipitado de color violeta. Solución incolora.	Precipitado de color violeta. Solución incolora.	Posiblemente los precipitados sean debidos a la formación del (PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ti
F—	Solución de color verde pálido.	Solución de color verde pálido.	El color verde pálido debido quizás a la formación de un complejo sólo se origina si la cantidad de F— es pequeña. En caso contrario es más bien incoloro.
Fe (CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	Precipitado de color marrón. Solución incolora.	Precipitado de color marrón. Solución incolora.	Reducción de ferricianuro a ferrocianuro y precipitación en ambos casos de Fe (CN) <sub>6</sub> Ti.
SCN <sup>-</sup>	Solución de color azul violeta.	Solución de color pardo violeta.	

TABLA VIII (continuación)

Ion Ti (III) más	En frío	En caliente	Observaciones
NO <sub>2</sub>	Precipitado de color blanco. Solución incolora.	Precipitado de color blanco. Solución incolora.	El NO <sub>2</sub> se reduce a N <sub>2</sub> en los dos casos y precipita por el aumento de pH originado por la hidrólisis del NO <sub>2</sub> Na.
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Solución de color amarillo.	Solución de color amarillo.	Reducción del IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a I <sup>-</sup> en frío y en caliente.
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Solución de color amarillo.	Solución de color amarillo.	Reducción del BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a Br <sub>2</sub> en los dos casos.
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Solución de color verde.	Solución de color verde.	En ambos casos hay reducción del ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a Cl <sub>2</sub>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Solución incolora.	Solución incolora.	El NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> se reduce a N <sub>2</sub> en frío y en caliente. (Desprendimiento gaseoso incoloro).
IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Solución de color amarillo verde.	Solución de color amarillo verde.	Reducción de IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> a I <sup>-</sup> en los dos casos.
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Solución incolora.	Solución incolora.	Reducción del ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> a Cl <sup>-</sup> en frío y en caliente.

*Consecuencias:*

1. Estas soluciones glicéricas de titanio (III) reducen a los iones siguientes:

A) *Totalmente:* Cr (VI) a Cr (III) (en frío la reducción es lenta), Mo (VI) a Mo (V) o Mo (III) (en caliente), W (VI) a W (V), U (VI) a U (IV), V (V) a V (III), As (V) a As (III) (en caliente), Se (IV) a Se elemental, Te (IV) a Te elemental, Ag (I) a Ag elemental, Fe (III) a Fe (II), Ce (IV) a Ce (III), Cu (II) a Cu (I), Pd (II) a Pd elemental, Hg (II) a Hg elemental (en caliente), Fe (CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> a Fe (CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup> a N<sub>2</sub>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup> a I<sup>-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> a Br<sub>2</sub>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> a Cl<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a N<sub>2</sub>, IO<sub>4</sub><sup>-</sup> a I<sup>-</sup> y ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> a Cl<sup>-</sup>.

B) *Parcialmente:* Mo (VI) a Mo (V) en frío, Bi (III) a Bi elemental (en caliente).

2. El cloruro de titanio (III) precipita en presencia del anión PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

3. El titanio (III) forma complejos de color verde en presencia de pequeñas

cantidades de anión  $F^-$ . También es posible que se forme un complejo en presencia de  $SCN^-$  ya que cambia el color de violeta a azul violeta.

### 2.2.2. Comportamiento analítico del titanio (III) en glicerina en medio de carbonato sódico.

El presente estudio se realiza en frío y en caliente.

#### Procedimiento operatorio:

A cinco gotas de cada ion a ensayar, dispuesto en un tubo de centrífuga, se añade carbonato sódico 1N hasta reacción alcalina más un exceso de dos mililitros y a continuación (independientemente de que se forme o no precipitado) se adicionan diez gotas de la disolución de titanio (III) en glicerina. Se agita y se centrifuga al cabo de tres minutos y, por último, se comprueban los fenómenos que tuvieron lugar.

En caliente se opera de forma análoga, pero llevando a ebullición la mezcla durante cinco minutos. El volumen de líquido evaporado se debe reponer con agua destilada.

Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla IX.

TABLA IX

Comportamiento analítico de las disoluciones de titanio (III) en glicerina, en presencia de diversos iones, en medio de carbonato sódico.

Ion Ti (III) más	En frío	En caliente	Observaciones
$CO_3^-$	Solución de color azul.	Precipitado de color azul. Solución incolora.	En frío, a veces, el color es pardo violeta. En caliente el precipitado se forma sólo por ebullición persistente.
Mo (VI)	Solución de color pardo.	Precipitado de color pardo violeta. Solución parda.	El Mo se reduce en frío y en caliente. El color pardo del precipitado puede ser debido al Mo (III) y el color de la disolución al Mo (V).
W (VI)	Solución de color pardo violeta.	Precipitado de color azul. Solución incolora.	En caliente el W (VI) se reduce totalmente a W (V).
U (VI)	Solución de color verde amarillo.	Precipitado de color pardo. Solución de color verde amarillo	Reducción parcial de U (VI) a U (IV) en frío y en caliente.



TABLA IX (continuación)

Ion Ti (III) más	En frío	En caliente	Observaciones
V (V)	Solución de color pardo.	Precipitado y solución de color pardo.	En frío el V (V) se reduce a V (IV) que en medio de carbonato sódico origina $V_2O_5H$ de color pardo. En caliente se reduce posiblemente a V (III), que precipita como $V(OH)_3$ .
As (V)	Solución de color azul.	Precipitado de color pardo. Solución incolora.	En caliente, el As (V) se reduce parcialmente a As elemental.
As (III)	Solución de color pardo azul.	Solución de color pardo.	El As (III) se reduce parcialmente a As elemental en frío y en caliente.
Se (IV)	Precipitado de color rojo. Solución incolora.	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Se reduce totalmente el Se (IV) a Se elemental en ambos casos.
Sb (III)	Precipitado de color pardo. Solución incolora.	Precipitado de color pardo. Solución incolora.	El precipitado lentamente ennegrece. El color es debido a un proceso de adsorción del $Ti(OH)_3$ formado, pardo oscuro, sobre la sal básica de Sb (III). El precipitado negro es fácilmente soluble en $H_2O_2$ .
Sn (II)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Precipitado de color negro. Solución incolora.	El Sn (II) se reduce totalmente a Sn elemental en ambos casos.
Au (III)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Precipitado de color negro. Solución incolora.	El Au (III) es reducido a Au elemental en frío y en caliente.
Pt (IV)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Reducción total del Pt (IV) a Pt elemental en ambos casos.
Ag (I)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Precipitado de color negro. Solución incolora.	La Ag (I) se reduce totalmente a Ag elemental en frío y en caliente.

TABLA IX (continuación)

Ion Ti (III) más	En frío	En caliente	Observaciones
Pb (II)	Precipitado de color pardo violeta. Solución incolora.	Precipitado de color pardo violeta. Solución incolora.	El color de los precipitados se debe a que el $(\text{CO}_3)_2\text{Pb}_2(\text{OH})_2$ blanco adsorbe titanio (III).
Ca (II)	Precipitado de color blanco azul. Solución de color azul.	Precipitado de color blanco azul. Solución de color azul.	Parte del Ti (III) es adsorbido por el precipitado de $\text{CO}_3\text{Ca}$ blanco en frío y en caliente.
Sr (II)	Precipitado de color blanco azul. Solución de color azul.	Precipitado de color blanco azul. Solución de color azul.	El precipitado blanco de $\text{CO}_3\text{Sr}$ adsorbe parcialmente Ti (III) en ambos casos.
Ba (II)	Precipitado de color blanco azul. Solución de color azul.	Precipitado de color blanco azul. Solución de color azul.	El Ti (III) es adsorbido parcialmente por el precipitado blanco de $\text{CO}_3\text{Ba}$ .
Fe (III)	Precipitado de color pardo negro. Solución incolora.	Precipitado de color pardo negro. Solución incolora.	Hay reducción total del Fe (III) a Fe (II) en frío y en caliente.
Bi (III)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Precipitado de color negro. Solución incolora.	En ambos casos el Bi (III) se reduce totalmente a Bi elemental.
Cr (III)	Precipitado de color gris violeta. Solución de color azul.	Precipitado de color gris verde. Solución de color verde pardo.	El Ti (III) queda parcialmente adsorbido en el precipitado de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en frío y en caliente.
Be (II)	Precipitado de color blanco. Solución de color azul violeta.	Precipitado de color blanco. Solución de color azul violeta.	No hay fenómenos apreciables.
Al (III)	Precipitado de color blanco. Solución de color azul.	Precipitado de color blanco. Solución de color azul.	ídem
Ce (IV)	Solución de color amarillo pálido.	Precipitado de color blanco amarillo. Solución incolora.	Hay reducción de Ce (IV) a Ce (III) en ambos casos.

TABLA IX (continuación)

Ion Ti (III) más	En frío	En caliente	Observaciones
Mn (II)	Precipitado de color blanco. Solución de color azul.	Precipitado de color blanco. Solución de color azul.	No hay fenómenos apreciables.
Cu (II)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Reducción total de Cu (II) a Cu (I) en ambos casos.
Co (II)	Precipitado de color violeta oscuro. Solución de color violeta.	Precipitado de color violeta oscuro. Solución de color azul verde.	Parte del Ti (III) es adsorbido por el precipitado de $\text{CO}_3\text{Co}$ en frío y en caliente.
Ni (II)	Precipitado de color verde. Solución de color azul.	Precipitado de color verde. Solución incolora.	En frío parte del Ti (III) es adsorbido por el precipitado de $\text{CO}_3\text{Ni}$ . En caliente la adsorción es total.
Pd (II)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Precipitado de color negro. Solución incolora.	El Pd se reduce totalmente a Pd elemental en los dos casos.
Cd (II)	Precipitado de color pardo violeta. Solución de color azul.	Precipitado de color pardo violeta. Solución incolora.	El precipitado blanco de $\text{CO}_3\text{Cd}_2(\text{OH})_2$ adsorbe el Ti (III) parcialmente en frío y totalmente en caliente.
Hg (II)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Precipitado de color negro. Solución incolora.	El Hg (II) se reduce totalmente a Hg elemental en ambos casos.
Zn (II)	Precipitado y solución de color azul.	Precipitado de color azul. Solución incolora.	El Ti (III) es adsorbido por el precipitado de $\text{CO}_3\text{Zn}$ blanco parcialmente en frío y totalmente en caliente.
Mg (II)	Precipitado y solución de color azul.	Precipitado de color azul. Solución incolora.	El precipitado blanco de $\text{CO}_3\text{Mg}_2(\text{OH})_2$ adsorbe Ti (III) parcialmente en frío y completamente en caliente.
$\text{PO}_4^{3-}$	Precipitado de color azul. Solución de color azul pálido.	Precipitado de color azul. Solución incolora.	En frío precipita $(\text{PO}_3)_3\text{Ti}$ parcialmente. En caliente la precipitación es total.

TABLA IX (continuación)

Ion Ti (III) más	En frío	En caliente	Observaciones
F <sup>-</sup>	Solución de color azul.	Solución de color azul.	
Fe (CH) <sub>3</sub> <sup>3</sup> <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Solución incolora.	Solución incolora.	El ferricianuro se reduce a ferrocianuro en ambos casos.
SCN <sup>-</sup>	Solución de color azul.	Solución de color azul intenso.	
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Solución incolora.	Precipitado de color blanco. Solución incolora.	El NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> se reduce a N <sub>2</sub> en frío y en caliente (desprendimiento gaseoso incoloro).
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Solución incolora.	Precipitado de color blanco. Solución incolora.	En ambos casos el IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> se reduce a I <sup>-</sup>
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Solución incolora.	Precipitado de color blanco. Solución incolora.	En frío y en caliente el BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> se reduce a Br <sup>-</sup>
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Solución incolora.	Precipitado de color blanco. Solución incolora.	El ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> se reduce a Cl <sup>-</sup> en los dos casos.
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Solución incolora.	Precipitado de color blanco. Solución incolora.	El NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> se reduce a N <sub>2</sub> en frío y en caliente (desprendimiento gaseoso incoloro).
IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Solución incolora.	Precipitado de color blanco. Solución incolora.	Reducción del IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> a I <sup>-</sup> en ambos casos.
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Solución incolora	Precipitado de color blanco. Solución incolora.	En frío y en caliente el ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> se reduce a Cl <sup>-</sup>

*Consecuencias:*

1. Las soluciones de titanio (III) en glicerina en medio de carbonato sódico (solución saturada) reducen a los siguientes iones:

A) *Totalmente:* Cr (VI) a Cr (III), Mo (VI) a Mo (IV) (en frío) y a Mo (III) (en caliente), V (V) a V (IV) (en frío) y a V (III) en caliente), Se (IV) a Se elemental, Sn (II) a Sn elemental, Au (III) a Au elemental, Pt (IV) a Pt elemental, Ag (I) a Ag elemental, Ce (IV) a Ce (III), Fe (III) a Fe (II), Bi (III) a Bi elemental, Pd (II) a Pd elemental, Hg (II) a Hg elemental,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  a  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  a  $\text{N}_2$ ,  $\text{IO}_3^-$  a  $\text{I}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  a  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  a  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{N}_2$ ,  $\text{IO}_4^-$  a  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  a  $\text{Cl}^-$  y Cu (II) a Cu (I).

B) *Parcialmente:* U (VI) a U (IV), As (V) a As elemental (en caliente) y As (III) a As elemental.

2. El titanio (III) precipita en presencia del anión  $\text{PO}_4^{3-}$  parcialmente en frío y totalmente en caliente.

3. El titanio (III) queda adsorbido en el precipitado que se origina con los iones siguientes:

A) *Totalmente:* Sb (III) (en frío y en caliente); Ni (II), Cd (II), Zn (II) y Mg (II) (sólo en caliente).

B) *Parcialmente:* Pb (II), Ca (II), Sr (II), Ba (II), Cr (III) y Co (II) (en frío y en caliente); Ni (II), Cd (II), Zn (II) y Mg (sólo en frío).

2.2.3. *Comportamiento analítico del titanio (III) en glicerina en medio de hidróxido sódico.*

Estos ensayos se verifican sólo en frío, ya que, en caliente, el titanio (III) en medio de hidróxido sódico 2 N se oxida rápidamente a titanio (IV).

*Procedimiento operatorio:*

En este caso, se sigue el mismo procedimiento operatorio que el descrito en el apartado precedente, excepto que se añade hidróxido sódico 2 N en lugar del carbonato sódico.

Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla X.

TABLA X

Comportamiento analítico de las disoluciones de titanio (III) en glicerina, en presencia de diversos iones, en medio de hidróxido sódico.

Ion Ti (III) más	En frío	Observaciones
NaOH	Solución de color amarillo.	

TABLA X (continuación)

Ion Ti (III) más	En frío	Observaciones
Cr (VI)	Solución de color verde.	El Cr (VI) se reduce totalmente a Cr (III).
Mo (VI)	Solución de color amarillo.	Reducción del Mo (VI) a posible Mo (III).
W (VI)	Solución de color amarillo.	No hay reducción.
U (VI)	Solución de color verde amarillo.	Reducción parcial de U (VI) a U (IV).
V (V)	Solución de color verde.	El V (V) se reduce totalmente a V (III).
As (V)	Solución de color amarillo que pasa a incolora.	Reducción parcial de As (V) a As (III).
As (III)	Precipitado de color pardo. Solución incolora.	El As (III) se reduce parcialmente a As elemental.
Se (IV)	Solución coloidal de color rojo.	Reducción total de Se (IV) a Se elemental.
Te (IV)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Se reduce totalmente el Te (IV) a Te elemental.
Sb (III)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Reducción total de Sb (III) a Sb elemental.
Sn (II)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	El Sn (II) se reduce totalmente a Sn elemental.
Au (III)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Reducción total de Au (III) a Au elemental.
Pt (IV)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	El Pt (IV) se reduce totalmente a Pt elemental.
Ag (I)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Reducción total de Ag (I) a Ag elemental.

TABLA X (continuación)

Ion Ti (III) más	En frío	Observaciones
Pb (II)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Se reduce totalmente el Pb (II) a Pb elemental.
Ca (II)	Precipitado de color blanco. Solución de color amarillo.	Ningún fenómeno apreciable.
Sr (II)	Solución de color amarillo.	ídem
Ba (II)	Solución de color amarillo.	ídem
Fe (III)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Reducción total del Fe (III) a Fe elemental.
Bi (III)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	El Bi (III) se reduce totalmente a Bi elemental.
Cr (III)	Solución de color amarillo verde.	Ningún fenómeno apreciable.
Be (II)	Solución de color amarillo.	ídem
Al (III)	Solución de color amarillo.	ídem
Ce (IV)	Precipitado de color violeta. Solución incolora.	Reducción total de Ce (IV) a Ce (III).
Mn (II)	Precipitado de color blanco. Solución de color amarillo.	El precipitado blanco de $Mn(OH)_2$ pasa rápidamente a pardo debido a su oxidación a $MnO_2$ por el $O_2$ atmosférico.
Cu (II)	Precipitado de color negro. Solución de color azul.	Se reduce parcialmente el Cu (II) a Cu elemental.
Co (II)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Reducción total del Co (II) a Co elemental.
Ni (II)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	El Ni (II) se reduce totalmente a Ni elemental.

TABLA X (continuación)

Ion Ti (III) más	En frío	Observaciones
Pd (II)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Se reduce totalmente El Pd (II) a Pd elemental.
Cd (II)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Existe reducción total de Cd (II) a Cd elemental.
Hg (II)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	El Hg (II) se reduce totalmente a Hg elemental.
Zn (II)	Precipitado de color negro. Solución incolora.	Reducción parcial de Zn (II) a Zn elemental. En la solución queda Zn (II) al estado de $ZnO_4^{2-}$ .
Mg (II)	Precipitado de color blanco azul Solución incolora.	El precipitado de hidróxido de Mg blanco adsorbe parte del Ti (III).
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Solución de color amarillo.	No precipita (PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ti
F <sup>-</sup>	Solución de color amarillo.	
Fe (CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	Solución incolora.	Reducción del Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> a Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> .
SCN <sup>-</sup>	Solución de color amarillo.	
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Solución incolora.	El NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> se reduce a N <sub>2</sub> (desprendimiento gaseoso incoloro).
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Solución incolora.	El IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> se reduce a I <sup>-</sup>
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Solución incolora.	Se reduce el BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a Br <sup>-</sup>
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Solución incolora.	El ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> se reduce a Cl <sup>-</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Solución incolora.	Se reduce el NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a N <sub>2</sub> (desprendimiento gaseoso).
IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Solución incolora.	Reducción de IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> a I <sup>-</sup>
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Precipitado de color blanco. Solución de color amarilla	La solución de color amarilla con el tiempo pasa a incolora. Reducción lenta del ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> a Cl <sup>-</sup>



### Consecuencias:

1. Las soluciones de titanio (III) en glicerina en medio de hidróxido sódico reducen a los iones siguientes:

A) *Totalmente*: Cr (VI) a Cr (III), Mo (VI) a Mo V (V) a V (III), Se (IV) a Se elemental, Te (IV) a Te elemental, Sb (III) a Sb elemental, Sn (II) a Sn elemental, Au (III) a Au elemental, Pt (IV) a Pt elemental, Ag (I) a Ag elemental, Pb (II) a Pb elemental, Fe (III) a Fe elemental Bi (III) a Bi elemental, Ce (IV) a Ce (III), Co (II) a Co elemental, Ni (II) a Ni elemental, Pd (II) a Pd elemental, Cd (II) a Cd elemental, Hg (II) a Hg elemental,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  a  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  a  $\text{N}_2$ ,  $\text{IO}_3^-$  a  $\text{I}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  a  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  a  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{N}_2$ ,  $\text{IO}_4^-$  a  $\text{I}^-$  y  $\text{ClO}_4^-$  a  $\text{Cl}^-$ .

B) *Parcialmente*: U (VI) a U (IV), As (V) a As (III), As (III) a As elemental, Cu (II) a Cu (I) y Zn (II) a Zn elemental.

2. El titanio (III) queda adsorbido parcialmente en el precipitado de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

### 2.3. Consecuencias generales al capítulo 2

A la vista de los resultados señalados en las tablas VIII a X, acerca del comportamiento del titanio (III) en glicerina en medios ácidos y básicos de carbonato sódico o de hidróxido sódico, se llega a las consecuencias generales siguientes:

1. En presencia de anión  $\text{PO}_4^{3-}$  el titanio (III) precipita totalmente en el medio ácido que se opera, en frío y en caliente, mientras que en medio de carbonato sódico la precipitación sólo es total en caliente y en medio de hidróxido sódico no precipita.

2. En medio de carbonato sódico, el titanio (III) queda adsorbido en el precipitado que se origina en presencia de cada uno de los iones siguientes:

A) *Totalmente*: Sb (III) en frío y en caliente; Ni (II), Cd (II), Zn (II) y Mg (II) sólo en caliente.

B) *Parcialmente*: Pb (II), Ca (II), Sr (II), Ba (II), Cr (III) y Co (II) en frío y en caliente; Ni (II), Cd (II), Zn (II) y Mg (II) sólo en frío.

En medio de hidróxido sódico el titanio (III) sólo queda adsorbido parcialmente en el precipitado formado por el Mg (II).

3. El titanio (III) forma complejos en medio ácido con el anión  $\text{F}^-$  y, posiblemente, también con el tiocianato.

4. A la vista de los valores del potencial redox de las disoluciones de cloruro de titanio (III) en glicerina (apartado 1.2.3.) en medios ácido y básicos de carbonato e hidróxido sódico se observa que el carácter reductor de las mismas se exalta siguiendo el orden anterior, por tanto es de esperar que el número de reducciones aumente también en este mismo orden. Hecho que queda confirmado con los datos experimentales recogidos en las tablas VIII a X.

En los distintos medios estudiados tienen lugar las reducciones siguientes:

*En medio ácido:*

A) *Totalmente:* Cr (VI) a Cr (III), Mo (VI) a Mo (V) sólo en caliente, W (VI) a W (V), U (VI) a U (IV), V (V) a V (III), As (V) a As (III) en caliente, Se (IV) a Se elemental, Te (IV) a Te elemental, Au (III) a Au elemental, Pt (IV) a Pt elemental, Ag (I) a Ag elemental, Ce (IV) a Ce (III), Fe (III) a Fe (II), Cu (II) a Cu (I), Pd (II) a Pd elemental, Hg (II) a Hg elemental en caliente,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  a  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  a  $\text{N}_2$ ,  $\text{IO}_3^-$  a  $\text{I}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  a  $\text{Br}_2$ ,  $\text{ClO}_3^-$  a  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{N}_2$ ,  $\text{IO}_4^-$  a  $\text{I}^-$  y  $\text{ClO}_4^-$  a  $\text{Cl}^-$ .

B) *Parcialmente:* Mo (VI) a Mo (V) en frío y Bi (III) a Bi elemental en caliente.

*En medio de carbonato sódico:*

A) *Totalmente:* Además de las reducciones totales antes citadas tienen lugar las siguientes: Mo (VI) a Mo (V) en frío, Sn (II) a Sn elemental, Bi (III) a Bi elemental, Hg (II) a Hg elemental en frío y  $\text{ClO}_3^-$  a  $\text{Cl}^-$ , excepto el U (VI), el As (V) y el  $\text{ClO}_3^-$  que en medio ácido se reduce a  $\text{Cl}_2$  e igualmente el  $\text{BrO}_3^-$  a  $\text{Br}_2$ .

B) *Parcialmente:* U (VI) a U (IV), As (V) a As elemental en caliente y As (III) a As elemental.

*En medio de hidróxido sódico:*

Además de las reducciones antes citadas (en medio de carbonato sódico) ocurren las siguientes:

A) *Totalmente:* Sb (III) a Sb elemental, Pb (II) a Pb elemental, Co (II) a Co elemental, Ni (II) a Ni elemental y Cd (II) a Cd elemental, excepto el Cu (II).

B) *Parcialmente:* Cu (II) a Cu (I) y Zn (II) a Zn elemental.

## CAPITULO 3

### APLICACIONES CUANTITATIVAS

En los ensayos cualitativos efectuados anteriormente se ha visto que las disoluciones de cloruro de titanio (III) en glicerina reducen total o parcialmente a diversos iones, lo que depende, fundamentalmente del pH del medio, siendo mayor el número de iones reducidos en medio alcalino por el incremento del poder reductor que experimentan las disoluciones glicéricas de titanio (III) al aumentar la alcalinidad.

Con vistas a encontrar aplicaciones de tipo cuantitativo a las sugerencias proporcionadas por los ensayos cualitativos realizados en la segunda parte de esta Memoria, se procede a un estudio de las posibilidades cuantitativas de las mismas.

Previamente se efectúa una exploración bibliográfica amplia para que, a la vista de los antecedentes, poder escoger aquellas posibles valoraciones que, o bien por ser suficientemente conocidas y constituir métodos normalizados, estándar o de rutina —caso del hierro (III)— pueden significar una comprobación de la validez y utilidad de nuestras disoluciones en análisis, al suprimir la atmósfera inerte o dispositivos complicados de valoración, o bien de nuevos procedimientos que carezcan de antecedentes, particularmente, aquellos que pueden efectuarse en medio alcalino para aprovechar el fuerte poder reductor del titanio (III) en tal medio básico.

Siguiendo la normativa impuesta en los ensayos cualitativos efectuados anteriormente, las posibles aplicaciones cuantitativas hemos procurado que se realicen, como ejemplos representativos, en los tres medios en que se llevaron a cabo los cualitativos: ácido, de carbonato sódico y de hidróxido sódico.

Se divide este estudio en los dos apartados siguientes:

3.1. Antecedentes bibliográficos.

3.2. Parte experimental.

#### 3.1. *Antecedentes bibliográficos.*

BRAY y colaboradores (31) indican que la hidroxilamina se reduce cuantitativamente en medio amoniacal por el titanio (III).

SMITH y GETZ (42) valoran disoluciones de cloruro de titanio (III) con el hierro (III) obtenido por descomposición de ferro o ferricianuro potásicos tomados como sustancias tipo, en medio perclórico y sulfúrico.

ISHIMARU (43) determina titanio (III) en presencia de estaño y de hierro. Para ello, una vez separado el estaño al estado metálico y reducidos el hierro y el titanio con amalgama de cinc en medio sulfúrico, valora con permanganato la mezcla de hierro (II) y titanio (III). Posteriormente, reduce con amalgama de cinc la mezcla oxidada por el permanganato y, por último, valora el titanio (III) con alumbre de hierro, usando tiocianato potásico como indicador.

CLAASSEN y VISSER (44) emplean soluciones de hierro (III), utilizando tiocianato como indicador, para la estandarización de soluciones de titanio (III).

WALLACE y colaboradores (45) señalan que un buen procedimiento para la determinación de titanio (III) y de hierro (II) consiste en valorar con permanganato la mezcla de ambos, después de reducir el titanio (IV) y el hierro (III) en un reductor Jones.

STEINHAÜSER (46) indica que el contenido en hierro, en aluminio y aleaciones de éste se determina con cloruro de titanio (III).

EMI (47) usa soluciones estándar de titanio (III) para la determinación de manganeso, minio, bismutato, yodo, nitrotolueno y cobre según se indica a continuación:

a) El bióxido de manganeso o el permanganato potásico se reducen completamente a manganeso (II) con una cantidad conocida en exceso de titanio (III). El exceso se valora con solución estándar de hierro (III) en presencia de tiocianato como indicador.

b) El minio disuelto en una mezcla de acetato y tartrato sódicos se reduce a plomo (II) con una cantidad conocida, en exceso, de titanio (III). Se satura con anhídrido carbónico y se añade otra solución conocida en exceso de hierro (III) y tiocianato como indicador; el exceso de hierro (III) se valora con solución estándar de titanio (III) hasta desaparición del color rojo.

c) El bismutato sódico en medio de ácido sulfúrico diluido se reduce a bismuto (III), pero en solución reguladora de acetato sódico y tartrato sódico la reducción tiene lugar hasta bismuto elemental. La muestra se disuelve en la solución reguladora acetato tartrato sódico, se añade una cantidad conocida de titanio (III), otra de ácido sulfúrico concentrado y otra disolución de hierro (III) y tiocianato potásico como indicador. Por último, se valora el exceso de hierro (III) con titanio (III).

d) El yodo es reducido por una cantidad conocida en exceso de titanio (III) en atmósfera de anhídrido carbónico. El exceso de titanio (III) se valora con solución estándar de hierro (III), en presencia de tiocianato potásico como indicador.

e) El nitrotolueno, en solución de etanol, se trata con una cantidad conocida en exceso de titanio (III) en atmósfera de anhídrido carbónico. El exceso de titanio (III) se valora como se indica anteriormente.

f) A una solución de cobre (II) se añade un exceso de titanio (III). El exceso se valora como en casos anteriores.

BARKOV (48) describe una determinación de hierro y titanio en vanadio en la cual el titanio (III) obtenido por reducción con cinc se determina con cloruro de hierro (III) en presencia de tiocianato amónico.

SUIPPY (49) señala un método rápido para la determinación de hierro y titanio en una mezcla. Primero reduce la mezcla con amalgama de cinc en medio ácido y, luego, valora con permanganato en atmósfera de anhídrido carbónico. En caliente, se oxida el titanio (III) y cuando se haya oxidado se añade azul de metileno y después de enfriar se valora el hierro (III) usando o-fenantrolina ferrosa. En el punto final el color es gris azul.

BRETT (50) describe que la estandarización de las disoluciones de titanio (III) con dicromato en presencia de difenilamina como indicador da resultados altos pero son más satisfactorios que los obtenidos por otros procedimientos.

SYRCKOMSKII y SILAEVA (51), estudiando la influencia de la formación de complejos en el potencial del sistema redox, señalan que el ácido acético y el sulfato amónico forman complejos con el titanio (III), de modo que una solución de titanio (III) puede ser valorada con sulfato de cerio (IV) sin interferencia del oxígeno del aire cuando se utiliza cacotelina como indicador; la presencia del hierro no interfiere.

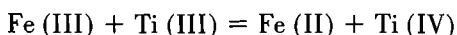
BISCHOFF (15) indica un método volumétrico para la determinación de titanio en preparaciones ricas del mismo, en el cual el titanio (IV) se reduce con hierro puro en atmósfera de anhídrido carbónico y el titanio (III) se valora con solución estándar de hierro (III) empleando tiocianato potásico como indicador.

RÍFUS y DÍAZ-FLORES (52), estudiando las valoraciones potenciométricas de titanio y molibdeno con vanadio (V) en soluciones reducidas, señalan que el salto de potencial debido al tránsito del titanio (III) a titanio (IV) es poco definido a temperatura ambiente. Por ello, la determinación de ambos conjuntamente se hace con hierro (III) en medio ácido y la del molibdeno con vanadio (V) en caliente.

IKEGAMI (53), empleando soluciones estabilizadas de manganeso (III), determina titanio (III) entre otros elementos. Usando indicadores adecuados valora mezclas de vanadio y titanio. En el resumen del trabajo no se señalan cuáles son los indicadores utilizados.

TOMICZEK y HEYROVSKY (54) describen varias valoraciones potenciométricas en ácido acético anhidro, entre ellas la de titanio (III) con hierro (III) y las de bromo, óxido de cromo (VI) o permanganato potásico con titanio (III).

WEHBER y HAHN (55) señalan que se puede determinar hierro y titanio usando buretas reductoras perfeccionadas. La valoración está basada en la reacción:



El titanio puede ser valorado con una solución estándar de hierro (III) en medio ácido clorhídrico 3 N y sulfato amónico 1 N o valorar el hierro con solución estándar de titanio (IV). Para determinar titanio se hace pasar la disolución del mismo a través de una bureta reductora conteniendo plomo y el titanio (III) obtenido se

valora con solución estándar de hierro (III) empleando tiocianato amónico como indicador. El punto final se alcanza con la desaparición del color rojo.

LAMOND (56), estudiando la estandarización de soluciones de titanio (III), señala que la presencia de hierro como impureza en las mismas invalida el uso del dicromato potásico como sustancia estándar.

RAHM (57) determina titanio en pigmentos y minerales con alumbre férrico en presencia de tiocianato potásico, una vez reducido el titanio (IV) a titanio (III) con aluminio.

PIERSON y GANTZ (58) sugieren el uso del dicromato potásico para la valoración del titanio (III). Según los autores, esta determinación se debe realizar en atmósfera de anhídrido carbónico añadiendo el titanio (III) sobre una cantidad conocida de dicromato potásico en medio ácido y en presencia de difenilbenzidinasulfonato sódico como indicador adicionado cerca del punto final. El cambio de color puede ser de marrón a violeta pálido o de azul violeta a verde.

SUZUKI y colaboradores (59) señalan que la determinación de titanio (III) con dicromato o permanganato potásico en presencia de anión fluoruro sólo puede llevarse a cabo si se añade berilio (II), para evitar que el fluoruro forme complejo con el titanio (III) y no impida su oxidación.

AVILOV (60) indica que el titanio (III) en presencia de estaño (II) se determina potenciométricamente con vanadio (IV) en medio de fluoruro amónico 1 M.

SUZUKI y colaboradores (61) proponen un procedimiento para la determinación yodométrica de titanio en presencia de hierro. En el cual, el titanio (III) puede ser valorado en medio ácido aún en presencia de hierro (II) si se añade una pequeña cantidad de bifluoruro amónico.

LINGANE y YWAMATA (62) valoran coulombimétricamente uranio (VI) con titanio (III) obtenido por reducción del titanio (IV) en cátodo de mercurio.

ISHIBASHI (63) determina el ion perclorato con solución de titanio (III). Para ello, añade a una solución que contiene dicho ion una cantidad conocida en exceso de solución de titanio (III), y valora el exceso de éste con sulfato férrico amónico usando tiocianato amónico como indicador.

KOBAYASHI y OGASAWARA (64) valoran titanio y hierro conjuntamente usando permanganato. El punto final se alcanza cuando aparece el color violeta débil debido al permanganato en exceso.

YOSHIMURA (65) determina potenciométricamente soluciones de titanio (III) con cerio (IV) en presencia de uranio (IV) usando difenilamina como indicador. Adiciona gran cantidad de ácido fosfórico para formar complejos con el uranio (IV) y el titanio (III).

WAHLBERG y colaboradores (66) emplean el sulfato de titanio (III) para reducir el uranio (VI) a uranio (IV). Este uranio (IV) es oxidado de nuevo con exceso de sulfato de hierro (III) valorando el exceso de éste con cerio (III).

KIBOKU (67) valora hierro y titanio en una mezcla de ambos. El titanio usando ferricianuro potásico en medio ácido y el punto final se pone de manifiesto por la

aparición del color azul de Turnbull, mientras que la determinación conjunta de ambos se hace en medio alcalino en presencia de pirofosfato o de tripolifosfato sódico, como agentes complejantes.

KENNEDY y LINGANE (68) emplean titanio (III) generado electrolíticamente para realizar una coulombimetría de uranio (VI); también indican que, de forma similar, es posible determinar vanadio (V) y uranio (VI) conjuntamente.

VESELAGO (18) determina titanio (II) y (III) en escorias. Para ello, una vez disuelta la muestra en ácido sulfúrico y fluorhídrico, añaden ácido fosfórico y tiocianato amónico; de esta manera el titanio (II) pasa a titanio (III), mientras que el titanio (III) no se altera, después valoran con sulfato férrico amónico.

RUCIZKA (69) valora potenciométricamente titanio (III) en medio de ácido clorhídrico diluido y en caliente con tionol (7-hidroxi-3-fenotiazin-3. La presencia de níquel (II), cobalto (II), manganeso (II), cinc (II) y aluminio (III) no interfieren. Pero sí el vanadio (II), hierro (II) y agentes oxidantes.

RAO y LADDHA (70) emplean el cloruro de titanio (III) para determinar simultáneamente dicromato y cobre (II). Primero se valora el dicromato usando difenilamina como indicador, después se adiciona hierro (III) y tiocianato potásico en exceso y valoran el cobre (II).

VERKA y colaboradores (71) valoran potenciométricamente soluciones de titanio en medio de ácido clorhídrico diluido o sulfúrico de concentración moderada con tetraacetato de plomo en ácido acético glacial.

MURTY y RAO (72) determinan volumétricamente soluciones de titanio (III) en medio de ácido clorhídrico con vanadato sódico utilizando como indicadores el rojo neutro, ferrosafnanina o safranina T. La reacción se acelera con ácido oxálico a temperatura ambiente, éste actúa de forma satisfactoria sobre los cambios de color de los indicadores. El color desaparece en presencia de titanio (III) y aparece de nuevo cuando todo el titanio se halla como titanio (IV). El hierro (II) y el vanadio (III) en pequeña concentración no interfieren.

Posteriormente estos autores (73) valoran el titanio (III) potenciométricamente con sulfato de vanadio (IV) en ácido clorhídrico en presencia de ácido oxálico en atmósfera de anhídrido carbónico. Según los autores este método es más rápido y preciso que el anterior.

HINTON y TOMLIMSON (74) señalan que el cobre (II), yodo, hierro (III) bromo y antimonio (V) pueden ser valorados potenciométricamente con titanio (III) en solución de dimetilformamida.

RAO y RAO (75) determinan hierro (III) en presencia de anhídrido carbónico con cloruro de titanio utilizando como indicadores safranina T, ferrosafnanina y rojo neutro.

WICKHAM y WHIPPLE (76) emplean sulfato de vanadio (V) en medio de ácido sulfúrico diluido para la determinación de titanio (III) entre otros elementos.

SZARVAS y SANTOS (77), estudiando el comportamiento de la cacotelina como indicador redox, indican que la valoración potenciométrica de la misma con cloruro

de estaño (II) y con soluciones de titanio (III) producen curvas de valoración similares.

MATRKA y SYROVA (78) valoran soluciones de titanio (III) con sulfato de cerio (IV) usando N, N-dimetil-4-aminodifenil como indicador.

RAY (79) determina soluciones de titanio (III) con nitrito sódico en medio ácido clorhídrico. Emplea como indicador el tiocianato amónico. Se forma el complejo tiocianato-titanio (III) de color violeta, cuya coloración va desapareciendo gradualmente, una gota en exceso de nitrito sódico produce un cambio acusado de color a rojo vino.

HENZE y GEYER (80) valoran potenciométricamente soluciones reducidas de renio en atmósfera de anhídrido carbónico con titanio (III) en medio de ácido clorhídrico.

HAHN y MOOSMUELLER (81) emplean el titanio (III) para valorar potenciométricamente soluciones de molibdeno (VI) en presencia de ácido cítrico.

LINDEN y BOEF (82) proponen una valoración redox de titanio (III) con hierro (III) determinando el punto final fotométricamente. Emplean acetilacetona para obtener un complejo con el titanio (III) intensamente coloreado.

AWAD y HASSAM (83) señalan un método volumétrico para la microdeterminación de nitratos y nitraminas basado en la reducción con hierro (II), titanio (III) y una mezcla de ambos.

HLADKY y colaboradores (84) valoran soluciones de titanio (III) potenciométricamente con cloruro de plomo (IV) en dimetilformamida.

FRANCO (85) describe una determinación de cromo y molibdeno, en forma de cromato y molibdato, añadiendo una cantidad conocida en exceso de titanio (III) y valorando el exceso de éste por retroceso con cloruro de hierro (III) y utilizando tiocianato como indicador.

KOTOUCEK (86) indica que en la valoración del oro (III) con titanio (III) pueden usarse la galocianina y algunos de sus derivados como indicadores redox.

SLAMA (87) señala una determinación de titanio, en sus aleaciones con niobio; el titanio es reducido en la solución con cinc en presencia de ácido fluorhídrico (el cual evita la reducción simultánea de niobio), entonces se determina aquel por valoración con cloruro de hierro (III) en atmósfera de anhídrido carbónico usando azul de metileno como indicador.

ARRIBAS y colaboradores (8) determinan potencialmente, en medio básico, titanio (III) disuelto en glicerina con ferricianuro o dicromato potásico.

### 3.2. *Parte experimental.*

Consta de los siguientes apartados:

3.2.1. Valoraciones en medio ácido.

3.2.2. Idem en medio de carbonato sódico.

3.2.3. Idem en medio de hidróxido sódico.



Las valoraciones en medio ácido quedan limitadas a la determinación de aquellos oxidantes que no afecten a la glicerina. En trabajos anteriores (4 y 5) de este Departamento ya se indicó que oxidantes fuertes del tipo del permanganato, dicromato, yodato, etc., en medio ácido, afectan al disolvente (glicerina) por lo que, en este medio, sólo será posible la determinación de oxidantes suaves como el hierro (III), cobre (II), uranio (VI), azul de metileno, etc.

Como una de las aplicaciones más importantes en análisis de tipo industrial del titanio (III) consiste en la determinación de hierro (III), particularmente en materias primas y productos acabados (refractarios, etc.), nos ha parecido oportuno verificar la determinación de hierro (III) con nuestras disoluciones glicéricas de titanio (III), con lo que, en caso de obtener resultados positivos, constituirían una comprobación de que el hierro (III) no afecta a la glicerina, además de que quedaría bien clara una de las finalidades primordiales de esta Memoria: Que es posible efectuar valoraciones con titanio (III) sin necesidad de utilizar atmósfera inerte o dispositivos complicados para evitar la acción del oxígeno ambiental o disuelto.

Como otro ejemplo representativo de las aplicaciones de titanio (III) que estudiamos, se ha procedido también a la valoración del catión uranilo. Hemos escogido, entre otras posibilidades, esta valoración por las dificultades que, en general, entrañan las determinaciones volumétricas directas del catión uranilo y constituir el que vamos a proponer un método nuevo de valoración directa sin antecedentes bibliográficos en la literatura.

### 3.2.1.1. *Valoración del hierro (III)*

En los antecedentes bibliográficos expuestos en 3.1. ya se deduce que quizá la aplicación más importante, desde el punto de vista de análisis aplicado, es la valoración del hierro (III) en minerales, productos industriales, etc., algunos de cuyos procedimientos han sido normalizados y se exponen en los textos usuales (29 y 88).

Para realizar esta valoración se emplearon disoluciones de cloruro de hierro (III), cuyo contenido se comprobó por los tres procedimientos siguientes:

a) Por valoración usual contra dicromato potásico tipo 0,1 N, utilizando difenilaminsulfonato de bario como indicador, previa reducción a hierro (II) con cloruro de estaño (II) e inactivación del exceso con cloruro de mercurio (II) (89).

b) Con disolución acuosa 0,1 N de cloruro de titanio (III) empleando atmósfera inerte y tiocianato potásico como indicador del punto final (29 y 88).

c) Por valoración potenciométrica usando disolución 0,1 N de cloruro de titanio (III) en glicerina. Empleando el potenciómetro utilizado en experiencias anteriores con E. S. C. como referencia y de platino como indicador.

Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla XI.

TABLA XI

Contenido en hierro encontrado por litro.

Con dicromato	Con Ti (III) en atmósfera inerte.	Con Ti (III) en glicerina.
1,004	1,005	0,998

Los resultados señalados significan el promedio de tres determinaciones en cada caso.

Conforme se observa, el error absoluto es de 0,0065 y referido a 100 ml. de 0,007.

Como aplicación al análisis industrial se determinó el hierro en un mineral oxidico de éste proporcionado por la casa Dr. Hoepfmer Gebr de Hamburgo, cuyo certificado de análisis dice:

Fe .....	64,41 %
SiO <sub>2</sub> .....	1,76 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	1,82 %
P .....	0,05 %
S .....	0,04 %

Puesto que la muestra se disolvía mal en ácido clorhídrico (debía estar calcinada), se procedió a la disgregación de 1,0000 g. en crisol de platino con carbonato sódico potásico. Se disolvió el disgregado en ácido clorhídrico (1 : 1); se insolubilizó y filtró la sílice, se añadieron gotas de peróxido de hidrógeno para oxidar el posible hierro (II), se destruyó por ebullición el exceso de peróxido y se valoró con solución de cloruro de titanio (III) en glicerina de normalidad igual a 0,1086, utilizando tiocianato potásico como indicador:

Resultado: 64,20 %.

Se observa que los resultados, tanto en disoluciones puras de cloruro de hierro (III) como en un mineral son satisfactorias.

### 3.2.1.2. Valoración del uranio (VI)

De los antecedentes bibliográficos expuestos en 3.1. se infiere que no existe una determinación directa del uranio (VI) con titanio (III) por volumetría redox clásica.

Indirectamente, WAHLBERG y colaboradores (66) determinan uranio, utilizando el titanio (III) en forma de sulfato exclusivamente como agente reductor previo, para llevar uranio (VI) a uranio (IV), el cual es reoxidado a uranio (VI) con sulfato de hierro (III) y valorando el exceso con cerio (III).

La literatura describe una determinación coulombimétrica de uranio (VI) con titanio (III) (62 y 68) generado electrolíticamente por reducción de titanio (IV). No obstante, se trata más bien de estudios teóricos que prácticos.

El texto de FISCHER y PETERS (90) incluye un ejemplo, a efectos meramente didácticos, de la posibilidad de valorar uranio (VI) y vanadio (V) simultáneamente con titanio (III).

De los ensayos cualitativos efectuados en la segunda parte se dedujo que el uranio (VI) podía ser reducido cuantitativamente por el titanio (III) disuelto en glicerina en medio ácido, pero no en medio básico de carbonato o de hidróxido sódico.

En principio, en este intento de valoración, surge la posibilidad de que la glicerina pase a glicerosa por la acción del sulfato de uranilo (91). Sin embargo, hemos comprobado que tal proceso no ocurre con el acetato de uranilo a la temperatura ambiente y en medios no excesivamente ácidos por lo que al no afectar a dicha temperatura el uranio (VI) al disolvente puede, en principio, efectuarse un intento de valoración.

Diversas tentativas de realizar esta valoración en dicho medio ácido no dieron resultado satisfactorio; siguiendo la misma potenciométricamente no se encuentra un salto de potencial definido en el punto de equivalencia, ni tampoco una transición gradual del mismo en el transcurso de la valoración que permita describir gráficamente el proceso.

Se intentó, entonces, exaltar el potencial oxidante del sistema uranio (VI)/uranio (IV) por adición de fluoruro amónico. Es sabido que el anión fluoruro con el uranio (IV) forma un precipitado verde de fluoruro de uranio (IV) por lo que, de acuerdo con la ecuación de Nernst modificada, el sistema uranio (VI)/uranio (IV) se hace más oxidante. Este hecho ha sido ya utilizado para la separación previa de uranio como fluoruro de uranio (IV) y posterior valoración indirecta del mismo con hierro (III). Incluso se describe a fines didácticos, la interacción y cambio de poder redox de los sistemas hierro (III)/hierro (II) y uranio (VI)/uranio (IV) en presencia de anión fluoruro (92).

En nuestro Departamento se hizo una tesina de Licenciatura donde se efectuaba una recopilación bibliográfica acerca de la citada reacción y aplicaciones a la determinación del uranio con el sistema hierro (III)/hierro (II) en presencia de fluoruros y de AEDT (93).

Las primeras tentativas realizadas, a partir de disoluciones puras de acetato de uranio —se excluye el nitrato por la acción directa de este anión sobre el titanio (III)— nos indicaron la posibilidad de realizar esta determinación del uranio (VI) con titanio (III) en presencia de fluoruro en medio no muy ácido, valoración que se efectúa por vez primera dada la ausencia de antecedentes bibliográficos.

El curso de la valoración se sigue potenciométricamente utilizando el mismo aparato que en las experiencias anteriores y con iguales electrodos.

Con objeto de que el punto final de la volumetría pueda ser observado visualmente, sin necesidad del método potenciométrico, se ensayaron varios indicadores redox que intentamos fuesen escogidos adecuadamente a partir de los datos potenciométricos en la equivalencia. En principio, y de acuerdo con las tablas de los indicadores redox que suelen traer los textos usuales de Química Analítica (95 y 96), ninguno

de los allí reseñados podrá ser válido, ya que en la equivalencia se tienen potenciales fuertemente negativos (aún referidos al electrodo normal de hidrógeno) y en las referidas tablas no se encuentran indicadores que viren a estos potenciales tan bajos.

No obstante, y en el afán de encontrar un indicador visual, después de numerosos ensayos, se encontró, quizás insólitamente, que la tartrazina tenía una mutación de color muy clara que coincidía justamente con el salto de potencial observado en la equivalencia.

La tartrazina (hidrazina amarilla) es la sal trisódica del 3-carboxi-5-hidroxi-1-p-sulfenil-4-p-sulfonilazo pirazol y ha sido propuesta por BELCHER (97) como un indicador redox para la valoración de reductores en medio alcalino (por ejemplo, arsénico (III), sales amónicas, urea, sulfuros, tiosulfatos, tetracionatos, peróxido de hidrógeno y nitratos). Con disoluciones de hipoclorito sódico el color cambia de amarillo a incoloro.

BERRY y DURRANT (98) usan la tartrazina como indicador de adsorción en la valoración de plata con bromuro. El precipitado de bromuro de plata adsorbe el indicador y en la equivalencia éste es desplazado dando un color verde amarillento al líquido que sobrenada.

Posteriormente, BERRY (99) emplea la tartrazina como indicador en el clásico procedimiento de la determinación de cloruros por el método Volhard.

En nuestro caso, la adición de dos gotas del indicador (solución acuosa al 0,05 %) a la disolución de acetato de uranilo incrementa la tonalidad amarilla de la disolución. Con la adición de cloruro de titanio (III) parece que el precipitado de fluoruro de uranio (IV) adsorbe al colorante, tomando una tonalidad verde brillante, más verde que la que presenta el fluoruro de uranio (IV) solo. En la equivalencia hay una clara transición al azul claro.

Los reactivos utilizados han sido los siguientes:

1. Acetato de uranilo cristalizado, Merck, para análisis, en solución aproximadamente 0,1 N valorada gravimétricamente por precipitación como diuranato amónico ( $U_2O_7(NH_4)_2$ ) y calcinación a uranato de uranio (IV) ( $U_3O_8$ ) (94). Se obtiene una normalidad 0,0956.

2. Fluoruro amónico, Merck, para análisis, cristalizado.

3. Disolución de cloruro de titanio (III) en glicerina de normalidad igual a 0,1041.

4. Tartrazina, en solución acuosa al 0,05 %.

#### *Procedimiento operatorio:*

A volúmenes conocidos de la disolución 1, dispuestos en un vaso de precipitados, se adicionan unos gramos de fluoruro amónico sólido, se diluye con agua destilada hasta unos 50 ml. y, manteniendo agitación magnética, se verifica la valoración potenciométrica con cloruro de titanio (III) en glicerina. Con las primeras adiciones de cloruro de titanio (III) se nota un claro cambio del color amarillo al verde, apare-

ciendo posteriormente un precipitado verde de fluoruro de uranio (IV); en la equivalencia se observa claramente un salto de potencial de unos 650 mV. con una sola gota de cloruro de titanio (III).

Cuando se utiliza la tartrazina como indicador (2 gotas del indicador en solución acuosa al 0,05 %) hay una clara transición del color verde brillante al azul claro, que coincide justamente con el salto del potencial.

Los valores encontrados, coincidentes en ambos casos, están expuestos en la tabla XII. Las variaciones de potencial se indican en la tabla XIII y se representan en la gráfica 2.

TABLA XII

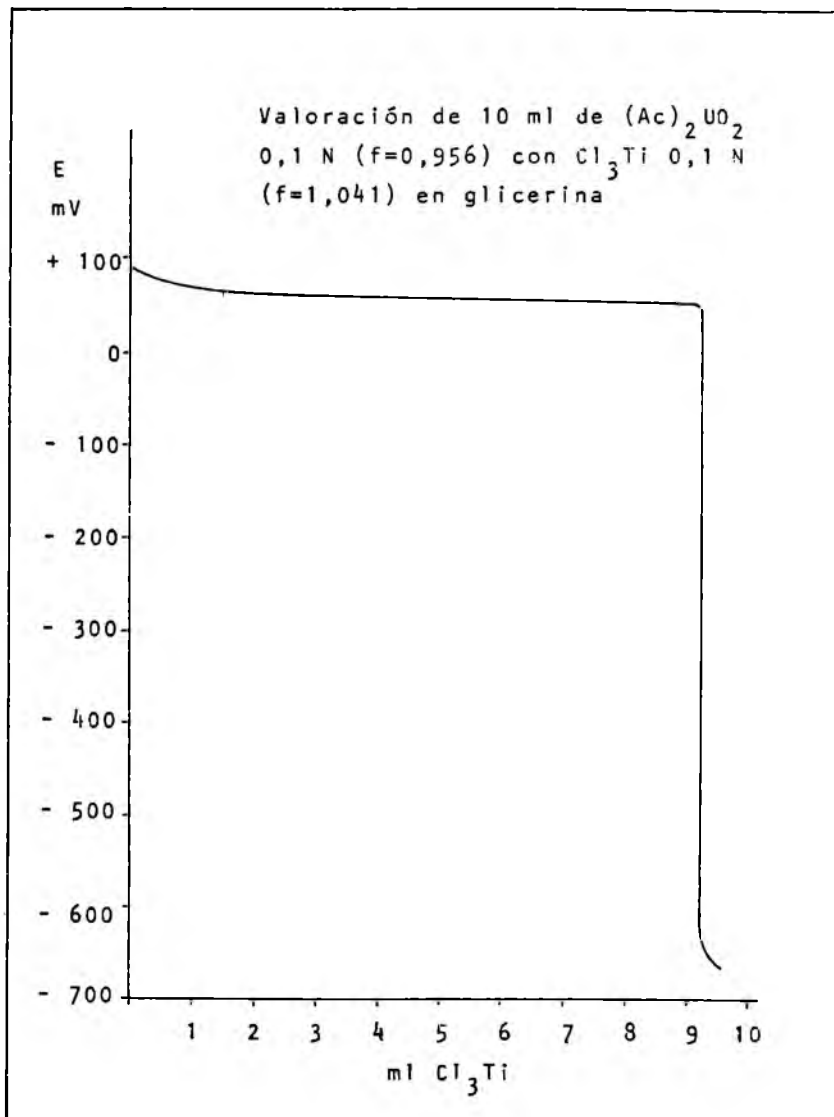
ml. puestos corregidos de Ac <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> 0,1000 N	ml. gastados de Cl <sub>3</sub> Ti 0,1041 N	ml. encontrados de Ac <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> 0,1000 N	error absoluto	error relativo	Diferencia en %
4,78	4,60	4,79	+ 0,01	0,0022	+ 0,22
9,56	9,20	9,58	+ 0,02	0,0022	+ 0,22
14,34	13,85	14,42	+ 0,08	0,0053	+ 0,53
19,12	18,40	19,15	+ 0,03	0,0015	+ 0,15
23,90	23,10	24,05	+ 0,15	0,0052	+ 0,52
28,68	27,65	28,78	+ 0,10	0,0035	+ 0,35

TABLA XIII

Se valoran 10 ml. de acetato de uranilo 0,0956 N equivalentes a 9,56 ml. 0,1000N

VARIACIONES DE POTENCIAL

ml. de Cl <sub>3</sub> Ti añadidos	Potencial en mV contra E. S. C.	$\Delta E / \Delta V$
0,00	+ 85	—
2,00	+ 60	7,5
4,00	+ 60	—
6,00	+ 50	5,0
8,00	+ 50	—



gráfica 2

TABLA XIII (continuación)

ml. de Cl <sub>3</sub> Ti añadidos	Potencial en mV. contra E. S. C.	ΔE/ΔV
8,50	+ 50	—
8,60	+ 50	—
8,70	+ 50	—
8,80	+ 50	—
8,90	+ 50	—
9,00	+ 50	—
9,10	+ 50	—
9,15	+ 40	—
9,20	- 625	200,0
9,25	- 635	11.700 Máx.
9,30	- 645	200
9,40	- 660	200
9,50	- 670	150
9,60	- 680	100

ml. de Ac <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> corregidos puestos .....	9,56
ml. de Ac <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> encontrados .....	9,58
diferencia en % .....	0,22

*Precisión de los resultados:*

Con objeto de fijar la reproductividad del procedimiento consignado y, en consecuencia, la bondad y grado de concordancia del mismo, así como si un resultado es aceptable o rechazable se ha hallado la desviación normal o estándar a partir de un conjunto de 10 determinaciones sobre el mismo volumen de muestra.

La desviación normal, estándar o cuadrática ( $\sigma$ ) es la raíz cuadrada del cociente obtenido entre la suma de los cuadrados de las desviaciones ( $d_i$ ) y el número de determinaciones menos una:

$$\sigma = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n - 1}}$$

Para rechazar un resultado se adopta el criterio, usualmente establecido, de que la desviación de dicho resultado ( $d_i$ ) sea igual o mayor que el doble de la desviación normal:  $d_i \geq 2\sigma$ .

Los resultados obtenidos en la valoración del acetato de uranilo se encuentran en la tabla XIV.

(\*) Se entiende por desviación la diferencia entre cada valor hallado y la media aritmética de los encontrados en un conjunto de determinaciones.

TABLA XIV

Valores encontrados en la determinación de muestras de 10 ml. de  $\text{Ac}_2\text{UO}_2$  0,0956 N con  $\text{Cl}_3\text{Ti}$ , disuelto en glicerina, 0,1041 N en presencia de  $\text{FNH}_4$ .

Número de muestra de $\text{Ac}_2\text{UO}_2$	ml. de $\text{Ac}_2\text{UO}_2$ encontrados	Valor medio	Desviación
1	9,58		+ 0,01
2	9,53		- 0,04
3	9,53		- 0,04
4	9,58		+ 0,01
5	9,53	9,57	- 0,04
6	9,63		+ 0,06
7	9,53		- 0,04
8	9,58		+ 0,01
9	9,63		+ 0,06
10	9,53		+ 0,04

$2\sigma = 0,08$

No se rechaza ningún resultado ya que el valor de cada desviación es menor que  $2\sigma$ .

### 3.2.2. Valoraciones en medio de carbonato sódico.

En la bibliografía consultada se encuentra sólo un antecedente que emplee titanio (III) como agente reductimétrico en medio de carbonato sódico (8).

No obstante, el número de reducciones que tienen lugar en medio básico usando el titanio (III) en glicerina es muy elevado, como lo demuestra el estudio realizado en el Capítulo anterior. Por ello creemos que sería interesante comprobar si las reducciones observadas en dicho estudio cualitativo en medio de carbonato sódico son utilizables para valoraciones cuantitativas.

Entre las posibilidades de valoración en este medio, hemos escogido la reducción de las sales y complejos del mercurio (II) por las siguientes razones fundamentales:

*Primero:* Porque en trabajos anteriores, efectuados en este Departamento (1, 2 y 3), ya se pusieron a punto procedimientos de valoración de dichos complejos utilizando disoluciones de cloruro de estaño (II) en glicerina con buenos resultados, por lo que parece oportuno utilizar la experiencia allí adquirida.

*Segundo:* El hecho de que estas valoraciones hayan trascendido y hayan sido ampliadas por RUZICKA en trabajo presentado a la Academia Eslovaca de Ciencias (7).

*Tercero:* Porque el óxido de mercurio (II) es sustancia tipo primario y puede emplearse para la preparación de las sales y complejos de mercurio (II) con lo que tendríamos, en principio, la posibilidad de valorar el cloruro de titanio (III) con una sustancia patrón, que sería empleada por vez primera en una volumetría redox.



### 3.2.2.1. Valoración de las disoluciones de mercurio (II)

En la bibliografía consultada no se encontraron antecedentes sobre el empleo del cloruro de titanio (III), disuelto o no en glicerina, para valorar compuestos de mercurio (II).

Sin embargo, se hallan descritos procedimientos para la determinación de algunos compuestos de mercurio en medios básicos de carbonato sódico con otros agentes reductores.

LUCENA y SÁNCHEZ (100) valoran el ion ferricianuro directamente con  $(\text{SCN})_4 \text{Hg}^{2-}$  a diversos medios de pH, encontrando buenos resultados en disolución de carbonato sódico, pero no en medio de hidróxido sódico.

ARRIBAS y MORO (101) empleando el estaño (II) como agente reductor, valoran el  $(\text{SCN})_4 \text{Hg}^{2-}$  en dicho medio. Sin embargo, no encontraron resultados satisfactorios en las determinaciones de otros complejos de mercurio (II) utilizando soluciones clorhídricas de estaño (II) y trabajando incluso en atmósfera de anhídrido carbónico.

ARRIBAS y colaboradores (3) determinan, en el citado medio, con cloruro de estaño (II) en glicerina los complejos de mercurio (II) siguientes:  $\text{I}_4 \text{Hg}^{2-}$ ,  $(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \text{Hg}^{2-}$ ,  $(\text{SCN})_4 \text{Hg}^{2-}$  y AEDT- $\text{Hg}^{2-}$  si bien estos dos últimos es preciso valorarlos en atmósfera de anhídrido carbónico.

RUZICKA (7) valora, también, en medio de carbonato sódico, entre otros aniones los complejos yodurados, de tiocianato y de AEDT del mercurio (II) empleando resazurina como indicador.

En principio, parece lo más correcto que utilicemos, para esta valoración del mercurio (II), aquellos complejos del mismo que no precipitan con carbonato sódico para que la acción reductora del titanio (III) se ponga de manifiesto sobre el mercurio (II) en disolución. Sin embargo, una tentativa hecha a partir del óxido de mercurio (II) tipo suspendida en carbonato sódico, nos señaló que el cloruro de titanio (III) en glicerina también reduce a las partículas sólidas, si bien muy lentamente.

Este hecho nos sugirió la posibilidad de valorar el mercurio (II) en el precipitado de carbonato básico ( $\text{CO}_3 \text{Hg} \cdot 3\text{HgO}$ ) obtenido al añadir cloruro de mercurio (II) al carbonato sódico, lo que indicaría una posibilidad de valorar disoluciones de cloruro de mercurio (II). Las tentativas efectuadas, dieron resultados alentadores, por lo cual se procedió al estudio de esta valoración tal y como se indica más adelante.

Naturalmente, en los complejos que se intentan ensayar ( $(\text{SCN})_4 \text{Hg}^{2-}$ ,  $\text{I}_4 \text{Hg}^{2-}$ ,  $(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \text{Hg}^{2-}$  y AEDT $\text{Hg}^{2-}$ ) no existe precipitado con el carbonato sódico. Dichos complejos, como asimismo el cloruro de mercurio (II), fueron preparados a partir del óxido de mercurio (II), tipo, Merck para análisis, previa adición del disolvente (ácido clorhídrico) o complejante adecuado.

La valoración fue seguida potenciométricamente o con indicador visual y los resultados se especifican en los epígrafes que siguen:

#### 3.2.2.1.1. Valoración del $\text{Cl}_2 \text{Hg}$

- 3.2.2.1.2. Idem del  $(\text{SCN})_4 \text{Hg}^{2-}$
- 3.2.2.1.3. Idem del  $\text{I}_4 \text{Hg}^{2-}$
- 3.2.2.1.4. Idem del  $(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \text{Hg}^{2-}$
- 3.2.2.1.5. Idem del  $\text{AEDTHg}^{2-}$

#### 3.2.2.1.1. Valoración del $\text{Cl}_2\text{Hg}$

Se prepara una disolución 0,1 N de cloruro de mercurio (II) por disolución de la cantidad teórica necesaria (10,8305 g/l) de óxido de mercurio (II) Merck, purísimo para análisis, en ácido clorhídrico 2 N.

A volúmenes variables de dicha disolución, dispuestos en vasos de precipitados, se adicionan unos 50 ml de disolución saturada de carbonato sódico, más un poco del producto sólido y se valora con cloruro de titanio (III) (en glicerina) 0,1 N de  $f = 0,970$ . El transcurso de la misma se sigue potenciométricamente usando electrodo saturado de calomelanos como referencia y de platino como indicador. Se utiliza agitación magnética.

Los resultados hallados han sido satisfactorios y se encuentran señalados en la tabla XV. Las variaciones de potencial se reseñan en la tabla XVI y se representan en la gráfica 3.

Los datos que señalan la precisión del método se hallan en la tabla XVII.

Con el fin de comprobar si se puede sustituir el empleo del potenciómetro, para determinar el punto de equivalencia de la valoración, por algún indicador visual se encontró que con la sal sódica de la resazurina podían obtenerse, en principio, buenos resultados.

Este indicador, que es el diazoresorcinol,  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NO}_4$ , ha sido estudiado por RUZICKA y colaboradores (102 y 103) como indicador redox en diferentes medios y recientemente ha sido aplicado por el propio RUZICKA a la valoración de diversos oxidantes (7), en medio de carbonato sódico, con las disoluciones de cloruro de estaño (II) en glicerina propuestas por este Departamento.

Hemos conseguido adquirir la sal sódica de la resazurina con la que se ha preparado una disolución acuosa al 0,5 % empleando dos gotas de este indicador en la valoración del cloruro de mercurio (II).

Las diferentes coloraciones obtenidas durante la volumetría son las siguientes:

Al adicionar el carbonato sódico a la disolución de cloruro de mercurio (II) se obtiene un precipitado amarillo rojizo de carbonato básico. Cuando se añaden dos gotas del indicador el color azul violeta de éste vira al violeta puro. Al agitar, el conjunto precipitado más disolución adquiere un aspecto pardo violáceo. Dejando sedimentar, el precipitado sigue con el color amarillo rojizo inicial y el líquido que sobrenada es violeta, (el mismo que tiene el indicador en disolución de carbonato sódico) lo que indica que el precipitado no adsorbe el indicador y que los cambios de color se deben a procesos de reducción del mismo, estudiados ya por RUZICKA (7).

Al adicionar las primeras gotas de cloruro de titanio (III) se intensifica el color violeta del conjunto precipitado-solución, color violeta que desaparece al continuar la adición de cloruro de titanio (III), permaneciendo el gris oscuro del mercurio precipitado. El color violeta se recupera enseguida. El fenómeno persiste hasta que, alcanzado justamente el punto de equivalencia, no hay recuperación del color violeta.

Los resultados obtenidos con el indicador visual son idénticos a los señalados en la tabla XV.

TABLA XV

ml. puestos de Cl <sub>2</sub> Hg 0,1000 N	ml. gastados de Cl <sub>3</sub> Ti 0,0970 N	ml. encontrados Cl <sub>2</sub> Hg 0,1000 N	error absoluto	error relativo	diferencia en %
5	5,20	5,04	+ 0,04	0,0080	+ 0,80
10	10,30	10,00	0,00	0,0000	0,00
15	15,40	14,93	- 0,07	0,0004	- 0,04
20	20,65	20,03	+ 0,03	0,0015	+ 0,15
25	25,85	25,07	+ 0,07	0,0028	+ 0,28
30	31,00	30,07	+ 0,07	0,0023	+ 0,23

TABLA XVI

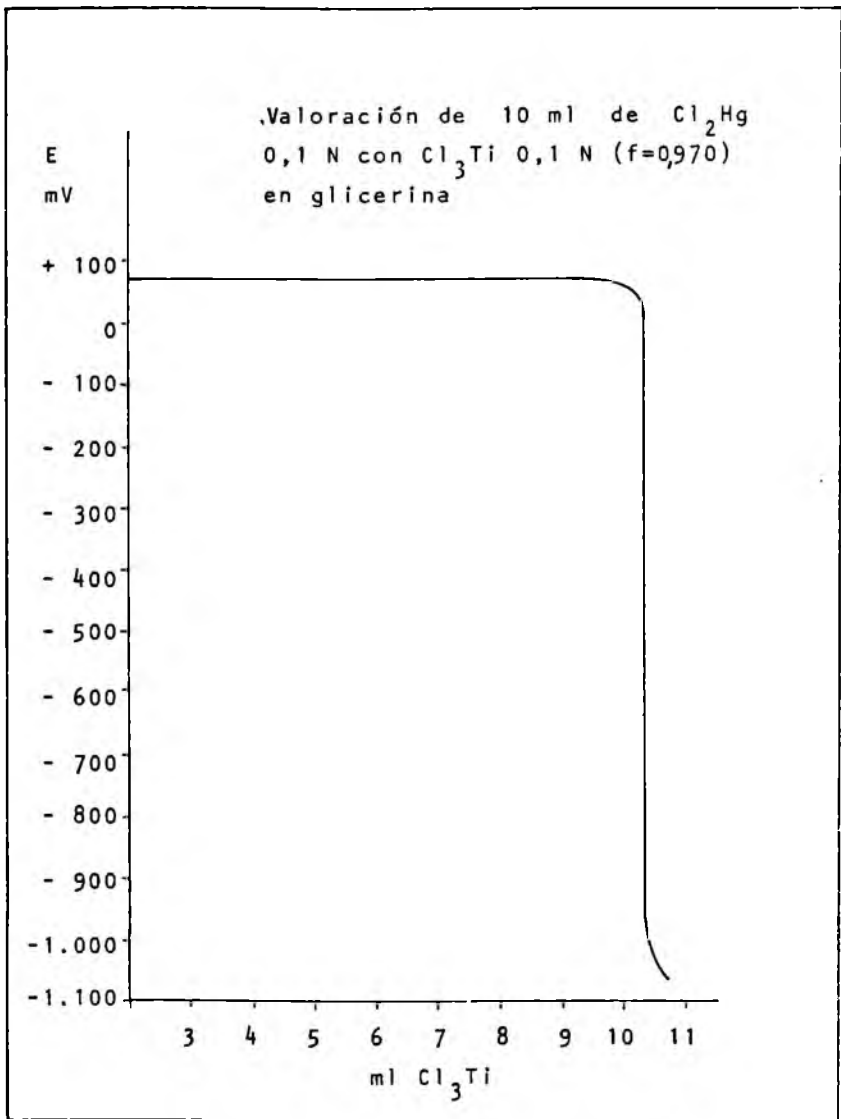
Se valoran 10 ml. de Cl<sub>2</sub> Hg 0,1000 N  
VARIACIONES DE POTENCIAL

ml de Cl <sub>3</sub> Ti añadidos.	Potencial en mV. contra E. S. C.	$\Delta E/\Delta V$
0,00	+ 70	—
2,00	+ 65	2,5
4,00	+ 65	—
6,00	+ 65	—
8,00	+ 65	—
9,00	+ 65	—
9,50	+ 65	—
9,60	+ 60	50,0
9,70	+ 55	50,0
9,80	+ 50	50,0
9,90	+ 50	—
10,00	+ 50	—

TABLA XVI (continuación)

ml. de Cl <sub>1</sub> Ti añadidos	Potencial en mV. contra E. S. C.	$\Delta E/\Delta v$
10,10	+ 45	50,0
10,20	+ 45	—
10,25	+ 40	100,0
10,30	— 700	14.800,0 máx.
10,40	— 1.005	3.050,0
10,50	— 1.035	300,0
10,60	— 1.050	150,0
10,70	— 1.070	100,0

ml. de Cl <sub>2</sub> Hg puestos .....	10
ml. de Cl <sub>2</sub> Hg encontrados .....	10
diferencia en % .....	0



gráfica 3

TABLA XVII

Valores encontrados en la determinación de muestras de 10 ml. de  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  0,1000 N con  $\text{Cl}_3\text{Ti}$ , disuelto en glicerina,  $N=0,0970$  en medio de carbonato sódico.

Número de muestra de $\text{Cl}_2\text{Hg}$	ml. de $\text{Cl}_2\text{Hg}$ encontrados	Valor medio	desviación
1	10,00		0,00
2	10,05		+ 0,05
3	10,00		0,00
4	9,95		— 0,05
5	10,05	10,00	+ 0,05
6	10,00		0,00
7	9,95		— 0,05
8	10,05		+ 0,05
9	9,95		— 0,05
10	10,00		0,00

$2\sigma = 0,08$

No se rechaza ningún resultado ya que el valor de cada desviación es menor que  $2\sigma$

### 3.2.2.1.2. Valoración del $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$

A partir del óxido de mercurio (II) purísimo, para análisis, Merck, se prepara una disolución 0,1 N del complejo  $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$  disolviendo la cantidad teórica necesaria de aquel en SCNK 2 N.

A volúmenes variables de dicha disolución, dispuestos en vasos de precipitados, se adicionan unos 50 ml. de disolución saturada de carbonato sódico más un poco del producto sólido y se valora con cloruro de titanio (III) (en glicerina) 0,1 N  $f = 0,970$ . El transcurso de la valoración se sigue potenciométricamente con electrodo de platino como indicador y electrodo saturado de calomelanos como referencia.

Los resultados encontrados se señalan en la tabla XVIII. Las variaciones de potencial están reseñadas en la tabla XIX y representados en la gráfica 4.

Los datos que señalan la precisión del método, en el procedimiento operatorio seguido, se hallan en la tabla XX.

Análogamente a como se hizo en el apartado anterior, se sustituye el uso del potenciómetro por la resazurina como indicador.

Los cambios de color, que se producen con este indicador visual, son los siguientes:

Al añadir a la disolución del  $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$ , en medio de carbonato, dos gotas de indicador, aquella adquiere color azul violeta. Al adicionar las primeras gotas de cloruro de titanio (III) cambia a violeta, color que desaparece con posteriores adiciones de reactivo, quedando el conjunto precipitado-solución de tonalidad grisácea del mercurio precipitado. El color violeta se recupera rápidamente. En el punto de equivalencia ya no reaparece el color violeta.

El precipitado gris de mercurio metálico que se obtiene en la volumetría redox no perturba el cambio de color del indicador.

Los resultados obtenidos son idénticos a los consignados en la tabla XVIII.

TABLA XVIII

ml puesto de (SCN) <sub>4</sub> Hg <sup>2-</sup> 0,1000 N	ml gastados de Cl <sub>3</sub> Ti 0,0970 N	ml encontrados de (SCN) <sub>4</sub> Hg <sup>2-</sup> 0,1000 N	error absoluto	error relativo	diferencia en %
5	4,95	4,80	- 0,20	0,0040	- 0,40
10	10,35	10,04	+ 0,04	0,0040	+ 0,40
15	15,45	15,00	0,00	0,0000	0,00
20	20,65	20,03	+ 0,03	0,0015	+ 0,15
25	25,90	25,12	+ 0,12	0,0048	+ 0,48
30	30,95	30,02	+ 0,02	0,0006	+ 0,06

TABLA XIX

Se valoran 10 ml. de (SCN)<sub>4</sub>Hg<sup>2-</sup> 0,1000 N  
VARIACIONES DE POTENCIAL

ml de Cl <sub>3</sub> Ti añadidos	Potencial en mV. contra E. S. C.	Δ E / Δ v
0,00	+ 5	—
2,00	0	2,5
4,00	- 5	2,5
6,00	- 15	5,0
8,00	- 30	7,5
9,00	- 35	5,0
9,50	- 40	10,0
9,70	- 45	25,0
9,90	- 50	25,0
10,00	- 52	20,0
10,05	- 55	60,0
10,10	- 58	60,0
10,15	- 62	80,0
10,20	- 65	60,0

TABLA XIX (continuación)

ml. de $\text{Cl}_3\text{Ti}$ añadidos	Potencial en mV. contra E. S. C.	$\Delta E / \Delta V$
10,25	— 70	100,0
10,30	— 80	200,0
10,35	— 760	13.600,0 Máx.
10,40	— 1.000	4.800,0
10,50	— 1.030	300,0
10,60	— 1.050	200,0
10,70	— 1.060	100,0

ml. de $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$ puestas .....	10,00
ml. de $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$ encontrados .....	10,04
diferencia en % .....	0,40

TABLA XX

Valores encontrados en la determinación de muestras de 10 ml. de  $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$  0,1000 N con  $\text{Cl}_3\text{Ti}$ , disuelto en glicerina, 0,0970 N en medio de carbonato sódico

Número de muestra de $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$	ml. de $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$ encontrados	valor medio	Desviación
1	10,04		0,00
2	10,09		+ 0,05
3	9,99		- 0,05
4	10,04		0,00
5	9,99	10,04	- 0,05
6	10,09		+ 0,05
7	10,04		0,00
8	10,09		+ 0,05
9	9,99		- 0,05
10	10,04		0,00

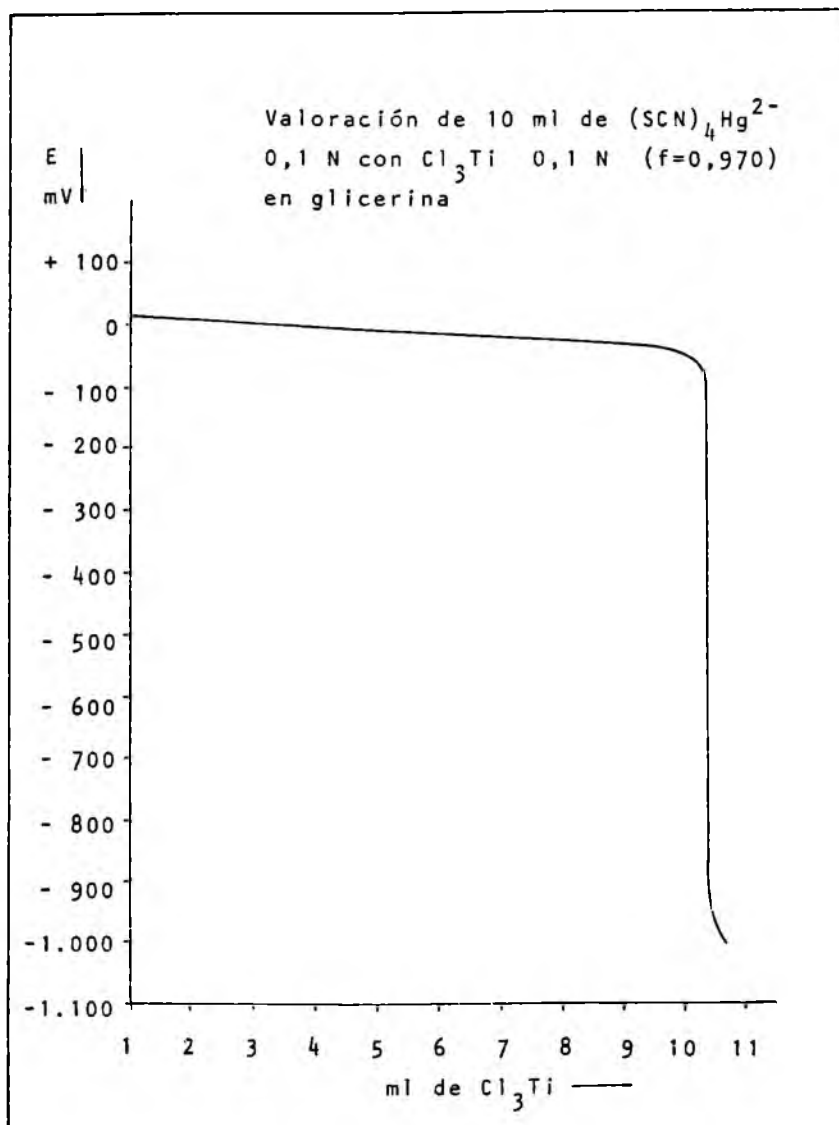
$2\sigma = 0,08$

No se rechaza ningún resultado ya que el valor de cada desviación es menor que  $2\sigma$ .

### 3.2.2.1.3. Valoración del $\text{I}_4\text{Hg}^{2-}$

Se prepara este complejo de manera análoga al caso anterior, es decir, disolviendo 10,8305 g. de óxido de mercurio (II) por litro de disolución en otra de yoduro potásico 2 N.





gráfica 4

El transcurso de la valoración se sigue como antes, potenciométricamente y con indicador visual. Al emplear la resazurina se observan las mismas coloraciones que en el apartado 3.2.2.1.2.

Los resultados obtenidos por ambos procedimientos son idénticos y se encuentran señalados en la tabla XXI. Las variaciones de potencial se hallan en la tabla XXII y están representados en la gráfica 5.

En la tabla XXIII se exponen los datos que indican la precisión del método.

TABLA XXI

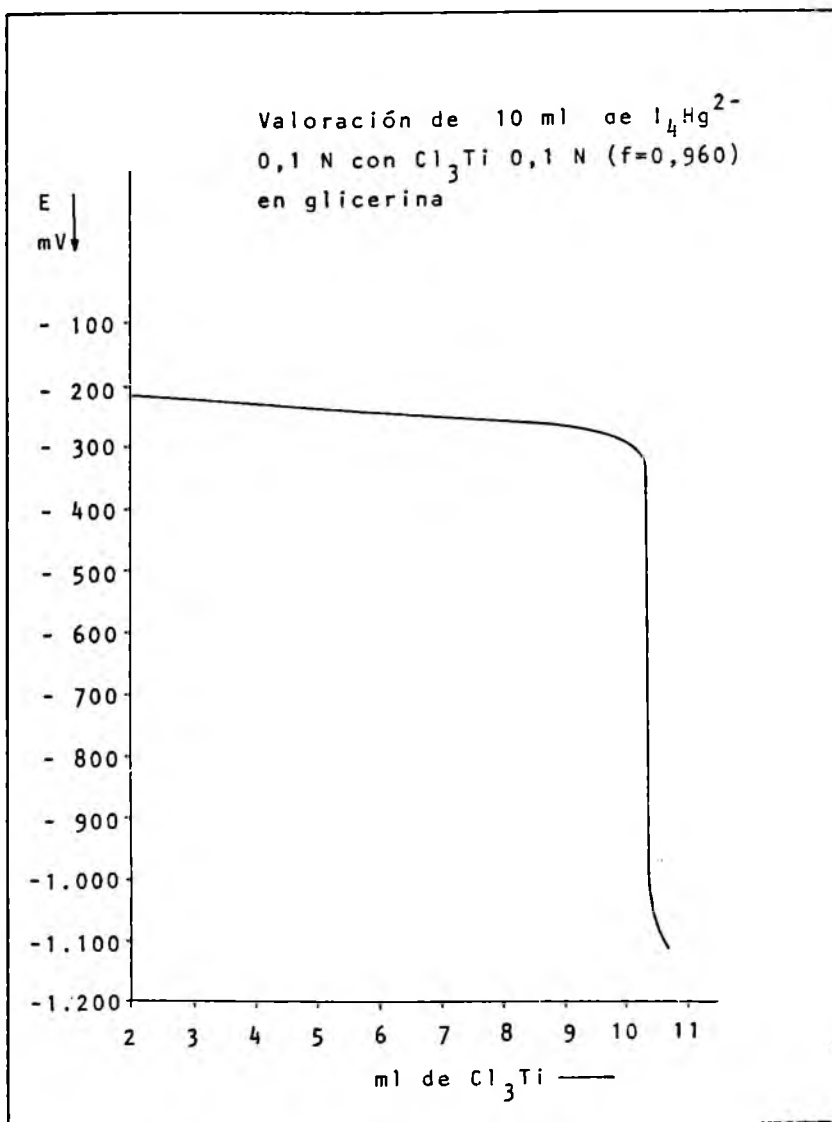
ml puestos de $I_4 Hg^{2-}$ 0,1000 N	ml gastados de $Cl_3 Ti$ 0,0960 N	ml encontrados de $I_4 Hg^{2-}$ 0,1000 N	error absoluto	error relativo	diferencia en %
5	5,25	5,04	+ 0,04	0,0080	+ 0,80
10	10,45	10,03	+ 0,03	0,0030	+ 0,30
15	15,60	14,98	- 0,02	0,0013	- 0,13
20	20,85	20,02	+ 0,02	0,0010	+ 0,10
25	26,00	24,96	- 0,04	0,0016	- 0,16
30	31,30	30,04	+ 0,04	0,0013	+ 0,13

TABLA XXII

Se valoran 10 ml. de  $I_4 Hg^{2-}$  0,1000 N  
Variaciones de potencial

ml. de $Cl_3 Ti$ añadidos	Potencial en mV. contra E. S. C.	$\Delta E/\Delta V$
0,00	- 190	—
2,00	- 210	10,0
4,00	- 220	5,0
6,00	- 235	7,5
8,00	- 250	7,5
9,00	- 260	10,0
9,20	- 265	25,0
9,40	- 270	25,0
9,60	- 270	—
9,80	- 275	25,0
10,00	- 280	25,0
10,10	- 285	50,0
10,20	- 300	150,0
10,30	- 310	100,0
10,40	- 330	200,0
10,45	- 960	12.600,0 Máx.
10,50	- 980	400,0
10,60	- 1.020	400,0
10,70	- 1.050	300,0
10,80	- 1.060	100,0

ml. de $I_4 Hg^{2-}$ puestos .....	10,00
ml. de $I_4 Hg^{2-}$ encontrados .....	10,03
diferencia en % .....	+ 0,03



gráfica 5

TABLA XXIII

Valores encontrados en la determinación de muestras de 10 ml. de  $I_4Hg^{2-}$  0,1000 N con  $Cl_3Ti$  0,0960 N, disuelto en glicerina, en medio de carbonato sódico.

Número de muestras de $I_4Hg^{2-}$	ml. de $I_4Hg^{2-}$ encontrados	Valor medio	Desviación
1	10,08	10,04	+ 0,04
2	10,03		- 0,01
3	10,08		+ 0,04
4	10,03		- 0,01
5	10,03		- 0,01
6	9,98		- 0,06
7	10,08		+ 0,04
8	9,98		- 0,06
9	10,03		- 0,01
10	10,08		+ 0,04

$2\sigma = 0,08$

No se rechaza ningún resultado ya que el valor de cada desviación es menor que  $2\sigma$ .

3.2.2.1.4. Valoración del  $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$

La preparación del complejo se efectúa de manera análoga a los casos anteriores, es decir, a la cantidad teórica necesaria de óxido de mercurio (II) se añade disolución 2 N de tiosulfato sódico hasta completar el volumen requerido.

TABLA XXIV

ml. puestos de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ 0,1000 N	ml gastados de $Cl_3Ti$ 0,0960 N	ml encontrados de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ 0,1000 N	error absoluto	error relativo	diferencia en %
5	5,25	5,03	+ 0,03	0,0061	+ 0,61
10	10,45	10,03	+ 0,03	0,0030	+ 0,30
15	15,60	14,98	- 0,02	0,0013	- 0,13
20	20,85	20,01	+ 0,01	0,0005	+ 0,05
25	26,00	24,96	- 0,04	0,0016	- 0,16
30	31,25	30,00	0,00	0,0000	0,00

La valoración, en medio de carbonato sódico, con cloruro de titanio (III), disuelto en glicerina, se sigue bien potenciométricamente o empleando la resazurina como indicador. En este caso los cambios de color son iguales a los observados en las valoraciones anteriores.

Los resultados encontrados, idénticos en ambos métodos, se señalan en la tabla XXIV. Las variaciones de potencial se indican en la tabla XXV y se representan en la gráfica 6. Los datos que indican la precisión del método se expresan en la tabla XXVI.

TABLA XXV

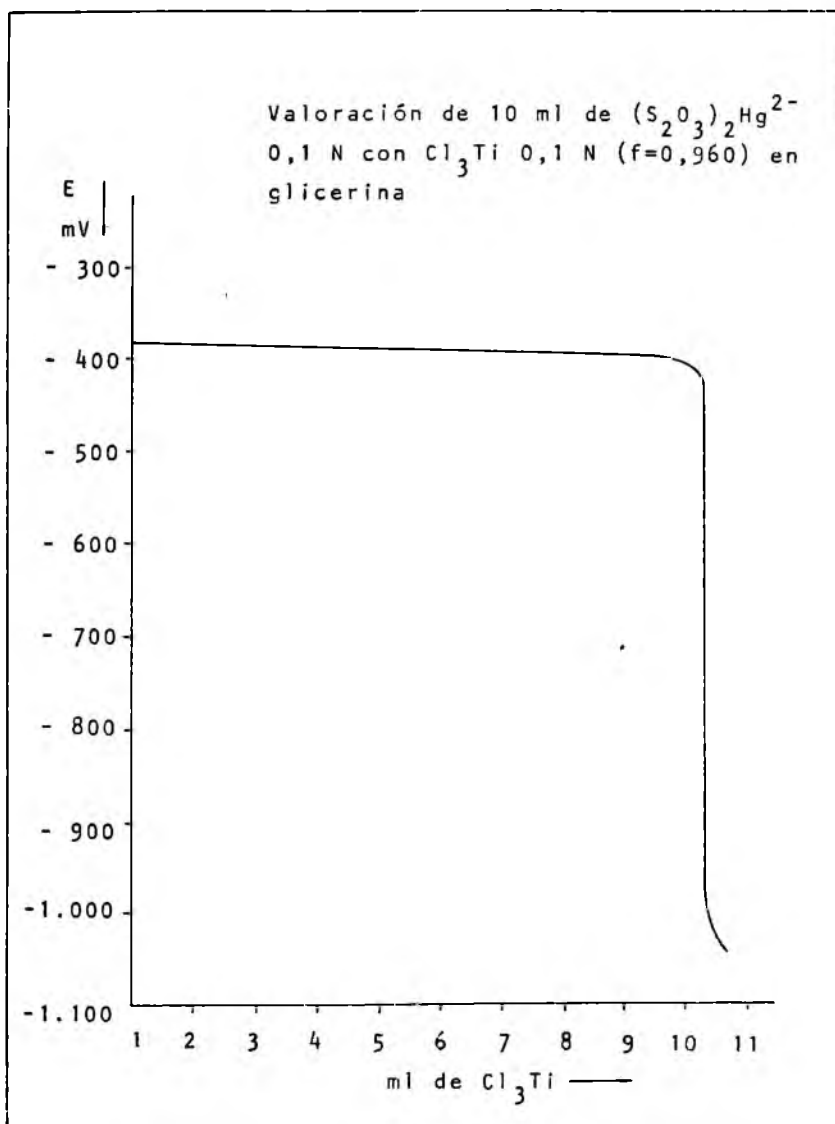
Se valoran 10 ml. de  $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$  0,1000 N

VARIACIONES DE POTENCIAL

ml. de $Cl_3 Ti$ añadidos	Potencial en mV. contra E. S. C.	$\Delta E/\Delta V$
0,00	— 380	—
2,00	— 390	5
4,00	— 390	—
6,00	— 390	—
8,00	— 390	—
8,50	— 395	10
9,00	— 400	10
9,50	— 400	—
10,00	— 405	10
10,10	— 405	—
10,20	— 410	50
10,25	— 415	100
10,30	— 420	100
10,35	— 430	200
10,40	— 440	200
10,45	— 975	10.700 Máx.
10,50	— 1.000	500
10,60	— 1,020	200
10,70	— 1.030	100
10,80	— 1.040	100

ml. de $(S_2O_3)_2 Hg^{2-}$ puestos .....	10,00
ml. de $(S_2O_3)_2 Hg^{2-}$ encontrados .....	10,03
diferencia en % .....	+ 0,03



gráfica 6

TABLA XXVI

Valores encontrados en la determinación de muestras de 10 ml. de  $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$  0,1000 N con  $Cl_3Ti$  0,0960 N, disuelto en glicerina, en medio de carbonato sódico.

Número de muestra de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$	ml. de $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$ encontrados	valor medio	Desviación
1	10,08		+ 0,06
2	10,03		+ 0,01
3	10,03		+ 0,01
4	9,98		- 0,04
5	10,03	10,02	+ 0,01
6	9,98		- 0,04
7	10,08		+ 0,06
8	9,98		- 0,04
9	10,03		+ 0,01
10	9,98		- 0,04

$2\sigma = 0,08$

No se rechaza ningún resultado ya que el valor de cada desviación es menor que  $2\sigma$ .

### 3.2.2.1.5. Valoración del $AEDTHg^{2-}$

Con el propósito de realizar esta valoración, en medio básico de carbonato sódico, con cloruro de titanio (III) en glicerina, se hicieron varias tentativas, ensayando con volúmenes diversos de solución del complejo  $AEDTHg^{2-}$  y midiendo el potencial con electrodo de platino contra E. S. C. Sin embargo, no se obtuvieron resultados positivos debido a que, en el punto de equivalencia, no se produce una variación de potencial definida. Se intentó también realizar esta valoración en atmósfera inerte sin lograr conseguir salto de potencial definido en el punto de equivalencia.

Es posible que, en este caso, interfiera en el proceso de reducción la formación de un complejo del titanio (III) con el AEDT, muy estable, según la bibliografía ( $pK = 21,3$ ) (104).

Usando la resazurina, como indicador redox, tampoco se lograron resultados satisfactorios.

### 3.2.3. Valoraciones en medio de hidróxido sódico.

No se han encontrado antecedentes, en la bibliografía consultada, sobre el uso del poder reductor del titanio (III) en medio de hidróxido sódico, lo que, de otra parte, es lógico, dado que el fuerte incremento del potencial reductor del titanio (III) en medios alcalinos fuertes, obliga a extremar las precauciones para que el oxígeno disuelto no actúe sobre el reactivo.

Sin embargo en este medio, es donde las disoluciones de titanio (III) en glicerina alcanzan un potencial más reductor y, de acuerdo con ello, también hay un mayor

número de reducciones, tal como se pudo comprobar en los Capítulos 1 y 2, respectivamente, de esta Memoria.

A pesar, pues, de que ya se prevé que en la mayoría de estas reducciones va a ser difícil obtener resultados cuantitativos, hemos probado si son posibles con los complejos y sales de mercurio (II) valoradas anteriormente en medio menos básico.

El gran poder reductor del titanio (III) en glicerina en medio alcalino fuerte hace que en dicho medio se efectúen reducciones que, en principio, cuesta creer; tales son, por ejemplo, la precipitación de cadmio y plomo elementales a partir de sus iones. A pesar del potencial negativo de los sistemas  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0$  ( $E_0 = -0,403 \text{ V.}$ ) y  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$  ( $E_0 = -0,126 \text{ V.}$ ) las disoluciones de titanio (III) que estudiamos, en presencia de hidróxido sódico, reducen al cadmio (II) y plomo (II) tan fuertemente y de una manera tal que se depositan en el fondo del vaso escamas de cadmio metálico o glomérulos de plomo, en cada caso.

Este hecho nos ha animado a efectuar intentos de determinaciones cuantitativas de cadmio y plomo basadas en estas reducciones.

### 3.2.3.1. Valoración de las disoluciones de mercurio (II)

En la bibliografía consultada no existen antecedentes sobre la determinación cuantitativa del mercurio (II) por el titanio (III) en medio de hidróxido sódico. Sin embargo, sí hay algunos sobre el uso de otros reductores para determinar complejos de mercurio (II) o sobre el empleo de éstos en dicho medio de hidróxido sódico. Tales son, por ejemplo:

Del FRESNO y ALVAREZ (105) determinan arsénico (III) y antimonio (III) con el complejo  $\text{I}_4\text{Hg}^{2-}$  en medios fuertemente básicos de hidróxido sódico.

BURRIEL, LUCENA y ARRIBAS (106) valoran directamente el ion ferricianuro con  $\text{I}_4\text{Hg}^{2-}$  en disolución 2N de hidróxido sódico e indirectamente sales crómicas, arsénitos, peróxido de hidrógeno e hidrazina.

COULTER y BUCH (107) valoran el complejo  $\text{AEDTHg}^{2-}$ , en medio de hidróxido sódico 2 N y en presencia de gelatina, con tioacetamida. Usan para ello electrodo saturado de calomelanos como referencia y de sulfuro de plata como indicador.

Las determinaciones de las disoluciones de mercurio (II) en medio de hidróxido sódico, que se intentan realizar son las siguientes:

3.2.3.1.1. valoración del  $\text{Cl}_2\text{Hg}$

3.2.3.1.2. Idem de los complejos:  $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$ ,  $\text{I}_4\text{Hg}^{2-}$  y  $(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{Hg}^{2-}$ .

#### 3.2.3.1.1. Valoración del $\text{Cl}_2\text{Hg}$

Se hicieron varias tentativas para valorar potenciométricamente el cloruro de mercurio (II) en medio de hidróxido sódico. Sin embargo, no se consiguieron resultados positivos, ya que no se produce un salto de potencial definido en el punto de equi-



valencia. Se intenta asimismo realizar esta valoración en atmósfera inerte pero tampoco se obtuvieron resultados satisfactorios.

Empleando como indicador redox la resazurina el color amarillo del conjunto precipitado (óxido de mercurio (II)) más disolución en presencia del indicador, por agitación, cambia a verde violeta. Al dejar sedimentar el precipitado sigue con el color amarillo y la disolución es de color violeta, lo que indica que en este medio (lo mismo que ocurría en medio de carbonato sódico) el precipitado no adsorbe el indicador. Con las primeras adiciones de la disolución glicérica de cloruro de titanio (III) el color violeta desaparece pero, a diferencia de lo observado en medio de carbonato sódico, no vuelve a recuperarse.

En consecuencia, los intentos de valoración del cloruro de mercurio (II) en medio de hidróxido sódico no dieron, en ninguno de los dos casos, resultados adecuados.

Posiblemente, el fracaso se justifique por el hecho de que el precipitado de óxido amarillo de mercurio formado es más difícil de reducir que el carbonato básico obtenido con carbonato, circunstancia que ya se comprobó en la tentativa de valorar óxido de mercurio (II) tipo. Sin embargo, en principio, parece que dicha valoración iría mejor con los complejos del mercurio estables en medio alcalino fuerte, por lo que se procede a su ensayo, exceptuando el del AEDT, cuya valoración, si no es posible en carbonato sódico, tampoco lo será en medio más básico en el que, como es sabido, aumenta la estabilidad de los complejos con el AEDT, tanto del mercurio (II) como del titanio (III).

#### 3.2.3.1.2. *Valoración de los complejos $(SCN)_4Hg^{2-}$ , $I_4Hg^{2-}$ y $(S_2O_3)_2Hg^{2-}$*

Se efectúa el mismo procedimiento operatorio que el ya reseñado en los epígrafes precedentes para medios saturados de carbonato sódico.

Los resultados obtenidos, tanto utilizando para fijar el punto final, el método potenciométrico, como la resazurina, son idénticos a los allí encontrados, lo que indica la posibilidad de realizar estas valoraciones en medios de alcalinidad muy distinta.

#### 3.2.3.2. *Valoración de las disoluciones de cadmio (II)*

Ya hemos señalado en 3.2.3. que en medio de hidróxido sódico el cadmio (II) es reducido rápidamente a cadmio elemental que se deposita en forma de escamas bien formadas en el fondo del vaso.

Sería interesante, desde los puntos de vista teórico y práctico, lograr una determinación cuantitativa fundamentada en esta reducción, de la que no existen antecedentes, tanto en los textos dedicados a monografías (108) como en los «abstracts» consultados. El único método de valoración del cadmio por reducción al estado elemental, es el electrolítico.

En principio, se cuenta con el inconveniente, para realizar esta determinación,

de que el cadmio (II) precipita hidróxido de cadmio con hidróxido sódico. Si se evita la precipitación por adición de complejantes del cadmio (II) (glicerina, ácido tartárico, cítrico y AEDT) no es posible la valoración cuantitativa; aunque hay reducción, seguido el procedo potenciométricamente, no hay una disminución gradual del potencial; éste se recupera pronto y no se observa salto alguna del mismo en el punto teórico de equivalencia.

Insólitamente, y lo mismo que acontece con el cloruro de mercurio (II) en medio de carbonato sódico, es posible fijar potenciométricamente el punto final de la valoración si se parte de suspensiones que contengan hidróxido de cadmio recientemente precipitado por el hidróxido sódico. En este caso, la reducción es cuantitativa, y se aprecia en el punto de equivalencia un salto de potencial que, aunque inferior al de otras valoraciones, (en este caso es del orden de 70 mV.) es suficientemente neto como para permitir fijar el punto final. Se observa que con las primeras adiciones de cloruro de titanio (III) hay una brusca bajada del potencial a valores negativos, que lentamente se recupera, recuperación que ya no ocurre en la equivalencia, observándose también que, al llegar al punto equivalente, el precipitado se aglomera en el fondo del vaso. Es necesaria una agitación fuerte para evitar que el cadmio se deposite sobre los electrodos, falseando las indicaciones de los mismos.

Intentos de observar dicho punto de equivalencia, mediante indicador visual, no dieron resultado, lo que, de otra parte, parece natural, ya que, como es sabido, los indicadores redox para medios fuertemente alcalinos y a potenciales muy reductores son escasos y no muy buenos. Incluso la brasilina, el ácido carmínico y la santolina, recomendados como idóneos para medios alcalinos (109) no dieron resultado. También se usaron, con resultados igualmente negativos, la forma parcialmente oxidada del difenilaminsulfonato de bario (110) y la resazurina (7).

#### *Procedimiento operatorio:*

Se parte de una disolución aproximadamente 0,1 N de sulfato de cadmio, Merck, para análisis, valorada electrogravimétricamente, en medio alcalino y cianurado, con cátodo de platino, tal y como recomienda la bibliografía (111). Hemos escogido este método de valoración por la similitud (en cuanto a precipitación de cadmio elemental) con el que proponemos. Se encuentra un factor  $f = 1,009$ .

A volúmenes diferentes de la disolución anterior, dispuestos en vasos de precipitados, se añaden unos 50 ml de disolución 2 N de hidróxido sódico y, usando agitación magnética, se efectúa la valoración con disolución glicérica de cloruro de titanio (III) 0,0950 N midiendo el potencial con electrodo de platino contra electrodo saturado de calomelanos.

Los resultados encontrados se indican en la tabla XXVII. No se dibuja la curva de variación de potencial por la imprecisión de fijar los valores de éste, antes del punto de equivalencia, dadas las fluctuaciones del mismo.

Los datos que expresan la precisión del método se exponen en la tabla XXVIII.

TABLA XXVII

ml. puestos corregidos de SO <sub>4</sub> Cd 0,1000 N	ml. gastados de Cl <sub>3</sub> Ti 0,0950 N	ml encontrados de SO <sub>4</sub> Cd 0,1000 N	error absoluto	error relativo	diferencia en %
5,05	5,40	5,13	+ 0,08	0,0162	+ 1,62
10,10	10,80	10,26	+ 0,16	0,0158	+ 1,58
15,14	16,10	15,39	+ 0,15	0,0098	+ 0,98
20,18	21,40	20,33	+ 0,15	0,0074	+ 0,74
25,23	26,90	25,41	+ 0,18	0,0071	+ 0,71
30,27	32,05	30,44	+ 0,17	0,0056	+ 0,56

TABLA XXVIII

Valores encontrados en la determinación de muestras de 10 ml de SO<sub>4</sub>Cd 0,1 N f = 1,009 en medio de hidróxido sódico con Cl<sub>3</sub>Ti 0,1 N f = 0,950 disuelto en glicerina.

Número de muestra SO <sub>4</sub> Cd	ml de SO <sub>4</sub> Cd encontrados	valor medio	Desviación
1	10,26	10,26	0,00
2	10,17		- 0,09
3	10,36		- 0,10
4	10,26		0,00
5	10,21		- 0,05
6	10,17		- 0,09
7	10,26		0,00
8	10,21		- 0,05
9	10,31		+ 0,05
10	10,40		+ 0,14

$$2\sigma = 0,15$$

No se rechaza ningún resultado ya que el valor de cada desviación es menor que  $2\sigma$ .

### 3.2.3.3. Valoración de disoluciones de Plomo (II)

Cuando se trata una disolución alcalina de hidróxido sódico, que contiene plomo (II) como plumbito, con cloruro de titanio (III) en glicerina, el plomo precipita enseguida al estado elemental; incluso pueden apreciarse glomérulos de plomo en el fondo del vaso.

Intentos previos de valoración, señalaron que ésta era posible si el punto de equivalencia se fijaba potenciométricamente, ya que el salto de potencial era bastante amplio (del orden de unos 400 mV).

No hemos encontrado antecedentes bibliográficos que hagan referencia a una determinación volumétrica de plomo por precipitación de éste al estado elemental, por lo que ésta es la primera vez que se propone un método basado en tal reducción.

Como hemos señalado, el punto final se pone de manifiesto potenciométricamente con electrodo saturado de calomelanos como referencia y de platino como indicador. La agitación tiene que ser fuerte para evitar que el plomo reducido se deposite sobre los electrodos.

Intentos de fijar dicho punto de equivalencia mediante indicadores redox, como en el caso del cadmio, no dieron resultado.

*Procedimiento operatorio:*

Se parte de una disolución aproximadamente 0,1 N de acetato de plomo, valorada gravimétricamente como sulfato de plomo (112) encontrando un factor  $f = 1,019$ .

A volúmenes distintos de la disolución anterior, dispuestos en vasos de precipitados, se adicionan unos 50 ml de hidróxido sódico 2 N y se valora potenciométricamente con cloruro de titanio (III) 0,1 N  $f = 1,050$  disuelto en glicerina.

TABLA XXIX

ml puestos corregidos de $(Ac)_2 Pb$ 0,1000 N	ml gastados de $Cl_3 Ti$ 0,1050 N	ml encontrados de $(Ac)_2 Pb$ 0,1000 N	error absoluto	error relativo	diferencia en %
5,10	4,90	5,15	+ 0,05	0,0098	+ 0,98
10,19	9,70	10,19	0,00	0,0000	+ 0,00
15,29	14,65	15,38	+ 0,09	0,0058	+ 0,58
20,38	19,45	20,42	+ 0,04	0,0019	+ 0,19
25,48	24,35	25,56	+ 0,08	0,0031	+ 0,31
30,57	29,15	30,60	+ 0,03	0,0009	+ 0,09

Los resultados encontrados se indican en la tabla XXIX. Las variaciones de potencial se expresan en la tabla XXX y se representan gráficamente en la figura 7. Los valores que señalan la precisión del método se reseñan en la tabla XXXI.

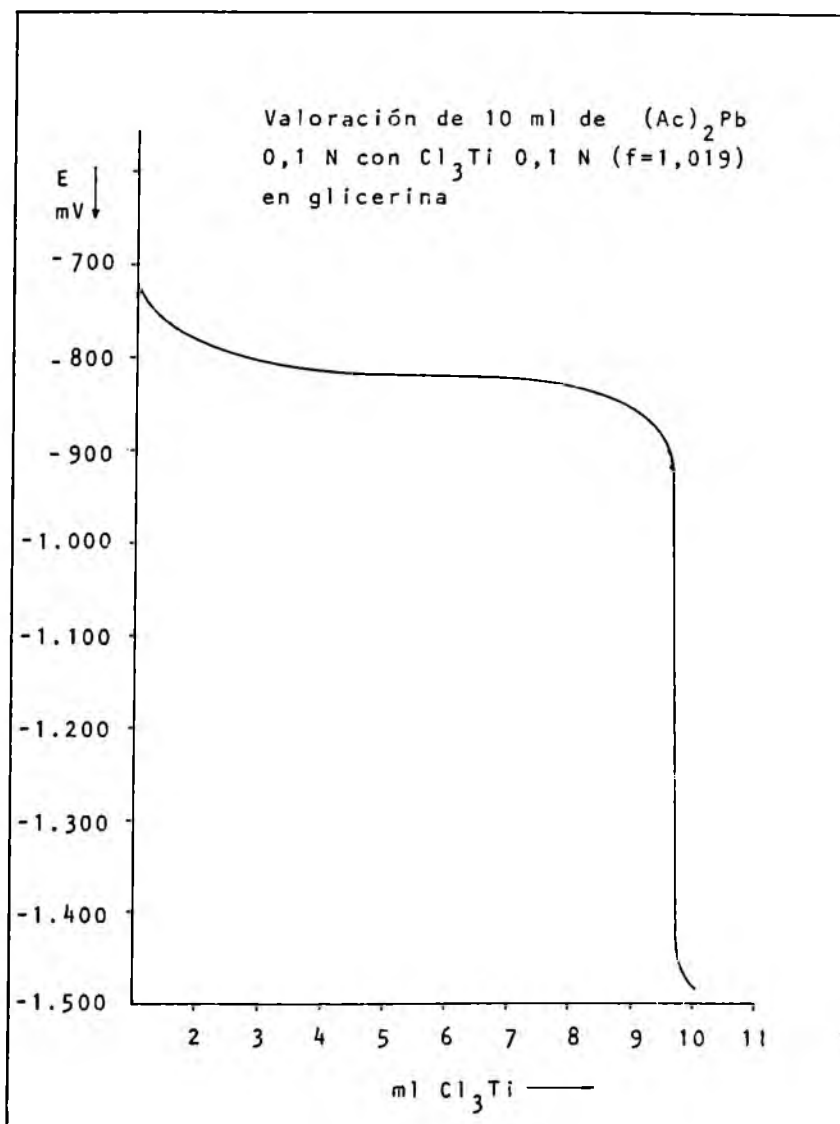
TABLA XXX

Se valoran 10 ml de acetato de plomo 0,1019 N equivalentes a 10,19 ml 0,1000 N

VARIACIONES DE POTENCIAL

ml de $\text{Cl}_3\text{Ti}$ añadidos	Potencial en mV contra E. S. C.	$\Delta E / \Delta V$
0,00	- 130	—
2,00	- 790	330
4,00	- 820	15
6,00	- 830	5
8,00	- 840	5
8,50	- 850	20
9,00	- 855	10
9,10	- 860	50
9,20	- 865	50
9,30	- 870	50
9,40	- 875	50
9,50	- 885	100
9,60	- 900	150
9,65	- 925	500
9,70	- 1.440	14.300 Máx.
9,80	- 1.460	200
9,90	- 1.470	100
10,00	- 1.480	100
10,10	- 1.485	50

ml de $(\text{Ac})_2\text{Pb}$ corregidos puestos .....	10,19
ml de $(\text{Ac})_2\text{Pb}$ encontrados .....	10,19
diferencia en % .....	0,00



gráfica 7.

TABLA XXXI

Valores encontrados en la determinación de muestras de 10 ml de  $(Ac)_2Pb$  0,1 N  
 $f = 1,019$  en medio de hidróxido sódico con  $Cl_3Ti$  0,1 N  $f = 1,050$  disuelto en glicerina.

Número de muestra de $(Ac)_2Pb$	ml de $(Ac)_2Pb$ encontrados	valor medio	Desviación
1	10,24		+ 0,03
2	10,19		- 0,02
3	10,13		- 0,08
4	10,19		- 0,02
5	10,24	10,21	+ 0,03
6	10,29		+ 0,08
7	10,24		+ 0,03
8	10,13		- 0,08
9	10,19		- 0,02
10	10,29		+ 0,08

$$2\sigma = 0,12$$

No se rechaza ningún resultado ya que el valor de cada desviación es menor que  $2\sigma$

## CAPITULO 4.

### CONCLUSIONES

*Primera:* Siguiendo una de las directrices en la investigación que se efectúa en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, que intenta la estabilización al aire de reactivos reductimétricos, empleados en valoraciones redox, fácilmente oxidables por el oxígeno atmosférico o disuelto, se pretende en esta Memoria realizar un amplio estudio acerca de la posibilidad de estabilizar el cloruro de titanio (III) en diversos disolventes y conseguir así utilizarle en distintas valoraciones con supresión de dispositivos complicados para su conservación y de la atmósfera inerte preceptiva en su empleo.

*Segunda:* Después de un estudio de los antecedentes bibliográficos, se preparan disoluciones de cloruro de titanio (III), bien anhidro, o a partir de las disoluciones que se encuentran en el comercio en los siguientes disolventes: agua, etanol, etilenglicol, butilglicol, 1-2 propilenglicol, dietilenglicol y glicerina. Se observa su color y se mide el pH y el potencial redox de las disoluciones obtenidas.

Análogamente, se preparan disoluciones de cloruro de titanio (III) en los disolventes aconsejados por la bibliografía. Se observa asimismo su color y se miden el pH y potencial redox de las mismas.

*Tercera:* El color de las disoluciones antes preparadas varía según los disolventes usados siendo: azul en ácido fosfórico; violeta en agua, etanol, 1,2 propilenglicol y glicerina; violeta-azul en dietilenglicol, butilglicol y tiocianato potásico y pardo amarillo en etilenglicol.

Respecto a su acidez, todas tienen reacción ácida, con un pH próximo a la unidad.

El valor del potencial de las disoluciones mencionadas oscila entre  $-235$  y  $-320$  mV en medio ácido. En medio básico el carácter reductor se exalta en todos los disolventes y de manera muy acentuada en la glicerina cuyo potencial alcanza el valor de  $-1.250$  mV en medio de carbonato sódico y  $-1.435$  mV en medio de hidróxido sódico, medidos contra E. S. C.

*Cuarta:* Se realiza un estudio sobre la estabilidad de las disoluciones de titanio (III) susodichas, en relación con el tiempo, el cual señala que es la glicerina la que le



confiere una estabilidad mucho mayor y que ésta es máxima cuando se emplea el cloruro de titanio (III) anhídrido para preparar la disolución. El orden de mayor a menor estabilidad es el siguiente: butilglicol, etanol, 1,2-propilenglicol, dietilenglicol, ácido fosfórico, tiocianato potásico, etilenglicol y glicerina.

*Quinta:* Visto, de una parte, que la glicerina es el disolvente más adecuado para la estabilización de las disoluciones de titanio (III) y, de otra, que el carácter reductor es más acusado en presencia de ella, se procede a realizar un estudio cualitativo del comportamiento de las disoluciones glicéricas de titanio (III) frente a cuarenta y cuatro iones, en mezclas binarias, en medios ácido y básicos de carbonato y de hidróxido sódico, con objeto de comprobar no sólo el poder reductor del titanio (III) sino también observar otros posibles fenómenos que puedan ocurrir, tales como la formación de complejos, adsorción, precipitación, etc.

Los resultados observados se resumen en las conclusiones que siguen:

*Sexta:* En presencia de fluoruro o de tiocianato, y en medio ácido, se originan colores verde y azul violeta, respectivamente, posiblemente por la formación de complejos, colores que desaparecen en medio alcalino.

El anión ortofosfato precipita como  $(\text{PO}_3)_3\text{Ti}$ , de color violeta, en medio no muy ácido, mientras que esta precipitación sólo es completa en medio de carbonato sódico cuando se opera en caliente, no apareciendo precipitado alguno cuando se emplea hidróxido sódico como alcalinizante.

*Séptima:* En medio de carbonato sódico el titanio (III) queda adsorbido en el precipitado de carbonatos, sales básicas o hidróxidos originados por cada uno de los iones siguientes:

A) *Totalmente:* Sb (III) en frío y en caliente; Ni (II), Cd (II), Zn (II) y Mg (II), sólo en caliente.

B) *Parcialmente:* Pb (II), Ca (II), Sr (II), Ba (II), Cr (III), y Co (II) en frío y en caliente; Ni (II), Cd (II), Zn (II) y Mg (II) sólo en frío.

En medio de hidróxido sódico el titanio (III) sólo queda adsorbido parcialmente en el precipitado formado por el Mg (II).

*Octava:* En el medio ácido originado por la disolución de titanio (III) en glicerina, éste reduce a los iones siguientes;

A) *Totalmente:* Cr (VI) a Cr (III), Mo (VI) a Mo (V) sólo en caliente, W (VI) a W (V), U (VI) a U (IV), V (V) a V (III), As (V) a As (III) en caliente, Se (IV) a Se elemental, Te (IV) a Te elemental, Au (III) a Au elemental, Pt (IV) a Pt elemental, Ag (I) a Ag elemental, Ce (IV) a Ce (III), Fe (III) a Fe (II), Cu (II) a Cu (I), Pd (II) a Pd elemental, Hg (II) a Hg elemental en caliente,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  a  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  a  $\text{N}_2$ ,  $\text{IO}_3^-$  a  $\text{I}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  a  $\text{Br}_2$ ,  $\text{ClO}_3^-$  a  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{N}_2$ ,  $\text{IO}_4^-$  a  $\text{I}^-$  y  $\text{ClO}_4^-$  a  $\text{Cl}^-$ .

B) *Parcialmente:* Mo (VI) a Mo (V) en frío y Bi (III) a Bi elemental en caliente.

En medio de carbonato sódico además de las reducciones totales señaladas para el medio ácido, ocurren las siguientes:

A) *Totalmente*: Mo (VI) a Mo (V) en frío, Sn (II) a Sn elemental, Bi (III) a Bi elemental, Hg (II) a Hg elemental en frío, excepto el U (VI) a As (V). En el caso del  $\text{BrO}_3^-$  y  $\text{ClO}_3^-$  la reducción llega a  $\text{Br}^-$  y  $\text{Cl}^-$ , respectivamente.

B) *Parcialmente*: U (VI) a U (IV), As (V) a As elemental en caliente y As (III) a As elemental.

En medio de hidróxido sódico tiene lugar, además de las reducciones totales citadas para el medio de carbonato sódico, las siguientes:

A) *Totalmente*: Sb (III) a Sb elemental, Pb (II) a Pb elemental, Co (II) a Co elemental, Ni (II) a Ni elemental y Cd (II) a Cd elemental.

B) *Parcialmente*: Cu (II) a Cu (I) y Zn (II) a Zn elemental.

*Novena*: Como una de las finalidades primordiales de esta Memoria es comprobar que con las disoluciones en glicerina de titanio (III) que estudiamos, se evita el uso de dispositivos complicados necesarios para la conservación de las disoluciones de titanio (III), así como el empleo de atmósfera inerte en el transcurso de las valoraciones, primeramente se procedió a la valoración de sales puras de cloruro de hierro (III), previamente valoradas con dicromato potásico y disoluciones estándar de cloruro de titanio (III) utilizando los métodos convencionales que describen los textos de análisis aplicados, y el que proponemos sin atmósfera inerte ni dispositivos especiales, encontrando perfecta concordancia entre los datos proporcionados por los métodos normalizados y los hallados empleando nuestras disoluciones.

Aplicando el procedimiento a la determinación del hierro en un mineral oxidico del mismo en muestra patrón provista de certificado de análisis, los resultados hallados son igualmente concordantes, de donde se concluye la garantía en la utilización de las disoluciones en glicerina propuestas.

*Décima*: Una vez comprobada la utilidad de las disoluciones de titanio (III) en glicerina como reactivos redox en medio ácido por comparación con otros métodos estandarizados, se intenta aplicarlas en el mismo medio ácido a otras valoraciones hasta ahora sin precedentes bibliográficos y que por su carácter oxidante débil no afectan al disolvente, como ocurre con el hierro (III) antes valorado.

Como ejemplo representativo se elige la determinación del uranio (VI), ya que, no sólo no existen antecedentes de valoraciones directas del mismo con titanio (III), sino que, en general, los métodos volumétricos consignados para tal valoración no suelen ser tan sencillos como el de la determinación simple y directa que se propone. De otra parte, el uranio (VI) no oxida la glicerina a la temperatura ambiente y en medios no muy ácidos.

Tras diversas tentativas, se logró un procedimiento de valoración cuantitativa de uranio (VI) en presencia de fluoruro amónico, que actúa como exaltador del potencial U (VI)/U (IV) como consecuencia de la precipitación de fluoruro de uranio (IV). El método propuesto constituye el único de valoración directa de disoluciones de uranio (VI).

Para detectar el punto de equivalencia se usa, indistintamente, el potenciómetro o la tartrazina como indicador visual redox. En ambos casos, los resultados hallados son concordantes y satisfactorios.

*Undécima:* Como ejemplos representativos de valoraciones redox en medio básico de carbonato sódico, se eligen las determinaciones de compuestos de mercurio (II).

Efectuados los intentos de valoración se ha logrado poner a punto un método para la determinación de los complejos siguientes:  $(\text{SCN})_4\text{Hg}^{2-}$ ,  $\text{I}_4\text{Hg}^{2-}$  y  $(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{Hg}^{2-}$ , así como también la valoración de disoluciones de cloruro de mercurio (II), preparadas como las de los complejos a partir del óxido de mercurio (II), obteniéndose en todos los casos excelentes resultados. Con ello se logra, de una parte, valorar las disoluciones de cloruro de titanio (III) en glicerina con una sustancia tipo primario, como es el óxido de mercurio (II), y de otra, obtener un método sencillo y preciso, para la determinación de soluciones de cloruro de mercurio (II) o de los complejos antes citados.

El punto de equivalencia de las mismas se puede determinar potenciométricamente o usando la resazurina como indicador visual redox.

Los resultados encontrados, en ambos casos, son idénticos.

*Duodécima:* Vista la utilidad de las disoluciones de titanio (III) que estudiamos en los medios anteriores nos proponemos aplicarlas también en medio de hidróxido sódico.

Para ello, se comprueba si en este medio son factibles las valoraciones de los complejos de mercurio (II) antes estudiados, encontrando resultados similares a los señalados en la conclusión anterior, bien usando el método potenciométrico para determinar el punto de equivalencia o bien utilizando la resazurina como indicador visual, hecho que prueba la posibilidad de valorar dichos complejos en medios de alcalinidad muy distinta.

Se estudian, asimismo, como valoraciones representativas, en este medio, las de cadmio (II) y plomo (II), ya que no existen antecedentes de valoración de estos iones por reducción al estado elemental. Los resultados se indican en las dos conclusiones siguientes:

*Decimotercera:* Los ensayos preliminares acerca de la posible valoración de disoluciones de cadmio (II) con las disoluciones que estudiamos dieron resultados alentadores que llevaron a la puesta a punto de un método que permite la determinación del mismo.

Desafortunadamente, en este caso, no hemos logrado encontrar un indicador visual adecuado, hecho explicable si se tiene en cuenta la escasez de indicadores utilizables en medios muy básicos y los precipitados oscuros obtenidos, por lo cual el transcurso de la valoración se sigue sólo potenciométricamente obteniéndose resultados satisfactorios en disoluciones de cadmio (II) contrastadas por valoración diferente.

*Decimocuarta:* Análogamente al caso anterior, las tentativas realizadas para llevar a cabo la determinación del plomo (II), en medio alcalino de hidróxido sódico con cloruro de titanio (III) disuelto en glicerina, dieron como resultados un método

directo de valoración potenciométrica basado en la reducción del mismo al estado elemental a partir de disoluciones de plumbito alcalino.

Como anteriormente para el cadmio (II), no se han encontrado indicadores tipo redox para fijar el punto de equivalencia, por lo que se ha determinado éste potenciométricamente.

Los resultados obtenidos comparados con los hallados por otros métodos de valoración son concordantes.

## CAPITULO 5.

### BIBLIOGRAFIA

- (1) ARRIBAS, RINCÓN, MORO y ALVAREZ.—*Anal. Chim. Acta* 33, 205 (1965).
- (2) ARRIBAS, RINCÓN, MORO y ALVAREZ.—*Anal. Real Soc. Esp. Fís. Quím. Tomo LXII (B)*, N.º 1, 1 (1966).
- (3) ARRIBAS, MORO, ALVAREZ y GARCÍA.—*Inform. de Quím. Anal.* 21, N.º 3, 85 (1967).
- (4) RINCÓN.—Tesis Doctoral, *Rev. de la Fac. de Ciencias de la Univ. de Oviedo* 5, N.º 2, 25 (1964).
- (5) GARCÍA.—Tesis Doctoral, *Rev. de la Fac. de Ciencias de la Univ. de Oviedo* 7, N.º 2, 3 (1966).
- (6) BERMEJO y BOUZĀ.—*Microchem. J.* 16, N.º 1, 94 (1971).
- (7) RUZICKA.—*Chem. Zvesti* 24, 303 (1970).
- (8) ARRIBAS, MORO y ALVAREZ.—*Inform. Quím. Anal.* (en prensa).
- (9) PASCAL.—«*Nouveau Traité de Chimie Minérale*» 9, Masson et Cie; París (1963), pág. 46.
- (10) MOSSER y SEELING.—*Z. Anal. Chem.* 52, 73 (1913); Duval.—*Traité de Micro-Analyse Minérale*. Tomo II. Edit. Presses Scientifiques Internationales, París (1955), pág. 9.
- (11) EMI y DOI.—*Japan* 21, N.º 6, 16 (1940); *J. Soc. Chem. Ind. Japan* 43, 231 (1940); *C. A.* 35, 705<sup>4</sup> (1941).
- (12) KOLTHOFF y ELVING.—«*Treatise on Analytical Chemistry*» Edit. Interscience Publishers, New York, 5 (1961), pág. 13.
- (13) MACKENCIE y TOMPKINS.—*Trans. Paraday Soc.* 38 465 (1942); *C. A.* 37, 1.320<sup>8</sup> (1943).
- (14) ROSEMAN y BARAC.—*Comp. Rend. Soc. Biol.* 140, 583 (1946); *C. A.* 41, 2.098 f (1947).
- (15) BISCHOFF.—*Z. Anal. Chem.* 130, 195 (1950); *C. A.* 44, 4.823 a (1950).
- (16) BISCHOFF.—*MONATSH* 81, 333 (1950); *C. A.* 44, 8.276 c (1950).
- (17) PESHKOVA y GALLAL.—*Vestnik Moskov Univ.* 9, N.º 10, Ser. Fiz-Mat. I Estestven Nauk N.º 7, 73 (1954); *C. A.* 49, 10.121 b (1955).
- (18) VESELAGO.—*Zhur. Anal. Khim.* 13, 562 (1958); *C. A.* 53, 5.972 i (1959).
- (19) PETUKHOVA.—*Kompleks ispol'z Met. Syr'ya Urala* N.º 1.143 (1967); *C. A.* 71, 27.249 r (1969).
- (20) DENTON y WHITEHEAD.—*Analyst. London* 91, 224 (1966); *Anal. Abs.* 14, 4.644 (1967).
- (21) BERMEJO.—«*Tratado de Química Analítica Cuantitativa*» Imp. del Seminario Conciliar. Santiago de Compostela (1963). Segunda ed., pág. 761.
- (22) FLASCHKA.—*Anal. Chim. Acta* 4, 242 (1950).
- (23) KARSTEN, KIES y BERGSHOEFF.—*Chem. Weekblad* 48, 734 (1952); *C. A.* 47, 993 g (1952).
- (24) HANLIM.—*The Analyst* 80, 843 (1955).
- (25) CHRISTIAN y WESTCATE.—*Natl. Paint. Varnish Lacquer Assoc. Sci. Sect. Circ.* N.º 760, 7 (1953); *C. A.* 47, 8.583 (1953).
- (26) PYATNITSKII y KLIBUS.—*Ukr. Khim. Zhur.* 29, 245 (1963); *Anal. Abs.* 11, 484 (1964).
- (27) PASCAL.—Opus cit. en (9).
- (28) GMELINS HANBUCH der Anorganischem Chemie, Verlag Chemie, GMBH, Weinheim (1951), 41. Octava ed.
- (29) BERMEJO.—Opus cit. en (21), pág. 764.

- (30) PICCARD y THOMAS.—*Helv. Chim. Acta* 6, 1.039 (1923); Duval.—Opus cit. en (10), pág. 9.
- (31) BRAY, SIMPSON y MCKENZIE.—*J. Am. Chem. Soc.* 41, 1.364 (1919); Duval.—Opus cit. en (10) pág. 9.
- (32) DUVAL.—Opus cit. en (10), pág. 9.
- (33) EBELMEN.—*Ann. Chim. Phys.* 20, 385 (1847); Pascal.—Opus cit. en (9), pág. 177.
- (34) PFORDTEN.—*Liebigs Ann.* 237, 201 (1887); Pascal.—Opus cit. en (9), pág. 177.
- (35) GLATZEL.—*Ber.* 9, 1.829 (1876); Pascal.—Opus cit. en (9), pág. 177.
- (36) ROSEMAN y BARAČ.—*Comt. Rend. Soc. Biol.* 140, 657 (1946); *C. A.* 41, 4.059 i (1947).
- (37) RUZICKA.—*Chem. Listy* 49, 1.729 (1955); *C. A.* 50, 722 h (1956).
- (38) HARROP y HERINGTON.—*Analyst* 81, 499 (1956).
- (39) ARRIBAS y MORÓ.—*Inform. Quím. Aanl.* 18, 1 (1964).
- (40) ARRIBAS.—«Marcha Analítica de Cationes sin precipitación de sulfuros con inclusión de cationes poco frecuentes». Tercera revisión. Imp. y Edit. Gráficas Summa. Oviedo (1970).
- (41) ARRIBAS.—«Investigación de aniones mediante ensayos directos». *Inform. Quím. Anal.* 11, N.º 4, 103 (1957) y 11, N.º 5, 145 (1957).
- (42) SMITH y GETZ.—*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 6, 252 (1934); *C. A.* 28, 5.362<sup>6</sup> (1933).
- (43) ISHIMARU.—*J. Chem. Soc. Japan* 59, 667 (1938); *C. A.* 32, 2.866<sup>5</sup> y 6.171 (1938).
- (44) CLAASSEN y VISSER.—*Rec. Trav. Chim.* 60, 213 (1941); *C. A.* 35, 4.307<sup>8</sup> (1941).
- (45) WALLACE, MCNABB y SKOLNIK.—*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 14, 711 (1942); *C. A.* 36, 6.436<sup>2</sup> (1942).
- (46) STEINHAÜSER.—*Aluminium* 26, 63 (1944); *C. A.* 40, 4.314<sup>6</sup> (1946).
- (47) EMI.—*J. Chem. Soc. Japan* 65, 323 (1944); *C. A.* 41, 3.391 (1947).
- (48) BARKOV.—*Zavodskaya Lab.* 13, 1.133 (1947); *C. A.* 43, 4.178 b (1949).
- (49) SUIPPY.—*Anal. Chem.* 21, 698 (1949); *C. A.* 43, 6.107 (1949).
- (50) BRETT.—*J. Assoc. Offic. Agr. Chemist* 31, N.º 3, 573 (1948); *C. A.* 43, 7.368 e (1949).
- (51) SYROKOMSKII y SILAEVA.—*Zavodskaya Lab.* 15, 1.015 (1949); *C. A.* 44, 1.357 b (1950).
- (52) RÍUS y DÍAZ-FLÓREZ.—*Anal. Real Soc. Esp. Fis. Quím.* 46 B, 289 (1950).
- (53) IKEGAMI.—*J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect.* 52, 173 (1949); *C. A.* 45, 4.171 h (1951).
- (54) TOMICEK y HEYROVSKY.—*Chem. Listy* 44, 245 (1956); *C. A.* 45, 2.815 a (1951).
- (55) WEHBER y HAHN.—*Anal. Chem.* 136, 321 (1952).
- (56) LAMOND.—*Anal. Chim. Acta* 8, 217 (1953).
- (57) RAHM.—*Anal. Chem.* 24, 1.832 (1952).
- (58) PIERSON y GANTZ.—*Anal. Chem.* 26, 1.809 (1954).
- (59) SUZUKI, HARIMAYA y MORIO.—*J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect.* 75, 838 (1954); *C. A.* 49, 2.938 d (1955).
- (60) AVILOV.—*Trudy Komissii Anal. Khim. Acad. Nauk. SSSR Otdel. Khim. Acad. Nauk. SSSR* 518, 13 (1954); *C. A.* 49, 12.178 f (1955).
- (61) SUZUKI, HARIMAYA y MORIO.—*J. Chem. Soc. Japan* 75, 1.287 (1.54); *C. A.* 49, 13.015 (1955).
- (62) LINGANE y YWANATA.—*Anal. Chim. Acta* 13, 465 (1955).
- (63) ISHIBASHI.—*Repts. Himedi. Tech. Coll.* N.º 6, 70 (1956); *C. A.* 50, 16.561 g (1956).
- (64) KOBAYASHI y OASAWARA.—*Tokyo Kogyo Shikensei Hokoku* 52, 21 (1957); *C. A.* 51, 9.407 n (1957).
- (65) YOSHIMURA.—*Nippon Kagaku Zasshi* 76, 883 (1955); *C. A.* 51, 9.415 d (1957).
- (66) WAHLBERG, SKINNER y RADER.—*Anal. Chem.* 29, 954 (1957).
- (67) KIBOKU.—*Bunseki Kagaku* 5, 503 (1956); *C. A.* 51, 17.576 i (1957).
- (68) KENNEDY y LINGANE.—*Anal. Chim. Acta* 18, 240 (1958).
- (69) RUZICKA.—*Coll. Czch. Chem. Commun.* 25, 1.691 (1960); *C. A.* 54, 16.273 e (1960).
- (70) RAO y LADDHA.—*Z. Anal. Chem.* 174, 324 (1960); *C. A.* 55, 1.295 a (1961).
- (71) BERKA, DVORAK, NEMEC y ZYKĀ.—*Anal. Chim. Acta* 23, 380 (1960).
- (72) MURTY y RAO.—*Talanta* 8, 431 (1961).
- (73) Idem.—*Ibid.* 8, 547 (1961).

- (74) HINTON y TOMLIMSON.—*Anal. Chem.* 33, 1.502 (1961).
- (75) RAO y RAO.—*Anal. Chim. Acta* 29, 82 (1963).
- (76) WICKHAM y WHIPPLE.—*Talanta* 10, 314 (1963).
- (77) SZARVAS y SANTOS.—*Talanta* 10, 477 (1963).
- (78) MATRKA y SYROVA.—*Coll. Czch. Chem. Commun.* 28, 3.446 (1963); *C. A.* 60, 11.352 g (1964).
- (79) RAY.—*Ind. J. Appl. Chem.* 26, 11 (1963); *Anal. Abs.* 11, 1.669 (1964).
- (80) HENZE y GEYER.—*Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. Leuna-Merseburg* 6, 170 (1964); *C. A.* 62, 6.147 g (1965).
- (81) HAHN y MOOSMUELLER.—*Z. Anal. Chem.* 221, 261 (1966); *C. A.* 66, 16.236 e (1967).  
(82) LINDEN y BOEF.—*Anal. Chim. Acta* 38, 522 (1967).
- (83) AWAD y HASSAN.—*Talanta* 16, 1.383 (1969).
- (84) HLADKY, ZDENEK y RUZA.—*Chem. Zvesti* 23, 336 (1969); *C. A.* 72, 28.154 t (1970).
- (85) FRANCO.—*Chim. Ind.* 52, 689 (1970); *C. A.* 73, 105.176 x (1970).
- (86) KOTOUCEK.—*Microchim. Acta* 1.154 (1968); *Anal. Abs.* 18, 1451 (1970).
- (87) SLAMA.—*Hutn. Listy* 25, (1970); *Anal. Abs.* 20, 1.611 (1971).
- (88) SAZ.—«Análisis Químico Mineral» Edit. Tip. Cat. Casals. Barcelona (1944). Segunda ed. pág. 342.
- (89) BERMEJO.—Opus cit en (21) pág. 694.
- (90) FISCHER y PETERS.—«Análisis Químico Cuantitativo» Edit. Interamericana. Traducido al español por la Dra. Tortal (1968). Tercera Ed. pág. 460.
- (91) BAUD.—«*Traité de Chimie Organique*» 6 Masson et Cie París (1940) pág. 414.
- (92) BURRIEL, LUCENA y ARRIBAS.—«*Química Analítica Cualitativa*» Edit. Paraninfo. Séptima ed. Madrid (1970), pág. 295.
- (93) COLUNCA.—«*Tesina de Licenciatura*» Oviedo (1963) Trabajo pendiente de publicación.
- (94) CHARLOT.—«*Les methodes de la Chimie Analytique*» Edit. Masson et Cie. Paris (1961), pág. 791.
- (95) BERMEJO.—Opus cit. en (21), pág. 488.
- (96) CHARLOT.—Opus cit. en (94), pág. 323.
- (97) BELCHER.—*Anal. Chim. Acta* 4, 468 (1950).
- (98) BERRY y DURRANT.—*Analyst* 55, 613 (1930).
- (99) BERRY.—*Ibid* 73, 506 (1948).
- (100) LUCENA y SÁNCHEZ.—*Talanta* 1, 305 (1958).
- (101) ARRIBAS y MORO.—*Anal. Real Soc. Esp. Fís. Quím.* Tomo XV (B) N.º 6. 489 (1964).
- (102) RUZICKA, ADAMEK y ANDREE.—*Monats. sh Chem.* 97, 1.158 (1966).
- (103) RUZICKA.—*Z. Anal. Chem.* 228, 423 (1967).
- (104) BERMEJO y PRIETO.—«*Aplicaciones Analíticas del AEDT y similares*». Imp. del Seminario Conciliar. Santiago de Compostela. (1960) pág. 86.
- (105) DEL FRESNO y ALVAREZ.—*Rev. Universitaria de Oviedo* Año VI 29 y 30, 37 (1945).
- (106) BURRIEL, LUCENA y ARRIBAS.—*Anal. Real Soc. Esp. Fís. Quím.* 50 (B), 289 y 303 (1954) y *Anal. Chim. Acta* 10, 30 (1954) y 11, 214 (1954).
- (107) COULTER y BUHS.—*Anal. Chim. Acta* 51, 431 (1970).
- (108) KOLTHOFF y ELVING.—Opus cit. en (12), 3 p. II, pág. 171.
- (109) BERMEJO.—Opus cit. en (21), pág. 493.
- (110) WILLARD y YOUNG.—*Ind. Eng. Anal. Chem. Ed.* 5, 154, (1953).
- (111) KOLTHOFF y ELVING.—Opus cit en (12), 3, p. II, pág. 216.
- (112) Idem.—*Ibid.* 6, p II, pág. 110.

El presente trabajo constituye la Tesis Doctoral de la autora, realizada bajo la dirección del Prof. Dr. D. Siro Arribas Jimeno, Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, y fue presentada el día 5 de julio de 1972 ante el Tribunal constituido por:

**PRESIDENTE:**

Prof. Dr. D. José Virgili Vinadé.

**VOCALES:**

Prof. Dr. D. Lucas Rodríguez Pire.

Prof. Dr. D. Siro Arribas Jimeno.

Prof. Dr. D. Enrique Casassas Simó.

**SECRETARIO:**

Prof. Dr. D. Santiago Vicente Pérez.

Habiendo obtenido la calificación de «Sobresaliente cum laude».



# MIGRACION DE LAS GRASAS EN EL CUERO CURTIDO AL CROMO

Por

JOSE COLOMER DURAN

Laboratorios del Departamento de Química física  
de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo

## 1. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

La importancia del tema de la migración de las grasas en las pieles curtidas, se debe no sólo a su propio interés científico, también a su directa relación con las eflorescencias grasas que pueden presentar las pieles. Así se explica que haya interesado a muchos investigadores dando lugar a una copiosa bibliografía que resumiremos a continuación.

Conviene advertir, sin embargo, que la aparición de manchas en la piel acabada no responde a unas características idénticas ni en sus propiedades ni en las circunstancias que condicionan su formación. Pueden ser blancas o amarillentas, solubles en agua o en disolventes orgánicos, desaparecer con la temperatura (verano) o ser persistentes. En términos generales, las publicaciones francesas designan dichas manchas con el nombre de «repousse» y las inglesas con el de «spue» o de «spew». No hay acuerdo en la denominación española, y en la industria es frecuente el uso de la palabra francesa. Nosotros empleamos la denominación de eflorescencia grasa por razones que justificaremos en este mismo trabajo.

Entre los primeros trabajos que podemos citar relativos a la influencia sobre la aparición de dichas manchas de las grasas naturales o incorporadas a la piel, se encuentran los de EITNER (1) que atribuye su aparición a la colesteroína, como componente importante de la grasa natural. KOHNSTEIN (2) en cambio, supone se trata de los ácidos grasos separados de las grasas neutras debido a las bacterias, opinión compartida por FAHRIÓN (3) aunque posteriormente (4) admite que igualmente pueden ser debidos a glicéridos no disociados.

SMITH (5) en un breve trabajo fue el primero en emprender un estudio sistemático de las eflorescencias que aparecen en la piel, clasificándolas y estudiando las

posibles soluciones para evitarlas. De su trabajo se deduce que son fácilmente evitables todas aquellas que no pueden ser atribuidas a las grasas, por ejemplo, sales minerales, mohos, azufre, jabones insolubles, etc. En el estado actual de la cuestión, sigue siendo cierto que las eflorescencias grasas son las únicas que siguen constituyendo una preocupación en la práctica industrial.

GRASSER (6) atribuye las manchas, tanto a la grasa natural de la piel (especialmente a la colesteroína), como a la incorporada en el proceso de curtición, admitiendo un posible fraccionamiento de la misma, seguido de una acumulación desigual de productos de alto punto de fusión. Las dificultades de una comprobación analítica no le permiten llegar a conclusiones definitivas. Tampoco ANÓN (7) puede demostrar su afirmación de que sean concretamente los ácidos grasos los causantes de las manchas, aunque sí comprueba que la adición de pequeñas cantidades de ácidos minerales parece evitar su aparición.

INNES (8) en un primer trabajo atribuye las eflorescencias a los ácidos grasos libres presentes en los lípidos naturales de la piel, convertidos en jabones en el proceso de calero y liberados posteriormente por la acidez del licor de cromo, sin llegar a dar una comprobación analítica de sus afirmaciones. FOSTER (9) en cambio supone que la grasa de la piel queda eliminada en la mayor parte en la operación de calero y que las eflorescencias grasas serían debidas en todo caso a los lípidos adicionados en posteriores operaciones.

Se hizo notar la existencia de un tipo de bacteria en las eflorescencias (10) sugiriendo la posibilidad de que fuera su causante. BELAVSKY (11) asocia la aparición de eflorescencias a la presencia de sulfato de magnesio en la sal de KARI utilizada para la conservación de las pieles en la India.

JOHNSON (12) indica como causante de eflorescencias los depósitos de grasas en la superficie de la piel debidas a la floculación de las emulsiones engrasantes.

INNES (13) encontró como causa de eflorescencias en la piel de guantería, la aparición de ácidos grasos, debido a desdoblamiento de las grasas por los mohos que aparecen durante el tiempo de almacén en atmósfera húmeda. Contrariamente MOORE (14) repite la idea que las eflorescencias están constituidas por material lipídico de carácter saponificable, que se encuentra en la piel cuando la recibe el curtidor. Añade algunas relaciones entre las eflorescencias y los tratamientos realizados en la piel en el proceso de curtición. Se apuntan también algunos ensayos realizados sin éxito notable para prevenir la aparición.

KOPPENHOEFER (15) obtuvo mediante frotamiento de la superficie de unas pieles unas muestras de eflorescencias. El primer análisis de estas muestras indicó que estaban constituidas por un 45 % de triglicéridos y un 55 % de ácidos grasos libres. Estos ácidos grasos están constituidos por un 79 % de ácidos grasos de alto punto de fusión y un 23 % de ácidos grasos líquidos. Se analizaron dos muestras de grasa extraídas de dos pieles una de las cuales presentaba eflorescencias y otra no, encontrando que la grasa procedente de la piel con eflorescencias contenía un mayor porcentaje de ácidos grasos y tenía un menor índice de iodo. Posteriormente da unos

posibles métodos para prever las eflorescencias que no han pasado de escala de laboratorio y no se consideran soluciones definitivas.

INNES (16) hace notar que las pieles que presentan eflorescencias grasas contienen un 4 % de ácidos grasos libres y grasas de alto punto de fusión (superior a 25° C), pero no es posible prevenir las eflorescencias utilizando grasas de bajo punto de fusión. HAGEN (17) indica que las grasas y aceites que contienen derivados de estearina o palmitina aunque sea en poca cantidad pueden producir eflorescencias. En tales grasas, cantidades crecientes de ácidos grasos libres favorecen las eflorescencias. Existen algunas sustancias como la glicerina que al favorecer el desarrollo de microorganismos, favorecen también la aparición de eflorescencias.

ELLIS y PANKHURST (18) analizaron dos muestras de eflorescencias obtenidas, una de ellas raspando cuidadosamente la superficie de una piel y otra frotando la superficie del cuero con algodón empapado en éter de petróleo. Se determinó la longitud media de la cadena hidrocarbonada usando una balanza para determinar la tensión superficial. Si bien el peso molecular de la sustancia que formaba la película era desconocido, las medidas obtenidas eran comparables con las del ácido esteárico y del palmítico así como sus triglicéridos correspondientes, ya que poseen idénticas curvas de área-fuerza. Resultó una cadena algo mayor de 18 átomos de carbono. Posteriormente se determinó el ácido graso libre de cada muestra, dando un 21 % en una de ellas y un 98 % en otra.

PANKHURST, MITTON, INNES y JOHNSON (19) intentaron relacionar la aparición de eflorescencias con diferentes tipos de aceites naturales, sin llegar a ninguna conclusión respecto a los aceites a utilizar.

MITTON, HALL y PANKHURST (20) relacionaron la aparición de eflorescencias, con las operaciones seguidas en la curtición de las pieles. El trabajo concluye diciendo que los factores examinados no son de importancia primaria. Sin embargo, la experiencia indica que las eflorescencias son favorecidas por un secado corto y un batanado largo. Una humedad alta favorece la aparición de manchas, aunque una humedad tan baja como 33 % no las inhibe necesariamente.

MITTON y PANKHURST (21) publicaron un nuevo trabajo en el que descartan expresamente que las eflorescencias puedan ser producidas por hongos. Introducen una teoría sobre una migración de las grasas, para explicar eflorescencias aparecidas en el lado flor en algunas pieles que se habían engrasado solamente por el lado carne. Las grasas migrarían de una manera desigual y se fraccionarían en sus componentes. En unas pruebas realizadas encontraron que los triglicéridos migran más rápidamente que los ácidos grasos. Indican además que la oleína sulfonada favorece la migración, así como la posible existencia, sin comprobación analítica, de dos tipos de eflorescencias, una debida a ácidos grasos libres y otra debida a triglicéridos.

MITTON y PANKHURST (22 y 23) en dos nuevos trabajos indican que la grasa no es la única causante de las eflorescencias y destacan la importancia de los diferentes mecanismos de la curtición. Se centró la experimentación en comprobar la teoría de la migración y fraccionamiento de las grasas en la piel, expuesta anteriormente

por los mismos autores. Llegan a la conclusión de que los ácidos grasos migran menos y son más retenidos por la piel que los triglicéridos, que las eflorescencias pueden ser debidas a alcoholes grasos, que una curtiembre prolongada parece favorecer las eflorescencias y que un tiempo prolongado de caballete, antes de la neutralización, tiene una fuerte influencia positiva en la formación de eflorescencias.

Se estudia asimismo la influencia de varios factores, como tiempo de encalado, pikelado, neutralización, cantidad de grasa, temperatura de almacenamiento, colorantes, mordiente y detergentes.

TANCOUS, RODDY y FLAHERTY (24) publicaron en 1959 un pequeño libro «Skin Hide and Leather Defects» en el que tratando de varios defectos en la fabricación de pieles, hablan en algunos capítulos de los diferentes tipos de eflorescencias. Las de finen como la exudación de algún material que estaba suelto en la piel y finalmente hace su aparición en la superficie, por acción mecánica, física o química. Estudian sus diferentes tipos: pulverulento o graso, el debido a azufre, sales minerales, etc. Señalan solamente que la eflorescencia grasa es debida a las grasas naturales o a las añadidas durante la curtiembre y entre ellas particularmente las que cristalizan o las que se descomponen dando ácidos grasos sólidos a temperatura ambiente.

Para evitar dicho fenómeno aconsejan desengrasar las pieles con algún disolvente, para eliminar la grasa natural y un control de los licores de engrase, pero no profundizan en las posibles causas ni tampoco se indican los aspectos que deban controlarse en particular.

HERVELD (25) en un trabajo sobre engrase de las pieles y después de un detallado estudio sobre los engrases más convenientes a efectos de penetración y plasticidad, señala que, caso de producirse hidrólisis de dichos engrases, resultan ácidos grasos libres, que dan a la piel una apariencia seca y presentan una marcada tendencia a dar manchas.

PORE (26) estudia esta cuestión a la luz de los principios de la absorción cromatográfica y de la difusión y distribución de los engrases. Llega a la conclusión de que en algunos casos la piel puede comportarse como un soporte de cromatografía en capa fina, fraccionando los componentes de la grasa. Este comportamiento de la piel, es posiblemente una de las principales causas de las eflorescencias.

PORE y CELADES (27) en otro trabajo, llegaron a la conclusión que el ácido palmítico está presente, generalmente en alta proporción en las eflorescencias.

También PORE y CELADES (28) dan una serie de análisis de los ácidos grasos obtenidos por hidrólisis de grasas de eflorescencias, encontrando que el ácido palmítico es el constituyente mayoritario junto con el esteárico y el mirístico e insisten en la posibilidad de fraccionamiento de las grasas en la piel. Para comprobar este supuesto realizaron unas cromatografías en capa fina de diferentes grasas, tomando como soporte polvo de piel y diferentes eluyentes, demostrando claramente que unos componentes migran con más facilidad que otros.

DURANDE, AYME y BOURGEAT (29) estudiaron la distribución estratigráfica de grasas en cuero vaqueta box-calf, cordero y guantería, mediante el análisis cromatográfico.

tográfico de los ésteres metílicos de ácidos grasos saturados e insaturados en eflorescencias y dan como posible causa el desequilibrio de ácidos existente en las grasas naturales.

A pesar de todo el trabajo realizado hasta el presente el problema de las eflorescencias grasas en la piel dista todavía de tener una explicación clara a causa de las múltiples variables que concurren en el mismo. En esta memoria se intenta una contribución a su esclarecimiento mediante un estudio sistemático de aquellos factores que en la bibliografía se van perfilando como los de mayor interés en su aparición y, en particular, de la distribución y migración de la grasa en la piel curtida.

## 2.1. *Substancias utilizadas*

### a) *Engrase*

Para la preparación de los engrases de las pieles se ha tomado como base el aceite de cachalote, debido a que este tipo de grasa es una de las más utilizadas en la industria del cuero. Después de una búsqueda, entre los productos del mercado, de un aceite de cachalote sulfonado exento de ácidos grasos libres se llegó a la conclusión de que la forma mejor de obtener una base reproducible del engrase, era su preparación en el laboratorio. Para ello se partió de un aceite de cachalote fuertemente sulfonado (7,5 % de SO<sub>3</sub>) añadiéndole la cantidad necesaria (60 %) de aceite de cachalote crudo industrial winterizado a -4° C comprobando la ausencia de ácidos grasos libres mediante cromatografía en capa fina (capítulo 2-2-4). La mezcla de grasa estaba también exenta de agua.

Como ácido oleico se utilizó el tipo «puro para análisis» SCHUCHARD, puesto que el uso de cantidades importantes del mismo hacían prohibitivo el empleo del tipo purísimo preparado para control de cromatógrafos de gas. El ácido oleico fue analizado por cromatografía en capa fina y se encontró exento de alcoholes grasos y de glicéridos o céridos. Se obtuvieron los ésteres metílicos y se analizó por cromatografía gas líquido, con el siguiente resultado:

C 10	T	C 16	4,01
C 12	0,82	C 16/1	6,25
C 12/1	0,13	C 16/2	1,10
C?	0,13	C 18	T
C 14	5,61	C 18/1	62,52
C 14/1	1,78	C 20	T
C 14/2	0,41	C 18/2	14,32
		C 18/3 +	
		C 20	2,57

Los porcentajes indicados en las operaciones del trabajo deben entenderse corregidas de acuerdo con dicho resultado para remitirlas al producto puro. Así, si se indica que se ha preparado una mezcla de engrase con 20 % de oleico, por ejemplo,

debe entenderse que se ha tomado 20 % del ácido oleico Shuchard y que por tanto tenemos solamente  $20.62,52 = 12,504$  % de ácido oleico puro.

Se utilizó también ácido palmítico puro para análisis Schuchard que analizado en cromatografía en capa fina no dio ninguna banda diferente a ácidos grasos. El resultado del análisis por cromatografía gas-líquido de los ésteres metílicos es:

C 12	0,74	C 16	91,32
C 14	1,47	C 17	2,30
C 15	0,85	C 18	3,28

Al igual que en el caso anterior cuando se indique, pues, que se ha preparado una mezcla con un porcentaje determinado de ácido palmítico, debe ser corregido para remitirlo al ácido puro por multiplicación por el factor 0,9132.

Los ácidos esteárico y mirístico son de la misma marca y para ellos se ha encontrado una concentración de 91,7 y 91,1 % respectivamente, operando como en los casos anteriores.

Finalmente, en la preparación de engrase con variación del porcentaje de  $SO_3$  se ha partido de un aceite de cachalote sulfonado con 7,3 % de  $SO_3$ .

#### b) *Piel*

En todos los ensayos se han utilizado trozos de piel de procedencia española, clase entrefinos, escogiendo las zonas de la cabeza.

Se ha tomado esta clase de piel por ser la más utilizada en nuestro país, y además es la menos grasa, lo que evita en gran parte el error debido a la grasa residual. Se ha escogido la zona de la cabeza, debido a que es la de mayor grosor y por tanto permite una mejor división en cuatro capas, por otra parte dicho grosor es bastante uniforme en todas las pieles. También se ha tenido en cuenta que normalmente es en esta zona donde se presentan las eflorescencias grasas.

Se ha comprobado que en la operación de desengrase de dicho tipo de pieles, prácticamente ha quedado eliminada la totalidad de su grasa natural.

#### c) *Reactivos*

Todos los reactivos empleados para las cromatografías en capa fina son Merck, salvo el éter de petróleo que se ha obtenido mezclando a partes iguales el de Carlo Erba y el de CAMPSA.

El resto de productos empleados para las operaciones son reactivos para análisis y cuando ha sido necesario se han comprobado mediante cromatografía en fase vapor u otras técnicas.

#### 2.2.1. *Preparación de las pieles y técnica del engrasado*

Los trozos de piel han sido desengrasados y curtidos al cromo, según proceso industrial convencional normal, y se ha procurado que fueran aproximadamente del mismo tamaño y grosor. Una vez seleccionados se lavan con agua fría durante una

hora y se neutralizan en baño de agua a 50° C con bicarbonato sódico al 2 % durante cuatro horas con objeto de asegurar una perfecta uniformidad pues de lo contrario habría una notable influencia sobre la distribución de las grasas en ella. Finalmente se lavan.

Los trozos de piel así tratados se parten por la mitad a lo largo de la espina dorsal y se elimina ésta ya que por tener mayor grosor siempre puede retener residuos grasos.

Los dos fragmentos resultantes se escurren en una prensa de rodillos y luego se mezclan para formar lotes. El peso tripa industrial medio de cada cinco trozos se procura que sea de 175 gramos.

En cada una de las pruebas realizadas se toman tres series de lotes, con un número de lotes en cada serie igual al de variantes del ensayo realizado.

Una de las series se tiñe con Carbón Derma B al 3 % en bombo de acero inoxidable lavando después con agua fría. Esta serie se engrasa conjuntamente con las otras y se utiliza para comprobar la aparición de eflorescencias después de almacenada en condiciones adecuadas.

Sobre la segunda y tercera series se procede a una recurtición con baño a 50° C e Irgatán LV líquido al 2 %. Se deja rodar durante toda la noche y al día siguiente se lava ligeramente en frío, después se clasifican los trozos y se procede al engrase.

El engrase se lleva a cabo a una temperatura de 60° C y se prepara utilizando agua rectificada, a la que se añade la grasa correspondiente, previamente saponificada con la cantidad mínima de amoníaco cuando ha sido necesario, emulsionando bien antes de introducir la piel. Se agita durante una hora, luego se añade lentamente ácido fórmico, en cantidad suficiente hasta llegar a pH 4,3, se agita durante 23 horas más, se escurre en máquina de rodillos, sin lavar y se seca media hora en corriente de aire caliente. Finalmente humidificar y ablandar como es normal.

Transcurridos tres días después de salir del baño de engrase, en una serie se procede a su división, mientras que la otra, juntamente con la serie engrasada después de teñir se almacenan a 12° C y 100 % de humedad durante un mes antes de ser dividida estratigráficamente.

En ambos casos se ha utilizado una máquina de dividir industrial Turner y se obtienen cuatro capas, a las que denominaremos F o flor a la capa correspondiente a la parte exterior de la piel, en contacto con la epidermis, MF o media flor la capa inferior a la primera, MC o media carne a la capa interior inferior a la MF y C o carne a la capa opuesta a la epidermis o sea la que estaba precisamente en contacto con la carne.

Una vez divididos los trozos se recortan cuidadosamente los que han quedado mal divididos o con algún defecto de la piel y se procede a su desengrasado y análisis correspondientes.

### 2.2.2. Preparación de las mezclas de engrase

Se ha preparado primeramente una base de aceite de cachalote sulfonado con 3 % de SO<sub>3</sub> por mezcla de:

Cachalote sulfonado 7,5 % de SO <sub>3</sub> exento de ácidos grasos .....	40 %
Aceite de cachalote crudo winterizado exento de ácidos grasos .....	60 %

La base sulfonada tiende a sedimentar, por lo tanto cada vez que se deba tomar alguna cantidad de la misma, se homogeniza cuidadosamente.

Cuando ha sido necesario preparar mezclas de esta base sulfonada con ácidos grasos, ocurre que para proporciones elevadas de los mismos, la mezcla no se emulsiona bien para formar el baño de engrase. En este caso se pesan por separado el ácido graso necesario y la base sulfonada, se calientan a baño María hasta fundir, y se saponifica el ácido graso con amoníaco, dejando un 1-2 % en exceso. Luego se emulsionan las dos cantidades de grasa hasta formar el baño de engrase.

### 2.2.3. Método analítico

Los requisitos necesarios para que un análisis de una sustancia refleje la realidad de una partida grande, en lo que se refiere a desmuestra, no se han tenido en cuenta en el presente trabajo, ya que las grasas utilizadas no procedían de una gran cantidad de las mismas, pues a lo sumo se utilizaron diez kilos. En otros casos, tales como el desengrase de los trozos de piel, la cantidad de grasa de que se disponía era de unos gramos y bastaba una buena homogeneización.

#### A) Extracción de la grasa y cálculo de la grasa libre.

Para la extracción de grasas se ha procedido como sigue: Los trozos de piel dividida se colocan en un pesafiltros tarado dentro de una estufa a 60° C con corriente de aire durante 16 horas. Seguidamente se pesa de nuevo y se procede mediante cloroformo, a una extracción hirviendo a reflujo en Soxhlet durante 8 horas.

Se elimina el disolvente y se dejan las grasas en una estufa a 60° C durante 6 horas. Se pesan.

Una vez secas del cloroformo las pieles se guardan para la determinación de grasa combinada.

Se calcula el porcentaje de grasa libre (extraíble por cloroformo) por peso seco de piel en cada una de las capas.

#### b) Cálculo de la grasa combinada.

Las muestras de piel procedentes de a) se tratan a ebullición a reflujo con una disolución 20 % de KOH. Después de dejar enfriar se neutralizan con ácido clorhídrico concentrado y se añade cloroformo. Con una pipeta se extrae una parte alícuota, se coloca en un matraz tarado, se seca en estufa a 100° C y finalmente se pesa. El porcentaje de grasa combinada se da siempre sobre piel en seco, es decir, antes de la extracción en Soxhlet.



c) *Separación de la materia grasa y de la materia no grasa.*

Si se tiene la sospecha o la certeza de la existencia de sales inorgánicas o jabones, deben separarse de la materia grasa. Para ello se hidroliza la muestra con HCl (25 %) hirviendo a reflujo. Después de frío se extrae con éter la materia grasa; se lava esta fase con disolución acuosa de cloruro sódico (10 %) se seca sobre sulfato sódico anhidro, se elimina el éter y se lleva la muestra a pesada constante. El extracto etéreo contiene la materia grasa saponificable, y otras sustancias solubles en éter como materia insaponificable natural o añadida, resinas, ácido nafténico, etc.

d) *Cálculo de la grasa total.*

Será la suma de la grasa extraíble más la grasa combinada.

e) *Determinación de agua.*

El agua se determina por el método Dean-Stark con xidol. Consiste en mezclar una cantidad previamente tarada de grasa con xidol, en una aparato Dean-Stark. Se calienta la mezcla y el xidol arrastra en su evaporación el agua. En el tubo lateral graduado, condensa el xidol y el agua, y puede leerse directamente los cc de agua que contenía la grasa problema.

El resultado se expresa en ml. de agua por 100 gramos de grasa inicial.

f) *Estabilidad de la emulsión y pH de las muestras en disolución.*

La determinación del pH se hace conjuntamente con la determinación de la estabilidad de las emulsiones de aceites en agua. Se prepara una emulsión al 10 % exactamente en agua destilada, pesando la cantidad necesaria de grasa y añadiendo posteriormente el agua a temperatura ambiente. Se agita con una varilla o agitador mecánico hasta conseguir una dispersión uniforme.

Transcurridas 12 horas se observa el aspecto de la emulsión y de ello se deduce su estabilidad. Después, se homogeniza de nuevo y se determina el pH con un medidor.

g) *Determinación de cenizas.*

Se tara un crisol de porcelana y se introduce en él una cantidad de grasa pesada exactamente. Se deseca en la estufa a 110° C durante cinco horas. Seguidamente se introduce en la mufla, evitando salpicaduras que falsearían los resultados y se eleva la temperatura del horno hasta 900° C manteniendo por lo menos durante dos horas, o hasta que se vea bien incinerado. Se enfría en desecador y finalmente se pesa. El resultado se expresa en % sobre peso de grasa inicial.

#### h) *Determinación de insaponificables.*

En un matraz de fondo plano, previamente tarado, se pesa exactamente una cantidad de grasa de la que ya ha sido hidrolizada. Se añade una cantidad adecuada de disolución de KOH N/2 y se hierve a reflujó en baño María durante una hora. Se enfría y se extrae la materia insaponificable con éter etílico, previa adición de una pequeña cantidad de agua para solubilizar los jabones, repitiendo la extracción dos veces. Se lavan los extractos etéreos, se secan sobre sulfato sódico anhidro, se filtran y una vez evaporado el disolvente se pesan. El resultado se remite al peso de muestra hidrolizada.

Mediante este método queda separada la materia insaponificable (esteróles, alcoholes, hidrocarburos y aceites minerales principalmente), considerando como tal aquella que, presente en aceites y grasas, después de una saponificación con álcali y extracción con un disolvente adecuado no volatiliza en un lavado a 80° C. El método excluye los ácidos grasos libres (o liberados en saponificación), jabones y otras materias minerales. Si se conoce o se sospecha la presencia de jabones metálicos en la muestra primitiva (en nuestro caso en las grasas extraídas de las pieles curtidas) hay que llevar a cabo previamente un tratamiento vigoroso con HCl concentrado.

Para productos obtenidos de grasa de lana, la determinación de la materia insaponificable requiere una consideración especial, teniendo en cuenta la dificultad de saponificación en comparación con otras grasas. En este caso se saponifica empleando KOH 1N durante cuatro horas y luego se sigue el método anterior.

Los productos así obtenidos y pesados se guardan para ulterior determinación cualitativa y cuantitativa de alcoholes por cromatografía en fase gaseosa.

La comprobación de no existencia de sustancias saponificables en los productos insaponificables, mediante valoración con NaOH, puede sustituirse ventajosamente por una determinación en cromatografía en capa fina, comprobando la ausencia total de ácidos grasos.

#### i) *Alcalinidad total.*

En un erlenmeyer tarado se pesa una cantidad exacta de grasa. Se añade agua destilada y éter etílico y se satura con cloruro sódico sólido. Valorar contra ácido sulfúrico N/2 empleando anaranjado de metilo como indicador.

#### j) *Acido graso total.*

En el mismo líquido anterior e inmediatamente después de la determinación de alcalinidad total, se añade fenoftaleína y se valora contra KOH N/2 alcohólica, hasta color rosado de la capa acuosa.

#### k) *Índice de iodo.*

En un erlenmeyer con tapón esmerilado, se pesa exactamente una cantidad de grasa. Se añade cloroformo y una disolución acética de bromo de iodo. Se mantiene

en reposo en la oscuridad y finalmente se valora con tiosulfato en presencia de almidón como indicador. Al mismo tiempo, paralelamente se lleva a cabo una prueba en blanco.

El índice de iodo viene expresado por:

$$\text{I.I.} = \frac{(a - B) \cdot f \cdot 1,2693}{P}$$

donde:

a = ml de tiosulfato consumidos en la prueba en blanco.

B = ml de tiosulfato de la prueba problema.

p = peso de la grasa.

f = factor del tiosulfato.

La disolución de bromuro de iodo se prepara disolviendo 20 gramos del mismo en 1.000 cc. de ácido acético glacial.

#### i) *Aumento de acidez.*

Se pesa exactamente una cantidad de muestra en un matraz previamente tarado. Se añade un volumen medido de disolución de ácido sulfúrico 1N y se hierve a reflujo durante una hora, previa adición de lana de vidrio. Una vez frío se agrega agua destilada y éter etílico saturado con cloruro sódico. Finalmente se valora con NaOH N/2 utilizando anaranjado de metilo y con fuerte agitación. El aumento de acidez que llamaremos B viene expresado por:

$$B = \frac{a \cdot 0,5 \cdot F_1 - 25 \cdot F_2}{P}$$

donde:

a = ml de NaOH N/2.

F<sub>1</sub> = factor del hidróxido sódico.

F<sub>2</sub> = factor del ácido sulfúrico.

p = peso de grasa tomado como muestra.

#### m) *Cálculo del SO<sub>3</sub>*

El porcentaje de SO<sub>3</sub> existente nos viene expresado por:

$$\% \text{SO}_3 = (A + B) 8$$

donde:

A = alcalinidad total.

B = aumento de acidez.

n) *Índice de acidez.*

El índice de acidez viene dado por:

$$I = AGT - A'$$

donde:

AGT = ácido graso total.

A' = A. 56,11

A = alcalinidad total.

2.2.4. *Análisis por cromatografía en capa fina.*

Se ha utilizado esta técnica de análisis ya que permite separar componentes de grasas, sin destruir las moléculas iniciales. Combinando esta técnica con la cromatografía gas-líquido, permite un análisis cualitativo y cuantitativo de ácidos grasos, alcoholes, libres y combinados como ésteres o glicéridos.

Se han utilizado tanto placas preparadas Merck, como las preparadas por nosotros teniendo todas ellas como soporte Silica gel GF 254 Merck. El grosor de las capas ha oscilado entre 0,2 y 1 mm. En las placas preparadas en el laboratorio se ha utilizado el extensor Carlo Erba automático. El tiempo de activación ha sido de dos horas en estufa a 120° C y las muestras se diluían a 10 % en disolvente apropiado.

Los eluyentes más apropiados han sido:

Eter de petróleo (50 - 70°) - Formiato de etilo - Acido acético en relación 60 : 20 : 1 en volumen.

Eter de petróleo (50 - 70°) - formiato de etilo - Acido acético en relación 80 : 10 : 1 en volumen.

Benceno - Acido acético - anhídrido acético en la relación 80 - 15 - 1 en volumenn.

Reveladores: Paradiclorofluoresceína al 0,2 % en alcohol isopropílico.

2.2.5. *Análisis de grasas por cromatografía en fase vapor.*

Se utilizó un cromatógrafo Perkin-Elmer a temperatura 197° C. A esta temperatura, las grasas previamente hidrolizadas y preparados los ésteres metílicos de la parte saponificable, se inyectan en el cromatógrafo.

Por comparación con un cromatograma patrón se puede identificar cada uno de los picos que han formado los distintos componentes. Calculando en la gráfica correspondiente el área de cada uno de los picos, referida al área total tomada como unidad se ha determinado cuantitativamente el porcentaje de cada componente.

De manera análoga se ha procedido para el análisis de los alcoholes grasos (insaponificables) previo cambio de la columna del cromatógrafo y sin esterificar.

### a) *Esteres metílicos.*

Se trata una cantidad de grasa colocada en un matraz provisto de refrigerante a reflujo, con metanol en presencia de ácido sulfúrico como catalizador, hirviendo durante media hora. Una vez frío se pasa a un embudo de decantación y se extrae con cloroformo, repitiendo la operación dos veces más.

La fase clorofórmica se lava y seca sobre sulfato sódico anhidro, y una vez filtrada se elimina el cloroformo en atmósfera de nitrógeno y se comprueba por cromatografía en capa fina que los ésteres metílicos no han arrastrado ácidos grasos. A continuación se procede a inyectar en el cromatógrafo de gases.

### 3.1. *Naturaleza de la eflorescencia grasa.*

Algunas veces, entre las pieles que se han tenido durante un período de tiempo en almacén, aparecen manchas de aspecto blanquecino, más o menos pulverulentas y de tacto graso. Dichas manchas se producen preferentemente en el lado flor, y si son muy abundantes y pronunciadas pueden encontrarse también en el lado carne. Lógicamente resaltan más cuando la piel ha sido teñida de color oscuro, pero observando detenidamente pueden encontrarse también en lotes de pieles de color claro.

Frotando con una gamuza se elimina con toda facilidad dicho polvo, pero reaparece después de algún tiempo de almacenaje, si se mantienen las mismas condiciones ambientales, especialmente temperatura y humedad altas.

Por calentamiento de una zona puntual de la piel, en que exista dicha eflorescencia se observa una desaparición progresiva, concéntrica a modo de fusión, quedando una aureola brillante sobre el color de fondo de la piel.

Observando al microscopio estas eflorescencias, se aprecia su aspecto cristalino. Unas veces son visibles a partir de cincuenta aumentos y se trata de agujas bien formadas. Otras veces son visibles sólo a partir de 200 aumentos. En estos casos se aprecian solamente agrupaciones compactas de aspecto microcristalino. Estas agrupaciones cristalinas pueden distinguirse en las fotografías números 1, 2 y 3.

Muy rara vez se encuentran cristales en el interior de la piel en corte transversal de ésta.

La mayoría de las veces, estas eflorescencias no son solubles en agua, pero sí en disolventes orgánicos. Son insolubles en ácidos minerales pero solubles en algunos álcalis, tales como amoníaco e hidróxido sódico normal. Frente a disoluciones de hidróxido cálcico e hidróxido de bario, no son solubles, pero cambia su aspecto apareciendo más amorfo.

Estas observaciones inducen a suponer que tales eflorescencias están formadas la mayoría de las veces por ácidos grasos de alto peso molecular y punto de fusión elevado. Existen otro tipo de eflorescencias, mucho menos frecuentes en la industria del curtido, cuyo comportamiento es diferente frente a disolventes ácidos y álcalis y que permiten suponer son debidas a sustancias distintas de los ácidos grasos de alto

peso molecular; en el presente trabajo nos referimos solamente a las eflorescencias con las características primeramente indicadas.

Para comprobar la hipótesis de su constitución por ácidos grasos hemos tomado diversos lotes de pieles teñidas y acabadas que presentaban eflorescencias en el lado flor. Con un algodón seco se frotaron suavemente las manchas que desaparecieron con toda facilidad y se llevó a cabo una extracción de la grasa adherida al algodón mediante éter de petróleo, en soxhlet, durante 36 horas. Se recuperó una sustancia blanquecina, algo teñida siempre del color del lote de pieles de procedencia.

En dos muestras obtenidas de diferentes lotes se realizó un análisis por cromatografía en capa fina sobre soporte de gel de sílice, utilizando como eluyentes benceno, ácido acético glacial y anhídrido acético (90 - 5,5 - 0,8) revelando con fluoresceína. Se comprobó la existencia de diferentes bandas que correspondían a:

Esteroles, alcoholes grasos, ácidos grasos, glicéridos, céridos en muy pequeña cantidad y trazas de aceites minerales. Por área de las manchas, se podía observar que la composición cuantitativa de las dos muestras difería notablemente.

Con estas mismas muestras se realizó una cromatografía en capa fina (1 mm. en este caso) y se separaron las fracciones de esteroles, alcoholes alifáticos, ácidos grasos y glicéridos. Como soporte se utilizó gel de sílice G Merck y como eluyente, hexano, éter sulfúrico y ácido acético (90 - 10 - 2).

Pesadas las diferentes fracciones se obtuvieron los resultados:

	<u>Muestra 1</u>	<u>Muestra 2</u>
Esteroles	14 %	20 %
Alcoholes	38 %	1 %
Acidos grasos	35 %	45 %
Glicéridos	20 %	30 %

Se realizó también el análisis por cromatografía gas-líquido de la fracción de esteroles de ambas muestras con los siguientes resultados:

Colesterol	66,7 %	53,9 %
Gama-sistosterol	4,2 %	10,2 %
Stgmasterol	3,9 %	4,2 %
Beta-sistosterol	25,1 %	30,9 %

Los alcoholes de la muestra 1 analizados por cromatografía gas-líquido después de acetilar dieron como componentes principales:

A	57,1 %
B	14,1 %

identificados como alcoholes superiores a C16, ramificados o con dobles enlaces, posiblemente C 16/1 y C 18/1.

La fracción de ácidos grasos se analizó por cromatografía gas-líquido después de metilar con diazometano obteniéndose los siguientes resultados:

	<u>Muestra 1</u>	<u>Muestra 2</u>		<u>Muestra 1</u>	<u>Muestra 2</u>
A	0,2	0,7	C14	2,3	—
B	0,3	0,4	K	0,1	—
C	0,1	0,7	L	0,1	—
D	0,5	0,7	M	0,6	—
E	0,05	—	N	0,1	—
F	0,1	—	C16	59,6	52,0
G	0,2	—	C16/1	0,7	—
H	0,3	1,6	O	1,6	—
I	0,1	—	C18	25,7	29,0
J	0,1	—	C18/1	6,4	14,6

La fracción de glicéridos se analizó después de metilar con metilato sódico, obteniéndose los siguientes resultados:

A	0,8	C18	12,1
B	0,4	C18/1	13,9
C	0,8	C18/2	9,4
C14	1,7	J	3,2
E	4,6	C20/1	15,5
C16	22,2	C21	15,1

Resultado de estas determinaciones es que las eflorescencias analizadas están compuestas por un alto porcentaje de ácidos grasos libres, que prácticamente en su totalidad son ácidos saturados de alto peso molecular y que producen una apariencia cristalina sobre la superficie. Se descartó el estudio posterior de esteroides, ya que no se encuentran normalmente en los aceites de engrase, aunque se admita como posible la existencia de eflorescencias grasas debidas a tales compuestos.

También es posible la existencia de un tercer tipo de eflorescencia debida a alcoholes grasos de alto punto de fusión que no se estudia en el presente trabajo por las mismas razones que la anterior.

Los glicéridos encontrados estaban compuestos tanto por ácidos saturados como insaturados y en ningún caso se comprobó la presencia de cantidades medibles de ceras.

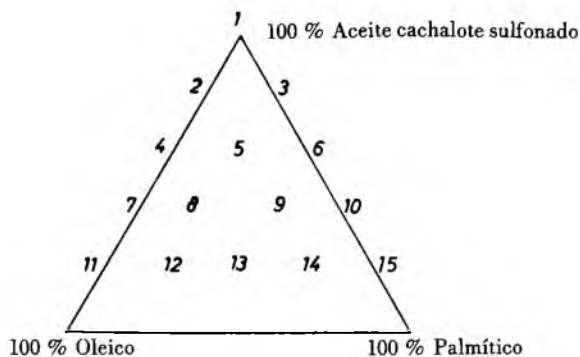
### 3.2.1. Límites de aparición de la eflorescencia en mezclas de ácidos palmítico y oléico.

Comprobado según se indica en el capítulo 3-1 que las eflorescencias son debidas a la cristalización de ácidos grasos, sobre todo palmítico, esteárico, y mirístico, el paso siguiente de nuestro estudio consiste en intentar reproducir dichas eflorescencias experimentalmente y de esta forma deducir cuantitativamente los límites de su apari-

ción. Para ello se parte de pieles desengrasadas a fondo, con objeto de eliminar cualquier efecto debido a las grasas naturales y se incorporan cantidades adecuadas de grasas de diferente composición preparadas en el laboratorio. De esta forma podremos determinar el porcentaje máximo de ácidos grasos a partir del cual aparece la eflorescencia. Teniendo en cuenta que la mayor parte de las eflorescencias observadas son debidas a ácido palmítico y el hecho de que el ácido oleico y sus componentes están presentes generalmente en las mezclas de engrase, el trabajo se inició preparando inicialmente una serie de mezclas de ácido palmítico y ácido oleico a las que se añadió aceite de cachalote sulfonado, con 3 % de  $\text{SO}_3$  y exento de ácidos grasos para lograr la emulsificación del conjunto, en condiciones parecidas al uso real de los engrases. Las proporciones de los componentes en las distintas mezclas son las siguientes:

- 1.—Cachalote sulfonado 100
- 2.—Cachalote sulfonado 80 Acido oleico 20
- 3.—Cachalote sulfonado 80 Acido oleico —Acido palmítico 20.
- 4.—Cachalote sulfonado 60 Acido oleico 40 Acido palmítico—.
- 5.—Cachalote sulfonado 60 Acido oleico 20 Acido palmítico 20
- 6.—Cachalote sulfonado 60 Acido oleico — Acido palmítico 40
- 7.—Cachalote sulfonado 40 Acido oleico 60 Acido palmítico —.
- 8.—Cachalote sulfonado 40 Acido oleico 40 Acido palmítico 20.
- 9.—Cachalote sulfonado 40 Acido oleico 20 Acido palmítico 40.
- 10.—Cachalote sulfonado 40 Acido oleico — Acido palmítico 60.
- 11.—Cachalote sulfonado 20 Acido oleico 80 Acido palmítico —.
- 12.—Cachalote sulfonado 20 Acido oleico 60 Acido palmítico 20.
- 13.—Cachalote sulfonado 20 Acido oleico 40 Acido palmítico 40.
- 14.—Cachalote sulfonado 20 Acido oleico 20 Acido palmítico 60.
- 15.—Cachalote sulfonado 20 Acido oleico — Acido palmítico 80.

Como puede observarse, se trata de mezclas ternarias de los componentes mencionados, variando las proporciones de cada uno de ellos de 20 en 20 por ciento. La última línea del triángulo que consistiría en mezclas de los ácidos oleico y palmítico, exentas de aceites de cachalote sulfonado, no se experimenta por carecer de interés práctico. Gráficamente estas mezclas quedan representadas en el triángulo de la figura.





Cada mezcla se ha usado para el engrase de tres series de pieles, una de las cuales había sido teñida en negro, otra se dividió inmediatamente después del engrase y la tercera se analizó y dividió después de un mes de reposo en condiciones análogas a la de primera (ver 2-2-1). En todos los casos el porcentaje de grasa ofrecida fue de 30 % sobre peso de piel seca.

Como los análisis se realizan para cada capa de piel, una vez dividida, el porcentaje de grasa extraída se obtiene sumando los cuatro resultados y refiriéndolo al peso de la piel antes de la extracción. Los pesos de las pieles oscilaban entre 1,5 y 6,5 gramos y los pesos de las grasas extraídas entre 0,3 y 2,3 gramos.

Análogamente se ha calculado el porcentaje de grasa combinada, cuyos pesos oscilan entre 0,01 y 0,1 gr. También se hace el cálculo como en el caso anterior.

El porcentaje de grasa total se ha obtenido de los dos resultados anteriores y a partir de él puede deducirse igualmente el porcentaje de grasa absorbida en relación con la puesta en el baño.

Debido a que las muestras de piel no han absorbido el 30 % de grasa y lógicamente hay diferencias entre unas y otras, a fin de poder comparar las distribuciones de grasa se ha utilizado un factor de corrección para que la grasa total en todas las pieles se sponga del 30 % sobre el peso de piel.

Multiplicando la grasa obtenida en cada capa por el factor correspondiente, se obtienen los valores de la grasa extraíble corregida y de la grasa combinada corregida.

Las tablas de los análisis de alcoholes grasos y de ácidos grasos han sido obtenidos por cromatografía gas-líquido tal como se indica en 2-2-5.

El cálculo de insaponificables ha sido realizado mediante la fórmula siguiente:

$$I = \frac{A.B.c}{10.000 - Kc}$$

donde:

I = insaponificable existente en una grasa extraída de la piel.

A = Insaponificable existente en una grasa extraída de la piel cuyo licor de engrase estaba compuesto por 100 % de aceite de cachalote sulfonado. Este dato experimental ha sido encontrado como media de una serie de valores y en nuestro caso resulta igual a 19,2.

K = Una constante que es proporcional al número de moléculas de aceite de cachalote que contienen el grupo sulfato. Se calcula a partir del porcentaje de SO<sub>2</sub> y de la grasa combinada, que queda retenida en la piel. En nuestro caso toma el valor de 14.

B = Constante proporcional al número de moléculas de aceite de cachalote sulfonado que no contienen el grupo sulfato y por tanto igual a 100-K.

c = Porcentaje de aceite de cachalote sulfonado existente en la mezcla de engrase.

Esta función está representada en la página 105 en la que el porcentaje de insaponificables está en ordenadas y c en abscisas. En la misma gráfica se representan cuatro

puntos correspondientes a valores de c de 100, 90, 70 y 50 encontrados experimentalmente como media de una serie de valores dados en los capítulos 3-2-2 y 3-3-1.

La cantidad de insaponificables por 100 gramos de piel viene dado por el producto de I por el porcentaje de grasa extraída y el porcentaje de saponificables sobre peso de piel se calcula restando del de grasa extraída los insaponificables.

El porcentaje de palmítico combinado sobre peso de piel se calcula multiplicando el insaponificable, calculado a partir de cachalote sulfonado existente en la mezcla de engrase, por un factor que en nuestro caso es 0,5671. Este factor se ha encontrado teniendo en cuenta los insaponificables existentes en la grasa extraída cuando el licor de engrase estaba compuesto de 100 % de aceite de cachalote sulfonado (19,20 de insaponificables) y el análisis por cromatografía gas-líquido de los ésteres metílicos obtenidos de la misma grasa (media de 10,89 % de palmítico).

$$\frac{10,89}{19,20} = 0,5671$$

El porcentaje de palmítico sobre peso de piel se calcula multiplicando el porcentaje de saponificables por el de palmítico encontrado en el análisis por cromatografía gas-líquido de la grasa.

El palmítico libre existente en cada grasa viene dado por la diferencia entre el total y el combinado.

El palmítico libre teórico, que indica la cantidad de palmítico que existiría en cada capa de piel si el engrase hubiera atravesado la piel uniformemente se calcula multiplicando el porcentaje de grasa extraída por el tanto por ciento de palmítico existente en el licor de engrase.

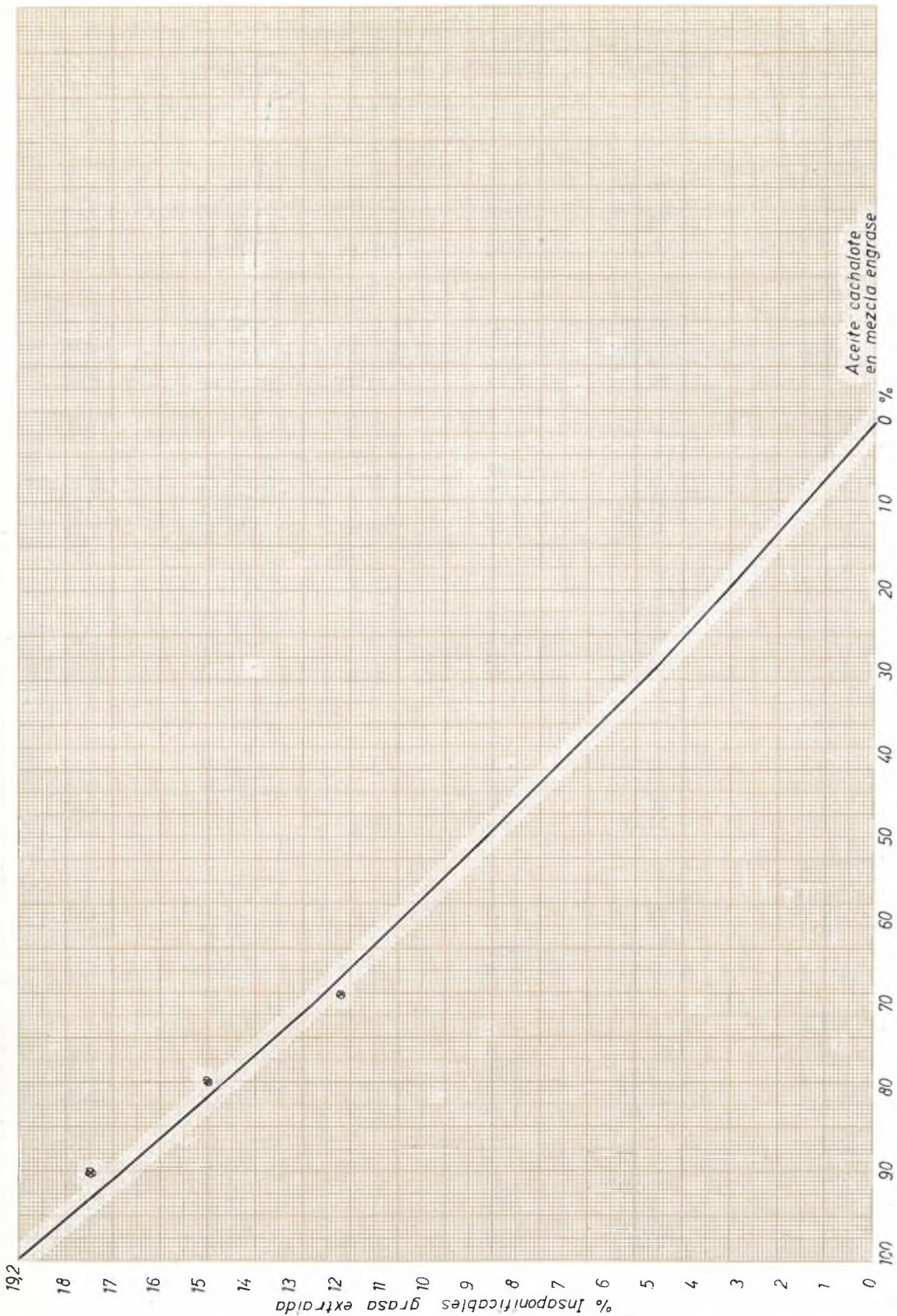
El porcentaje de oleico combinado sobre peso de piel se calcula multiplicando el insaponificable por un factor que en nuestro caso es 0,6974. Este factor ha sido encontrado teniendo en cuenta los insaponificables existentes en la grasa extraída cuando el licor de engrase estaba compuesto por 100 % de aceite de cachalote sulfonado (19,20 % de insaponificables) y el análisis por cromatografía gas-líquido de los ésteres metílicos obtenidos de la misma grasa (media de 13,39 % de oleico).

$$13,39/19,20 = 0,6974$$

El porcentaje de oleico total sobre peso de piel se calcula multiplicando el porcentaje de saponificables por el de oleico encontrado por cromatografía gas-líquido de la grasa.

El porcentaje de oleico libre sobre peso de piel en cada punto viene dado por la diferencia entre el oleico total y el combinado.

El oleico libre teórico, porcentaje sobre peso de piel, que indica la cantidad de oleico que existiría en cada caso si el engrase hubiera atravesado la piel uniformemente, se calcula multiplicando el porcentaje de grasa extraída por el tanto por ciento de oleico existente en el licor de engrase.



	% Grasa extraíble	% Grasa combinada	% Grasa total	% Grasa extraíble corregida	% Grasa combinada corregida
<i>Muestra 1</i>					
1 F	34,89	3,13		36,26	3,25
1 MF	22,59	1,43		23,48	1,48
1 MC	19,43	2,32		20,19	2,41
1 C	30,74	2,52	28,86	31,95	2,61
<i>Muestra 2</i>					
2 F	31,75	2,04		33,28	2,13
2 MF	24,32	2,16		25,49	2,26
2 MC	19,22	2,29		20,14	2,40
2 C	29,28	2,22	28,62	30,69	2,32
<i>Muestra 3</i>					
3 F	29,01	1,92		30,35	2,00
3 MF	22,47	1,96		23,51	2,05
3 MC	21,83	2,40		22,84	2,51
3 C	32,90	2,48	28,67	34,42	2,59
<i>Muestra 4</i>					
4 F	31,88	2,48		34,27	2,66
4 MF	23,31	1,77		25,05	1,90
4 MC	17,86	2,89		19,20	3,11
4 C	29,05	2,74	27,90	31,23	2,95
<i>Muestra 5</i>					
5 F	30,04	1,16		31,28	1,20
5 MF	23,61	1,87		24,58	1,94
5 MC	22,27	2,81		23,18	2,92
5 C	31,99	2,14	28,81	33,31	2,22
<i>Muestra 6</i>					
6 F	29,76	1,81		31,24	1,90
6 MF	22,11	1,73		23,21	1,81
6 MC	27,05	2,55		28,40	2,67
6 C	30,83	2,06	28,57	32,37	2,16
<i>Muestra 7</i>					
7 F	35,41	0,95		37,48	1,00
7 MF	19,82	2,22		20,98	2,35
7 MC	20,04	2,58		21,21	2,73
7 C	31,89	2,09	28,34	33,75	2,21
<i>Muestra 8</i>					
8 F	30,98	1,22		32,67	1,28
8 MF	20,40	1,63		21,51	1,71
8 MC	19,80	3,14		20,88	3,31
8 C	34,59	2,23	28,44	36,48	2,35

	% Grasa extraíble	% Grasa combinada	% Grasa total	% Grasa extraíble corregida	% Grasa combinada corregida
<i>Muestra 9.</i>					
9 F	25,47	1,65		26,81	1,73
9 MF	17,26	1,42		18,17	1,49
9 MC	25,76	3,15		27,12	3,31
9 C	40,25	2,40	28,49	42,38	2,52
<i>Muestra 10</i>					
10 F	28,37	1,44		28,28	1,44
10 MF	19,53	1,48		19,47	1,48
10 MC	28,72	2,09		28,62	2,08
10 C	40,88	1,76	30,10	40,74	1,75
<i>Muestra 11</i>					
11 F	29,65	0,57		36,58	0,70
11 MF	17,80	1,24		21,96	1,53
11 MC	13,93	2,29		17,19	2,82
11 C	30,25	1,01	24,31	37,33	1,24
<i>Muestra 12</i>					
12 F	27,86	1,10		30,56	1,20
12 MF	19,67	1,57		21,50	1,71
12 MC	19,89	2,46		21,74	2,68
12 C	33,80	1,86	27,44	36,95	2,03
<i>Muestra 13</i>					
13 F	26,36	1,04		25,79	1,01
13 MF	19,18	1,84		18,76	1,80
13 MC	25,72	2,62		25,16	2,56
13 C	40,72	1,70	30,66	39,84	1,66
<i>Muestra 14</i>					
14 F	21,84	0,53		21,71	0,52
14 MF	19,95	1,34		19,83	1,33
14 MC	29,43	1,98		29,26	1,96
14 C	43,97	1,25	30,17	43,72	1,24
<i>Muestra 15</i>					
15 F	21,07	1,00		22,63	1,07
15 MF	18,86	1,34		20,25	1,43
15 MC	28,39	1,66		30,49	1,78
15 C	42,05	1,09	27,93	45,16	1,17

Resultados de los análisis por cromatografía gas-líquido de los alcoholes grasos:

	C 12	C14	C 14/1	C 15	C 14/2	C 16	C 16/1	C17
<i>Muestra 1</i>								
1 F	—	4,42	0,37	1,37	0,50	36,86	7,04	1,31
1 MF	—	3,49	0,36	1,39	0,50	33,40	6,72	1,60
1 MC	—	5,14	5,14	0,47	1,56	0,48	36,33	6,48
1 C	—	—	—	—	—	—	28,02	9,68
<i>Muestra 2</i>								
2 F	—	—	—	—	—	—	—	—
2 MF	2,42	6,25	—	1,20	0,82	31,04	6,10	1,63
2 MC	—	1,95	—	1,03	—	32,51	7,04	1,68
2 C	—	4,21	0,58	1,55	0,68	34,28	7,04	1,70
<i>Muestra 3</i>								
3 F	—	—	—	—	—	—	—	—
3 MF	3,75	11,09	0,54	1,15	1,24	29,45	8,47	1,51
3 MC	—	5,47	—	1,46	—	32,79	8,17	1,33
3 C	—	4,93	0,57	1,39	0,74	31,56	8,32	1,21
<i>Muestra 4</i>								
4 F	—	5,48	0,40	1,27	0,40	33,64	7,32	1,41
4 MF	—	5,66	0,37	1,37	0,36	34,08	7,13	1,29
4 MC	—	5,13	0,53	1,55	0,54	33,33	7,57	1,54
4 C	—	5,36	0,37	1,43	0,47	32,40	6,79	1,51
<i>Muestra 5</i>								
5 F	—	6,33	0,23	1,29	0,53	32,52	7,98	1,17
5 MF	—	5,73	0,48	1,13	0,51	31,65	8,81	1,56
5 MC	—	4,11	0,42	1,27	0,34	34,50	7,72	1,37
5 C	—	5,80	0,34	1,06	0,38	33,80	7,76	1,26
<i>Muestra 6</i>								
6 F	—	4,54	0,34	1,16	0,33	31,32	8,49	1,37
6 MF	—	5,42	0,30	1,32	0,40	29,65	8,62	1,64
6 MC	—	5,11	0,37	1,42	0,30	31,11	8,27	1,37
6 C	—	5,13	0,42	1,29	0,21	27,89	8,76	1,23

	C 16/2	C 18	C 18/1	C 18/2	C 20/1 + C 18/3	C	S. sat.	S. insal.
<i>Muestra 1</i>								
1 F	1,79	5,11	34,81	—	4,22	1,34	49,07	50,07
1 MF	2,09	6,17	35,93	—	5,36	2,94	46,05	53,90
1 MC	2,20	6,46	35,60	—	3,44	—	51,19	48,77
1 C	—	12,43	49,89	—	—	—	40,45	59,67
<i>Muestra 2</i>								
2 F	—	—	—	—	—	—	—	—
2 MF	2,22	5,97	36,39	1,62	4,29	—	48,51	51,44
2 MC	2,36	6,34	41,84	—	5,26	—	43,51	56,47
2 C	2,33	5,72	37,76	—	4,15	—	47,46	52,59
<i>Muestra 3</i>								
3 F	—	—	—	—	—	—	—	—
3 MF	2,18	4,01	33,24	—	3,33	—	50,96	49,00
3 MC	2,47	5,05	38,78	—	4,48	—	46,10	53,90
3 C	2,09	4,46	39,58	1,18	4,07	—	43,55	56,55
<i>Muestra 4</i>								
4 F	1,92	4,88	35,62	1,08	4,72	1,78	46,68	53,25
4 MF	1,79	4,53	36,02	0,83	5,12	1,49	46,93	53,10
4 MC	2,12	5,27	35,22	0,87	4,17	2,16	46,82	53,18
4 C	2,08	5,19	37,10	1,05	4,50	1,67	45,89	54,05
<i>Muestra 5</i>								
5 F	2,22	4,22	36,74	1,05	5,70	—	45,53	54,45
5 MF	1,86	4,49	37,88	1,26	4,58	—	44,56	55,38
5 MC	2,03	4,98	38,19	0,78	4,26	—	46,23	53,74
5 C	1,81	4,65	37,23	1,37	4,42	—	46,57	53,31
<i>Muestra 6</i>								
6 F	1,72	3,87	41,88	1,31	4,21	—	42,26	58,50
6 MF	1,95	4,36	42,80	—	3,16	—	42,39	57,23
6 MC	1,75	4,00	41,14	1,44	3,64	—	43,01	56,91
6 C	1,85	4,37	42,77	1,01	5,00	—	39,91	60,02

	C 12	C 14	C 14/1	C 15	C 14/2	C 16	C 16/1	C 17
<i>Muestra 7</i>								
7 F	—	6,18	0,28	1,60	0,37	33,79	8,24	1,03
7 MF	—	5,04	0,66	1,64	0,36	33,51	7,37	2,06
7 MC	—	5,11	—	2,35	—	32,64	8,22	1,64
7 C	—	5,97	0,32	1,36	0,47	31,80	8,28	1,24
<i>Muestra 8</i>								
8 F	—	4,68	0,40	1,33	0,48	31,39	8,72	1,34
8 MF	—	4,47	0,91	1,27	0,32	23,23	6,31	1,17
8 MC	—	6,37	0,49	1,24	0,27	34,09	8,48	0,97
8 C	—	2,80	—	0,86	—	27,12	5,74	5,55
<i>Muestra 9</i>								
9 F	—	3,86	0,35	1,34	0,74	28,01	7,30	1,33
9 MF	4.18	4.18	0,41	1,42	0,60	29,91	8,15	1,41
9 MC	—	2,15	0,26	1,01	0,39	28,76	7,29	1,09
9 C	—	0,74	2,72	1,30	—	25,69	5,99	2,80
<i>Muestra 10</i>								
10 F	—	1,22	1,10	1,01	—	23,56	5,61	2,72
10 MFF	—	1,47	—	2,95	—	26,43	7,16	1,47
10 MC	—	1,56	1,87	1,12	—	28,15	7,12	2,47
10 C	—	1,49	—	1,99	—	26,21	6,98	1,91
<i>Muestra 11</i>								
11 F	—	—	—	—	—	—	—	—
11 MF	—	5,35	—	1,62	—	37,04	7,47	1,07
11 MC	—	5,91	—	2,50	—	34,56	9,50	—
11 C	—	5,09	0,52	1,55	0,64	36,47	8,23	1,16
<i>Muestra 12</i>								
12 F	—	—	—	—	—	—	—	—
12 MF	—	—	—	—	—	—	—	—
12 MC	—	—	—	—	—	—	—	—
12 C	—	—	—	—	—	—	—	—



	C 16/2	C 18	C 18/1	C 18/2	C 20/1 + C 18/3	C	S. sat.	S. insat.
<i>Muestra 7</i>								
7 F	1,78	4,48	37,91	—	4,29		47,08	52,87
7 MF	1,88	4,37	37,69	1,03	4,34		46,62	53,33
7 MC	2,88	5,02	35,19	T	6,94		46,76	53,23
7 C	1,93	4,51	38,60	1,26	4,18		44,88	55,04
<i>Muestra 8</i>								
8 F	2,27	4,54	39,98	T	5,04		43,08	56,89
8 MF	1,63	3,52	54,00	T	3,13		33,65	66,30
8 MC	1,91	4,57	41,57	T	T		47,24	52,72
8 C	2,54	5,35	36,29	6,79	6,96		41,68	58,32
<i>Muestra 9</i>								
9 F	2,82	5,43	39,66	T	9,15		39,97	60,02
9 MF	2,45	4,60	39,80	2,11	4,99		41,52	58,51
9 MC	1,69	4,83	45,52	T	6,59		38,20	61,74
9 C	2,21	5,72	46,35	T	6,43		36,25	63,70
<i>Muestra 10</i>								
10 F	2,89	5,45	48,62	T	7,77		33,96	65,99
10 MF	5,27	4,64	45,71	T	4,89		36,96	63,03
10 MC	2,42	4,44	45,43	T	5,41		37,74	62,25
10 C	3,64	4,74	46,63	T	6,40		36,34	63,65
<i>Muestra 11</i>								
11 F	—	—	—	—	—		—	—
11 MF	2,44	5,34	34,53	T	5,15		50,42	49,59
11 MC	T	7,87	39,66	T	T		50,84	49,16
11 C	2,27	4,78	35,39	T	3,89		49,05	50,94
<i>Muestra 12</i>								
12 F	—	—	—	—	—		—	—
12 MF	—	—	—	—	—		—	—
12 MC	—	—	—	—	—		—	—
12 C	—	—	—	—	—		—	—

	C 14	C 14/1	C 15	C 14/2	C 16	C 16/1	C 17
<i>Muestra 13</i>							
13 F	—	—	—	—	—	—	—
13 MF	—	—	—	—	—	—	—
13 MC	—	—	—	—	—	—	—
13 C	—	—	—	—	—	—	—
<i>Muestra 14</i>							
14 F	—	—	—	—	—	—	—
14 MF	—	—	—	—	—	—	—
14 MC	—	—	—	—	—	—	—
14 C	—	—	—	—	—	—	—
<i>Muestra 15</i>							
15 F	4,97	—	3,19	—	32,62	10,55	—
15 MF	5,33	0,55	1,57	0,48	34,45	7,85	1,33
15 MC	3,69	—	1,32	—	26,13	9,55	—
15 C	5,85	0,68	2,12	0,50	37,38	8,05	1,18

	C 16/2	C 18	C 18/1	C 18/2	C 20/1 + C 18/3	C	S. sat	S. inset.
<i>Muestra 13</i>								
13 F	—	—	—	—	—	—	—	—
13 MF	—	—	—	—	—	—	—	—
13 MC	—	—	—	—	—	—	—	—
13 C	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Muestra 14</i>								
14 F	—	—	—	—	—	—	—	—
14 MF	—	—	—	—	—	—	—	—
14 MC	—	—	—	—	—	—	—	—
14 C	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Muestra 15</i>								
15 F	3,84	5,59	39,17	T	T		46,44	53,56
15 MF	2,21	4,60	35,29	1,20	5,14		47,48	52,72
15 MC	2,93	4,61	43,72	T	8,06		35,75	64,26
15 C	1,66	4,36	33,69	T	4,54		50,89	49,12

Resultados de los análisis por cromatografía gas-líquido de los ácidos grasos:

	C 10	C 12	C 14	C 14/1	C 15	C 16	C 16/1
<i>Muestra 1</i>							
1 F	2,78	4,61	9,98	4,70	2,04	13,76	15,93
1 MF	2,34	5,43	9,93	4,82	1,19	12,01	15,64
1 MC	2,41	3,79	10,70	4,16	1,36	13,54	15,03
1 C	0,13	3,74	8,85	4,22	1,46	13,81	15,82
<i>Muestra 2</i>							
2 F	—	—	—	—	—	—	—
2 MF	3,28	2,50	8,86	3,97	1,23	14,85	14,66
2 MC	0,78	3,56	8,78	4,00	1,44	11,94	13,94
2 C	1,05	4,05	8,12	4,43	1,17	12,18	16,15
<i>Muestra 3</i>							
3 F	1,20	3,80	5,59	3,10	0,86	30,22	12,64
3 MF	T	2,04	6,17	2,23	0,61	40,40	12,21
3 MC	T	2,81	5,90	2,97	1,12	39,22	11,75
3 C	1,27	3,98	6,42	3,13	0,81	34,16	12,56
<i>Muestra 4</i>							
4 F	T	4,99	9,88	3,71	0,59	13,23	12,91
4 MF	T	4,77	7,13	4,29	0,90	12,60	15,70
4 MC	T	5,28	9,62	3,79	0,86	13,94	13,54
4 C	T	4,55	7,04	4,11	0,90	12,66	15,47
<i>Muestra 5</i>							
5 F		3,02	5,82	3,02	0,92	31,16	11,61
5 MA		3,18	5,86	2,76	1,26	33,47	11,41
5 MC		3,43	5,98	3,36	0,85	36,67	11,17
5 C		2,99	6,12	2,67	0,61	34,47	10,78
<i>Muestra 6</i>							
6 F		3,05	4,59	2,47	0,72	42,35	10,70
6 MF		2,37	3,89	2,59	0,74	50,07	8,44
6 MC		2,48	3,58	2,31	0,64	54,28	9,82
6 C		2,64	4,10	2,26	0,60	49,54	9,62

	C 16/2	C 18	C 18/1	C 18/2	C 20	C 18/3
<i>Muestra 1</i>						
1 F	4,26	4,35	22,46	—	—	—
1 MF	6,94	3,23	16,64	2,13	1,69	4,67
1 MC	3,44	3,72	19,77	2,06	2,11	2,24
1 C	8,05	3,86	15,00	2,64	2,52	5,18
<i>Muestra 2</i>						
2 F	—	—	—	—	—	—
2 MF	3,30	4,10	29,56	—	—	—
2 MC	7,42	4,21	25,45	—	2,26	4,82
2 C	3,60	3,08	29,05	T	1,76	2,17
<i>Muestra 3</i>						
3 F	3,83	3,50	20,30	T	1,15	3,10
3 MF	2,47	3,88	16,88	T	—	1,89
3 MC	2,97	4,02	16,56	T	—	2,01
3 C	3,84	3,36	17,03	T	1,08	3,65
<i>Muestra 4</i>						
4 F	2,61	2,36	39,64	T	0,73	1,71
4 MF	3,23	2,91	35,63	T	1,16	2,96
4 MC	2,10	2,83	37,59	—	—	—
4 C	3,49	2,96	36,53	T	1,37	2,20
<i>Muestra 5</i>						
5 F	2,19	3,08	27,05	T	1,12	1,49
5 MF	2,49	3,32	25,65	T	1,88	2,14
5 MC	2,13	3,20	23,09	0,76	0,89	1,61
5 C	1,88	2,81	25,96	T	1,64	1,27
<i>Muestra 6</i>						
6 F	1,60	3,36	17,84	—	1,42	1,62
6 MF	2,00	3,12	15,14	—	1,70	2,13
6 MC	1,44	3,30	13,40	—	1,48	1,30
6 C	1,84	3,71	14,12	—	T	2,02

	C 20/1	Hidroxiest.	C	C	S. sat.	S. insat.
<i>Muestra 1</i>						
1 F	8,89	6,17	—		37,52	62,41
1 MF	6,66	3,70	3,05		35,81	64,30
1 MC	6,46	5,89	3,27		37,63	62,32
1 C	6,20	3,72	3,24		38,09	60,05
<i>Muestra 2</i>						
2 F	—	—			—	—
2 MF	7,05	3,83	2,69		34,82	65,10
2 MC	5,29	3,67	2,17		32,97	66,76
2 C	6,05	4,62	2,47		31,41	68,54
<i>Muestra 3</i>						
3 F	5,28	3,78	1,46		46,42	53,51
3 MF	4,45	3,39	2,42	0,90	53,10	46,84
3 MC	4,41	3,46	2,39		53,07	46,52
3 C	5,04	3,62	—		51,08	48,87
<i>Muestra 4</i>						
4 F	5,09	—	2,53		31,78	68,20
4 MF	5,99	—	2,73		29,47	70,53
4 MC	6,61	—	3,84		32,53	67,47
4 C	5,93	—	2,90		29,38	70,63
<i>Muestra 5</i>						
5 F	4,13	3,48	1,82		45,12	54,79
5 MF	4,58	—	1,99		48,97	51,02
5 MC	4,61	—	2,25		50,13	48,98
5 C	4,40	2,57	1,83		48,64	51,35
<i>Muestra 6</i>						
6 F	4,35	3,79	0,95	1,12	55,49	44,44
6 MF	3,62	3,34	0,86	—	61,89	31,12
6 MC	3,58	2,39	—	—	65,76	34,24
6 C	3,90	3,33	1,10	1,23	60,59	39,42

	C 10	C 12	C 14	C 14/ 1	C 15	C 16	C 16/ 1
<i>Muestra 7</i>							
7 F		3,34	5,59	3,10	0,78	10,18	11,24
7 MF		3,86	7,23	2,83	0,72	10,63	12,38
7 MC		1,96	6,01	2,55	0,77	10,75	11,79
7 C		3,56	6,06	3,07	1,12	10,15	11,77
<i>Muestra 8</i>							
8 F		2,19	4,56	2,61	0,66	28,18	9,79
8 MF		2,23	4,87	2,34	0,91	27,13	9,47
8 MC		2,32	5,27	2,40	0,58	31,19	9,39
8 C		2,39	4,80	2,18	0,53	33,98	9,16
<i>Muestra 9</i>							
9 F		2,13	4,42	2,03	0,72	40,11	7,53
9 MF		3,03	3,30	1,98	0,62	41,26	7,62
9 MC		2,24	3,81	1,35	0,82	45,75	7,22
9 C		2,00	3,80	1,55	0,69	55,09	6,54
<i>Muestra 10</i>							
10 F	0,24	1,55	2,91	1,54	0,57	61,40	6,00
10 MF	0,37	1,43	3,25	1,48	0,41	67,92	5,43
10 MC	0,69	1,95	2,98	1,41	0,69	65,97	4,79
<i>Muestra 11</i>							
11 F		2,92	6,54	3,62	0,93	10,55	8,42
11 MF		3,00	6,83	4,00	1,79	10,38	8,57
11 MC		2,37	6,38	3,96	1,11	10,23	7,72
11 C		2,78	7,50	3,82	1,18	10,32	8,76
<i>Muestra 12</i>							
12 F		1,53	4,21	1,43	0,87	26,90	6,67
12 MF		1,70	4,20	1,82	0,75	28,85	6,50
12 MC		1,70	4,78	1,48	0,97	34,03	6,36
12 C		1,74	3,98	1,56	0,79	31,08	6,12

	C 16/2	C 18	C 18/1	C 18/2	C 20	C 18/3
<i>Muestra 7</i>						
7 F	1,46	2,19	46,36	T	2,11	1,09
7 MF	2,46	2,44	45,97	T	2,19	1,42
7 MC	2,09	3,20	45,81	T	1,58	1,10
7 C	2,69	2,89	43,54	T	2,43	1,31
<i>Muestra 8</i>						
8 F	1,94	2,90	35,71	—	2,18	1,50
8 MF	2,32	2,97	34,18	—	2,32	2,35
8 MC	1,04	2,46	34,64	—	1,57	T
8 C	1,59	2,80	31,14	—	1,62	1,04
<i>Muestra 9</i>						
9 F	2,16	4,12	22,24	—	2,14	1,86
9 MF	1,86	3,30	23,12	—	1,83	1,96
9 MC	1,74	3,42	19,64	—	1,91	1,46
9 C	1,46	3,35	17,78	—	1,41	1,24
<i>Muestra 10</i>						
10 F	0,80	3,11	14,85	1,35	T	T
10 MF	1,51	3,08	9,71	T	T	1,11
10 MC	1,31	3,88	10,02	T	T	1,31
10 C	1,16	2,84	8,43	T	—	1,20
<i>Muestra 11</i>						
11 F	1,93	2,53	53,76	T	1,89	T
11 MF	3,67	3,28	48,11	T	2,44	T
11 MC	2,56	1,60	56,96	T	1,26	T
11 C	3,57	2,89	49,46	T	1,95	1,15
<i>Muestra 12</i>						
12 F	2,91	3,19	38,66	T	3,89	2,67
12 MF	2,83	2,97	39,49	T	3,06	2,87
12 MC	2,63	2,70	36,06	T	2,91	2,37
12 C	2,41	2,75	39,62	T	3,59	2,64

	C 20/1	Hidroxiest.	C	C	S. Sat.	S. Insat.		
<i>Muestra 7</i>								
7 F	5,05	3,08	3,27	0,69	24,59	75,34		
7 MF	4,30	—	3,53		27,07	72,89		
7 MC	5,41	3,60	3,40		24,27	75,75		
7 C	4,68	3,36	3,11		26,21	73,73		
<i>Muestra 8</i>								
8 F	3,44	2,60	1,75		40,67	59,34		
8 MF	3,67	3,14	2,19		40,43	59,56		
8 MC	3,70	3,39	2,06		43,39	56,62		
8 C	3,24	2,80	1,94	0,79	46,12	53,87		
<i>Muestra 9</i>								
9 F	3,69	2,24	2,48	1,06	53,64	46,37		
9 MF	3,26	3,14	1,52	0,95	53,34	46,63		
9,MC	3,08	3,16	1,80	1,31	57,95	42,05		
9 C	2,92	—	T	1,07	66,34	33,67		
<i>Muestra 10</i>								
10 F	2,48	1,37	T	0,84	69,78	30,22		
10 MF	2,53	T	0,87	0,91	76,46	23,55		
10 MC	2,62	T	0,95	1,35	76,16	23,76		
10 C	2,17	3,31	0,83	0,93	75,27	23,98		
<i>Muestra 11</i>								
11 F	4,37	3,54	T	—	27,72	72,26		
11 MF	3,83	2,97	T	—	25,33	74,53		
11 MC	2,77	T	T	2,04	26,09	72,97		
C	3,45	T	3,28	T	26,62	73,51		
<i>Muestra 12</i>								
12 F	3,39	T	3,12	0,58	40,59	59,42		
12 MF	2,62	T	2,34	T	41,53	58,47		
12 MC	2,05	T	1,95	—	47,09	52,90		
12 C	2,42	T	1,30	—	43,93	56,07		
		C 10	C 12	C 14	C 14/1	C 15	C 16	C 16/1
<i>Muestra 13</i>								
13 F			2,00	3,75	1,10	0,83	39,55	6,51
13 MF			2,25	4,29	0,97	0,81	39,41	5,86
13 MC			1,36	3,52	0,83	0,76	52,45	4,83
13 C			1,68	3,47	0,86	0,67	49,73	5,04
<i>Muestra 14</i>								
14 F		T	1,83	3,22	0,95	0,80	61,41	5,26
14 MF		T	1,39	2,42	0,79	0,90	71,43	3,28
14 MC		T	1,08	2,00	0,57	0,72	75,51	2,94
14 C		T	1,29	2,51	0,63	0,83	72,60	2,80
<i>Muestra 15</i>								
15 F			1,61	2,35	0,64	1,14	73,21	3,34
15 MF			2,23	2,58	0,88	1,65	72,02	3,19
15 MC			1,41	1,97	0,59	1,16	77,51	2,45
15 C			1,60	2,44	0,64	1,12	76,67	2,90



	C 16/2	C 18	C 18/1	C 18/2	C 20	C 18/3
<i>Muestra 13</i>						
13 F	2,7	3,03	30,97		2,16	2,80
13 MF	2,83	3,27	29,68		2,39	3,03
13 MC	2,24	3,4	22,05		1,77	2,00
13 C	1,88	2,90	24,06		1,94	2,07

*Muestra 14*

14 F	2,56	4,15	13,75			2,81
14 MF	2,29	4,42	7,26			1,90
14 MC	2,01	3,89	6,18			1,59
14 C	1,85	3,59	8,20			1,85

*Muestra 15*

15 F	0,87	4,05	9,73			
15 MF	1,59	3,62	9,17			
15 MC	0,89	3,40	7,30			
15 C	1,09	3,79	7			

	C 20/1	Hidroxiest.	C	C	S. Sat.	S. Insat.
--	--------	-------------	---	---	---------	-----------

*Muestra 13*

13 F	2,27	T	1,44	0,90	51,32	48,69
13 MF	2,32	T	1,98	0,93	52,42	47,60
13 MC	1,71	T	2,12	0,96	63,26	36,74
13 C	2,15	T	2,67	0,89	60,39	39,62

*Muestra 14*

14 F	2,11	—	1,15	T	71,41	28,59
14 MF	1,68	—	1,1	T	80,56	19,45
14 MC	1,37	—	1,22	0,91	83,20	16,79
14 C	1,43	—	1,24	1,16	80,82	19,16

*Muestra 15*

15 F	1,83	—	1,22	—	82,36	17,63
15 MF	1,91	—	1,10	—	82,10	17,84
15 MC	2,27	—	1,02	—	85,45	14,52
15 C	1,59	—	1,11	—	85,63	14,33

	Insap.	Sap.	C 16 comb.	C 16 anális.	C 16 libre	C 16 teórico
<i>Muestra 1</i>						
1 F	6,70	28,19	3,799	3,878	0,079	—
1 MF	4,35	16,24	2,467	1,950	-0,517	—
1 MC	3,73	15,70	2,115	2,126	0,011	—
1 C	5,90	24,84	3,346	3,430	0,084	—
<i>Muestra 2</i>						
2 F	4,51	27,24	2,557	—	—	0,256
2 MF	3,45	20,87	1,956	3,099	1,143	0,195
2 MC	2,73	16,49	1,548	1,969	0,421	0,154
2 C	4,16	25,12	2,359	3,059	0,700	0,235
<i>Muestra 3</i>						
3 F	4,12	24,89	2,336	7,546	5,210	5,279
3 MF	3,19	19,28	1,809	7,789	5,980	4,089
3 MC	3,10	18,73	1,758	7,346	5,588	3,973
3 C	4,67	28,23	2,648	9,643	6,995	5,987
<i>Muestra 4</i>						
4 F	3,28	28,60	1,846	3,783	1,937	0,510
4 MF	2,40	20,91	1,351	2,675	1,324	0,372
4 MC	1,84	16,02	1,036	2,233	1,197	0,286
4 C	2,99	26,06	1,683	3,299	1,616	0,465
<i>Muestra 5</i>						
5 F	3,09	26,95	1,752	8,397	4,645	5,708
5 MF	2,43	21,18	1,378	7,089	5,711	4,486
5 MC	2,29	19,98	1,299	7,327	6,038	4,231
5 C	3,23	28,76	1,832	9,914	8,082	6,078
<i>Muestra 6</i>						
6 F	3,06	26,70	1,735	11,307	9,572	10,868
6 MF	2,28	19,83	1,292	9,929	8,637	8,074
6 MC	2,79	24,26	1,582	13,168	11,586	9,878
6 C	3,17	27,66	1,797	13,703	11,906	11,259
<i>Muestra 7</i>						
7 F	2,23	33,18	1,264	3,377	2,113	0,849
7 MF	1,24	18,58	0,703	1,975	1,272	0,475
7 MC	1,26	18,78	0,714	2,018	1,304	0,480
7 C	2,00	29,89	1,134	3,033	1,899	0,765
<i>Muestra 8</i>						
8 F	1,95	29,03	1,106	8,181	7,075	6,135
8 MF	1,29	19,11	0,732	5,185	4,453	4,040
8 MC	1,25	18,55	0,709	5,786	5,077	3,921
8 C	2,18	32,41	1,236	11,013	9,777	6,850
<i>Muestra 9</i>						
9 F	1,60	23,87	0,907	9,574	8,667	9,508
9 MF	1,09	16,17	0,618	6,672	6,054	6,443
9 MC	1,62	24,14	0,919	11,044	10,125	9,616
9 C	2,53	37,72	1,435	20,780	19,345	15,026

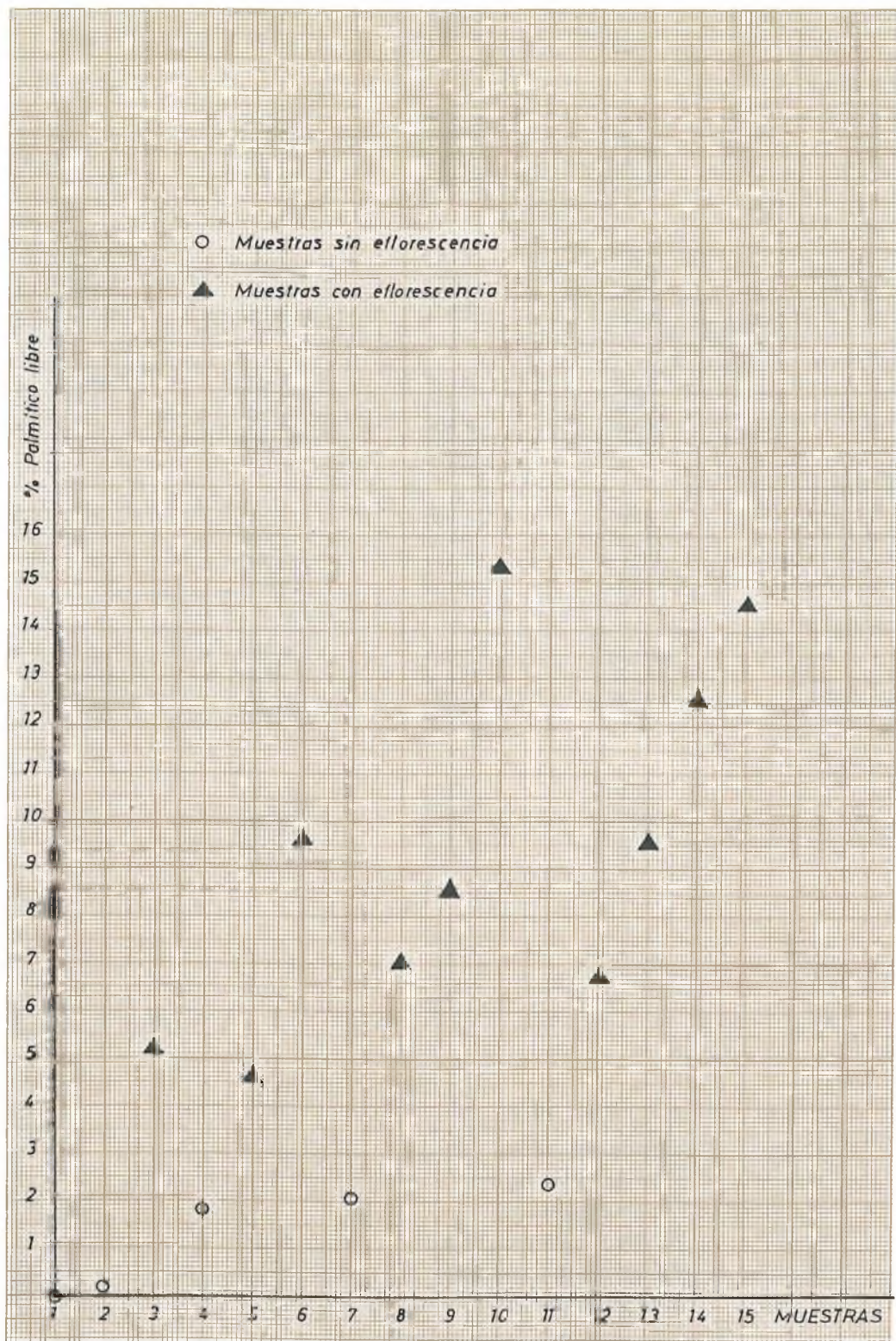
	Insap.	Sap.	C 16 comb.	C 16 anális.	C 16 libre	C 16 teórico
<i>Muestra 10</i>						
10 F	1,79	26,58	1,015	16,320	15,315	15,543
10 MF	1,23	18,30	0,697	12,429	11,732	10,700
10 MC	1,81	26,91	1,026	17,752	16,726	15,735
10 C	2,57	38,31	1,457	25,736	24,279	22,398
<i>Muestra 11</i>						
11 F	0,98	28,67	0,556	3,025	2,469	0,949
11 MF	0,59	17,21	0,334	1,786	1,452	0,570
11 MC	0,46	13,47	0,260	1,378	1,118	0,446
11 C	0,99	29,26	0,561	3,019	2,458	0,968
<i>Muestra 12</i>						
12 F	0,92	26,94	0,522	7,247	6,725	5,741
12 MF	0,65	19,02	0,369	5,487	5,118	4,053
12 MC	0,66	19,23	0,374	6,544	6,270	4,099
12 C	1,11	32,69	0,629	10,160	9,541	6,966
<i>Muestra 13</i>						
13 F	0,87	25,49	0,493	10,081	9,588	9,784
13 MF	0,63	18,55	0,357	7,310	6,953	7,119
13 MC	0,85	24,87	0,482	13,044	12,562	9,547
13 C	1,34	39,38	0,760	19,584	18,824	15,115
<i>Muestra 14</i>						
14 F	0,72	21,12	0,408	12,970	12,562	12,180
14 MF	0,66	19,29	0,374	13,779	13,405	11,132
14 MC	0,97	28,46	0,550	21,490	20,940	16,413
14 C	1,45	42,52	0,822	30,869	30,047	24,522
<i>Muestra 15</i>						
15 F	0,69	20,38	0,391	14,920	14,529	15,393
15 MF	0,62	18,24	0,352	13,136	12,784	13,779
15 MC	0,94	27,45	0,533	21,276	20,743	20,741
15 C	1,39	40,66	0,788	31,174	30,386	30,721

	C 18/1 Comb.	C 18/1 análisis	C 18/1 libre	C 18/1 teórico
<i>Muestra 1</i>				
1 F	4,672	6,331	1,659	—
1 MF	3,034	2,702	—0,332	—
1 MC	2,601	3,104	0,503	—
1 C	4,115	3,726	—0,389	—
<i>Muestra 2</i>				
2 F	3,145	—	—	3,972
2 MF	2,406	6,169	3,763	3,042
2 MC	1,904	4,197	2,293	2,404
2 C	2,901	7,297	4,396	3,663
<i>Muestra 3</i>				
3 F	2,873	2,897	0,024	—
3 MF	2,225	2,354	0,129	—
3 MC	2,162	3,102	0,940	—
3 C	3,257	4,808	1,551	—
<i>Muestra 4</i>				
4 F	2,287	11,337	9,050	7,970
4 MF	1,673	7,450	5,777	5,827
4 MC	1,283	6,021	4,738	4,465
4 C	2,085	9,359	7,274	7,263
<i>Muestra 5</i>				
5 F	2,155	7,290	5,135	3,756
5 MF	1,695	5,433	3,738	2,952
5 MC	1,597	4,613	3,016	2,785
5 C	2,253	7,466	5,213	4,000
<i>Muestra 6</i>				
6 F	2,134	4,763	2,629	—
6 MF	1,590	3,347	1,757	—
6 MC	1,946	3,251	1,305	—
6 C	2,210	3,905	1,695	—
<i>Muestra 7</i>				
7 F	1,555	15,382	13,827	13,282
7 MF	0,864	8,541	7,677	7,434
7 MC	0,878	8,603	7,725	7,517
7 C	1,394	13,014	11,620	11,962
<i>Muestra 8</i>				
8 F	1,360	10,366	9,006	7,745
8 MF	0,900	6,532	5,632	5,100
8 MC	0,872	6,426	5,554	4,950
8 C	1,520	10,092	8,572	8,647
<i>Muestra 9</i>				
9 F	1,116	5,309	4,193	3,185
9 MF	0,760	3,738	2,978	2,158
9 MC	1,130	4,741	3,611	3,221
9 C	1,764	6,707	4,943	5,033

	C 18/1 Comb.	C 18/1 análisis	C 18/1 libre	C 18/1 teórico
<i>Muestra 10</i>				
10 F	1,248	3,947	2,699	—
10 MF	0,857	1,777	0,920	—
10 MC	1,262	2,696	1,434	—
10 C	1,792	3,230	1,448	—
<i>Muestra 11</i>				
11 F	0,683	13,793	13,110	14,828
11 MF	0,411	9,252	8,841	8,902
11 MC	0,320	7,673	7,353	6,966
11 C	0,690	14,472	13,782	15,128
<i>Muestra 12</i>				
12 F	0,642	10,415	9,773	10,451
12 MF	0,453	7,511	7,058	7,379
12 MC	0,460	6,934	6,474	7,461
12 C	0,774	12,952	12,178	12,679
<i>Muestra 13</i>				
13 F	0,607	7,894	7,287	6,593
13 MF	0,439	5,506	5,067	4,797
13 MC	0,593	5,484	4,891	6,432
13 C	0,934	9,475	8,541	10,184
<i>Muestra 14</i>				
14 F	0,502	2,904	2,402	2,687
14 MF	0,460	1,400	0,940	2,455
14 MC	0,676	1,759	1,083	3,621
14 C	1,011	5,953	4,942	5,410
<i>Muestra 15</i>				
15 F	0,481	1,983	1,502	—
15 MF	0,432	1,673	1,241	—
15 MC	0,655	2,004	1,349	—
15 C	0,969	2,846	1,877	—

Las muestras que permanecieron almacenadas para observación de eflorescencias dieron los siguientes resultados:

- Muestra 1: Sin eflorescencias.
- Muestra 2: Sin eflorescencias.
- Muestra 3: Eflorescencias ligeras.
- Muestra 4: Sin eflorescencias.
- Muestra 5: Eflorescencias acusadas.
- Muestra 6: Eflorescencias ligeras.
- Muestra 7: Sin eflorescencias.



- Muestra 8: Eflorescencias acusadas.
- Muestra 9: Eflorescencias acusadas.
- Muestra 10: Eflorescencias acusadas.
- Muestra 11: Sin eflorescencias.
- Muestra 12: Eflorescencias acusadas.
- Muestra 13: Eflorescencias acusadas.
- Muestra 14: Eflorescencias acusadas.
- Muestra 15: Eflorescencias acusadas.

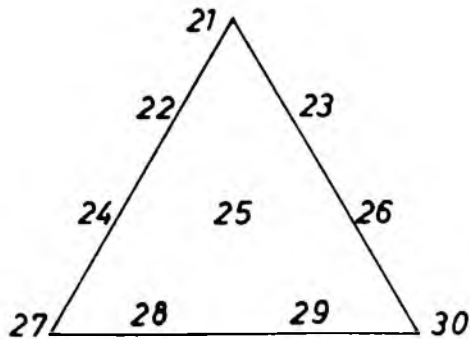
Los anteriores resultados representados gráficamente (pág. 124) permiten llegar a las siguientes conclusiones:

- a) El ácido oleico no produce eflorescencias aun a concentraciones muy elevadas por peso de piel.
- b) El ácido palmítico es causa de eflorescencias grasas a concentraciones iguales o superiores a 4,7 % sobre el peso de piel en la capa flor.
- c) El ácido oleico no ha inhibido en ningún caso la formación de eflorescencias entre los límites estudiados.
- d) Las mismas concentraciones de palmítico que en b) pero en lado carne no producen eflorescencias.
- e) La distribución de los ácidos palmítico y oleico es desigual al través de la piel.

A fin de acotar mejor el límite de aparición de eflorescencias grasas se procedió a una nueva serie de determinaciones con objeto de ampliar la zona comprendida entre los puntos 1, 2 y 3 del triángulo anterior. Se procedió al engrase, como en el caso anterior de 60 trozos de piel procedentes de la zona de la cabeza, divididos en 10 grupos de 6 trozos cada grupo. La composición de los aceites de engrase fue la siguiente:

21.—C. sulfonado	100		
22.—C. sulfonado	93,4	Acido oleico	6,6
23.—C. sulfonado	93,4	Acido oleico	—
		Acido palmit.	6,6
24.—C. sulfonado	86,6	Acido oleico	13,3
		Acido palmit.	—
25.—C. sulfonado	86,6	Acido oleico	6,6
		Acido palmit.	6,6
26.—C. sulfonado	86,6	Acido oleico	—
		Acido palmiti.	13,3
27.—C. sulfonado	80	Acido oleico	20
		Acido palmit.	—
28.—C. sulfonado	80	Acido oleico	13,3
		Acido palmit.	6,6
29.—C. sulfonado	80	Acido oleico	6,6
		Acido palmit.	13,3
30.—C. sulfonado	80	Acido oleico	—
		Acido palmit.	20

Estos engrases, al igual que en el caso anterior son pues, mezclas ternarias en las que se varían las proporciones de cada componente en fracciones del 6,6 %. Como puede observarse el punto 21 coincide con el 1 del caso anterior, el 27 con el 2 y el 30 con el 3. Gráficamente quedarían representadas por el triángulo siguiente:



Al igual que antes se han engrasado tres series de pieles, una de las cuales había sido teñida en negro, otra se dividió inmediatamente después del engrase y la tercera se analizó y dividió después de un mes de reposo en condiciones análogas a la primera (ver 2-2-1). El porcentaje de grasa ofrecido fue de 30 % sobre peso seco de piel en todos los casos.

Los resultados de las extracciones y de los análisis se dan en las tablas siguientes. Las columnas corresponden a las análogas del caso anterior y los cálculos para cada una de ellas se ha hecho de la misma manera.



Resultados de los análisis por cromatografía gas-líquido de los alcoholes grasos:

	C 14	C 14/1	C 15	C 14/2	C 16	C 16/1	C/17
<i>Muestra 21</i>							
21 F	4,65	0,47	1,62	T	36,55	8,57	1,39
21 MF	5,55	0,74	1,54	T	35,64	8,87	1,54
21 MC	5,18	0,65	1,58	T	36,12	7,39	1,55
21 C	4,02	0,47	1,47	T	36,59	7,73	1,56
<i>Muestra 22</i>							
22 F	5,97	0,54	1,35	T	34,21	8,08	1,26
22 MF	6,02	0,37	1,29	0,47	38,66	7,74	1,10
22 MC	6,33	0,57	1,45	0,45	39,66	7,76	1,32
22 C	5,01	0,51	1,54	0,39	33,54	7,10	1,46
<i>Muestra 23</i>							
23 F	6,67	T	3,94	T	32,74	8,76	2,01
23 MF	4,92	T	4,88	T	23,57	16,67	5,41
23 MC	6,27	0,92	4,68	T	35,24	8,41	1,91
23 C	6,53	T	5,28	T	30,68	9,49	T
<i>Muestra 24</i>							
24 F	4,90	0,50	1,51	T	39,36	6,13	1,57
24 MF	5,80	0,45	1,76	T	36,27	7,10	1,24
24 MC	5,71	0,55	1,97	T	39,25	6,89	1,24
24 C	5,58	0,27	1,47	0,28	36	8,38	1,30
<i>Muestra 25</i>							
25 F	5,02	0,66	1,66	0,49	35,67	8,85	1,57
25 MF	5,11	0,38	1,30	0,31	37,48	6,61	1,31
25 MC	5,31	0,45	1,39	T	32,73	7,79	1,45
25 C	5,65	0,35	1,44	T	34,67	6,98	1,36
<i>Muestra 26</i>							
26 F	5,24	0,46	1,13	T	29,84	7,42	1,94
26 MF	4,66	0,34	1,27	T	31,20	8,07	1,44
26 MC	4,83	0,43	1,50	0,34	38,57	7,85	1,15
26 C	4,70	0,45	1,56	T	32,79	7,42	1,32

	C 16/2	C 18	C 18/1	C 18/1	C 18/3 +	C 20/1	S. sat.	S. no sat.
<i>Muestra 21</i>								
21 F	2,30	5,29	36,24	T	2,91	49,50	50,49	
21 MF	2,15	4,59	34,97	1,16	3,26	48,86	51,15	
21 MC	2,26	5,58	36,19	T	3,50	50,00	49,99	
21 C	2,28	5,44	36,90	T	3,54	49,08	50,92	
<i>Muestra 22</i>								
22 F	2,10	4,99	38,19	T	3,27	47,78	52,18	
22 MF	1,60	4,76	34,82	T	3,19	51,83	48,19	
22 MC	1,70	4,90	32,83	T	3,04	53,66	46,35	
22 C	2,09	5,19	40,21	T	2,94	46,74	53,24	
<i>Muestra 23</i>								
23 F	3,67	4,29	35,47	T	2,43	49,65	50,33	
23 MF	3,88	22,90	13,24	2,71	1,81	61,68	38,31	
23 MC	4,35	4,29	30,73	T	3,19	52,39	47,60	
23 C	6,44	4,63	32,95	T	3,97	47,12	52,84	
<i>Muestra 24</i>								
24 F	2,11	6,35	35,01	T	2,52	53,69	46,27	
24 MF	1,98	5,61	35,95	T	3,79	50,68	49,27	
24 MC	1,82	5,36	34,55	T	2,63	53,53	46,44	
24 C	1,87	5,13	36,20	T	3,51	49,48	50,51	
<i>Muestra 25</i>								
25 F	2,20	5,10	35,63	T	3,16	49,02	50,99	
25 MF	1,66	4,75	38,02	T	3,06	49,95	50,04	
25 MC	2,04	5,12	40,24	T	3,46	46,00	53,98	
25 C	2,00	5,59	38,41	T	3,50	48,71	51,24	
<i>Muestra 26</i>								
26 F	2,56	5,16	41,79	T	4,41	43,31	56,64	
26 MF	2,18	5,34	41,46	T	4,03	43,91	56,08	
26 MC	1,75	4,97	35,40	T	3,21	51,01	48,99	
26 C	1,96	5,36	40,68	T	3,74	45,92	54,25	

	C 14	C 14/1	C 15	C 14/2	C 16	C 16/1	C 17
<i>Muestra 27</i>							
27 F	4,94	T	1,75	T	38,57	8,01	1,91
27 MF	4,66	T	1,52	T	37,11	8,45	2,13
27 MC	5,98	T	1,90	T	38,60	7,68	2,01
27 C	5,94	T	2,67	T	34,08	7,95	2,09
<i>Muestra 28</i>							
28 F	5,35	T	1,78	T	36,21	7,99	1,65
28 MF	5,09	T	1,43	T	34,12	7,99	1,63
28 MC	4,34	T	1,51	T	36,82	6,98	1,83
28 C	5,22	T	1,47	T	35,84	1,56	1,82
<i>Muestra 29</i>							
29 F	4,80	T	1,10	T	31,15	9,05	1,24
29 MF	4,64	T	1,25	T	31,41	8,86	1,65
29 MC	4,77	T	1,50	T	35,71	9	1,26
29 C	4,93	T	1,72	T	33,77	8,05	1,79
<i>Muestra 30</i>							
30 F	5,45	T	1,45	T	33,80	9,21	1,45
30 MF	4,67	T	1,24	T	31,28	8,64	1,58
30 MC	5,12	T	1,35	T	34,41	8,98	1,54
30 C	4,74	T	1,22	T	32,14	9,39	1,56

	C 16/2	C 18	C 18/1	C 18/2	C 18/3 + C 20/1	S. sat.	S. no sat.
<i>Muestra 27</i>							
27 F	2,049	6,41	31,63	T	4,69	53,58	46,37
27 MF	2,48	5,32	34,51	T	3,78	50,74	49,22
27 MC	2,20	6,33	31,69	T	3,58	54,82	45,15
27 C	2,62	5,70	29,98	T	8,73	50,48	49,28
<i>Muestra 28</i>							
28 F	2,12	5,31	34,11	T	5,49	50,28	49,71
28 MF	1,92	4,86	37,81	T	5,09	47,13	52,81
28 MC	2,38	5,78	33,40	T	6,84	50,28	49,60
28 C	1,82	5,09	36,47	T	4,74	49,23	50,77
<i>Muestra 29</i>							
29 F	1,45	4,49	41,91	T	4,80	42,78	57,21
29 MF	1,80	3,89	42,10	T	4,39	42,84	57,10
29 MC	1,95	4,86	36,28	T	4,65	48,10	51,88
29 C	2,24	4,86	37,01	T	5,61	47,07	52,91
<i>Muestra 30</i>							
30 F	1,83	4,48	37,33	T	4,94	46,63	53,31
30 MF	2,08	4,81	41,10	T	4,55	43,58	56,38
30 MC	1,77	4,56	37,63	T	4,65	46,98	53,03
30 C	1,82	4,18	40,68	T	4,21	43,84	56,10

Resultados de los análisis por cromatografía gas-líquido de los ácidos grasos.

	C 10	C 12	C 14	C 14/1	C 15	C 16	C 16. 1
<i>Muestra 21</i>							
21 F		5,07	10,62	4,88	1,95	12,23	13,17
21 MF		5,46	7,57	7,03	1,78	12,35	14,23
21 MC		5,44	7,67	6,03	2,43	14,93	11,34
21 C		5,27	8,67	6,19	1,54	15,25	13,35
<i>Muestra 22</i>							
22 F		5,74	7,83	5,79	1,80	15,39	12,47
22 MF		4,67	6,93	6,28	1,45	13,38	14,37
22 MC		5,05	5,50	6,47	1,72	14,94	15,61
22 C		4,55	6,83	5,55	1,03	14,61	14,12
<i>Muestra 23</i>							
23 F		4,53	9,56	4,03	1,12	24,05	12,10
23 MF		4,62	5,25	5	1,55	18,34	13,11
23 MC		5,17	4,84	6,26	2,35	21,73	12,90
23 C		4,76	4,61	4,81	1,82	17,27	13,41
<i>Muestra 24</i>							
24 F		6,82	10,33	4,73	1,38	18,02	12,88
24 MF		6,47	7,34	7,27	1,99	15,20	14,88
24 MC		6,06	11,68	3,63	1,26	16,53	10,25
24 C		6,63	12,81	5,10	1,06	13,23	13,87
<i>Muestra 25</i>							
25 F		4,77	6,66	6,95	2,16	19,48	15,24
25 MF		4,87	8,64	5,68	1,60	21,93	13,89
25 MC		5,31	8,47	5,11	1,54	20,32	15,90
25 C		5,56	8,50	6,31	1,99	21,13	15,41

	C 16/2	C 18	C 18/1	C 18/2	C 20	C 18/3
<i>Muestra 21</i>						
21 F	8,05	4,12	14,20	1,67	2,29	6,14
21 MF	9,70	4,32	13,72	1,26	1,85	8,43
21 MC	7,37	4,26	16,20	1,84	2,00	5,32
21 C	4,93	3,13	20,23	1,48	1,07	2,56
<i>Muestra 22</i>						
22 F	8,92	3,75	18,35	1,42	1,22	6,08
22 MF	5,73	2,76	25,49	1,46	1,16	3,34
22 MC	5,34	2,89	26,62		1,19	2,98
22 C	4,73	3,00	25,46		0,97	3,31
<i>Muestra 23</i>						
23 F	6,36	2,95	15,94		1,26	4,60
23 MF	9,63	3,55	17,71		1,55	9,47
23 MC	10,80	3,16	15,14		1,10	6,47
23 C	11,01	3,77	16,89		1,55	9,56
<i>Muestra 24</i>						
24 F	3,49	3,85	23,81			
24 MF	3,78	3,55	25,38			
24 MC	7,34	3,35	18,80		1,93	3,09
24 C	4,75	3,08	29,09		1,39	2,03
<i>Muestra 25</i>						
25 F	5,06	2,87	20,68		1,46	3,37
25 MF	5,99	3,95	16,23		1,07	3,20
25 MC	4,70		25,38			2,34
25 C	5,38	3,35	23,03		0,79	2,55
<i>Muestra 26</i>						
26 F	3,19	2,15	21,50			1,60
26, MF	5,00	3,39	19,74			3,27
26 MC	5,30	3,03	15,59		0,82	2,81
26 C	3,35	2,41	20,13			1,96

	C 20/1	Hidroxi. Est.	C	C	S. sat.	S. no sat.
<i>Muestra 21</i>						
21 F	6,68	5,32	1,74	1,71	36,28	63,74
21 MF	6,94	3,33	2,01		33,33	66,65
21 MC	7,47	5,48	2,21		36,73	63,26
21 C	7,21	6,51	0,93	1,68	34,93	65,07
<i>Muestra 22</i>						
22 F	6,42	3,05		1,99	35,73	64,19
22 MF	7,24	4,25		1,48	30,35	69,64
22 MC	7,76	3,91			31,30	68,70
22 C	9,72	6,12			30,99	69,01
<i>Muestra 23</i>						
23 F	1,65	10,35	1,49		43,47	56,52
23 MF	6,17	4,05			34,86	65,14
23 MC	5,43	4,59			38,55	61,59
23 C	5,63	4,86			33,78	66,17
<i>Muestra 24</i>						
24 F	5,64	6,24	2,74		40,40	59,53
24 MF	7,15	3,98	2,94		34,55	65,38
24 MC	5,11	8,74	2,21		40,81	59,17
24 C	6,96				38,20	61,80
<i>Muestra 25</i>						
25 F	6,78	4,51			37,40	62,59
25 MF	5,63	5,90	1,43		42,05	57,95
25 MC	6,40	4,47			35,64	64,30
25 C	6,00				41,32	58,68
<i>Muestra 26</i>						
26 F	7,04				45,76	54,16
26 MF	6,21	3,47			42,01	57,95
26 MC	6,21				51,67	48,33
26 C	5,83	4,27			46,91	53,07

	C 10	C 12	C 14	C 14/1	C 15	C 16	C 16/1
<i>Muestra 26</i>							
26 F		4,90	6,34	5,19	1,48	30,89	15,64
26 MF		4,06	5,05	5,97	1,07	28,44	14,29
26 MC		6,48	6,31	4,01	0,93	34,10	14,41
26 C		3,75	7,43	4,97	1,25	32,07	12,56
<i>Muestra 27</i>							
27 F		6,02	10,84	4,09	1,76	8,71	12,98
27 MF		4,99	7,76	5,75	1,34	9,90	13,08
27 MC		7,59	11,89	5,64	1,47	10,88	12,22
27 C		6,70	11,37	4,47	1,23	12,34	12,91
<i>Muestra 28</i>							
28 F	1,32	4,43	8,26	3,99	1,85	22,34	13,09
28 MF	1,32	4,54	4,42	6,27	1,12	16,68	16,01
28 MC		6,85	10,31	4,38	1,25	22,90	12,03
28 C		4,85	7,90	5,24	1,12	17,81	15,27
<i>Muestra 29</i>							
29 F	1,13	3,01	5,15	6,40	1,21	28,59	11,34
29 MF	1,34	2,85	4,96	4,12	1,12	24,66	16,18
29 MC		5,43	7,14	4,16	1,59	30,81	13,45
29 C		4,03	5,67	3,56	1,10	30,09	17,41
<i>Muestra 30</i>							
30 F		5,22	4,39	5,65	1,41	33,17	14,65
30 MF		2,33	4,95	5,29	1,36	30,91	17,30
30 MC		3,02	5,79	4,74	1,01	37,35	13,08
30 C		3,61	5,51	4,63	0,97	40,48	13,26

	C 16/2	C 18	C 18/1	C 18/2	C 20	C 18/3
<i>Muestra 27</i>						
27 F	5,06	3,38	32,32		2,02	2,80
27 MF	6,53	2,88	31,83		1,60	4,03
27 MC	5,01	3,23	29,02		1,78	1,65
27 C	5,63	2,35	26,98		1,47	3,19
<i>Muestra 28</i>						
28 F	4,63	2,79	24,48		1,36	2,51
28 MF	4,97	2,25	26,01		1,70	4,65
28 MC	3,99	2,69	22,16		1,02	1,34
28 C	4,14	2,39	26,94		1,19	2,61
<i>Muestra 29</i>						
29 F	4,12	2,36	22,53		1,29	3,55
29 MF	4,41	2,25	25,37		0,89	3,25
29 MC	4,33	3,45	20,11		1,07	2,39
29 C	3,97	2,19	22,50		1,57	2,19
<i>Muestra 30</i>						
30 F	3,88	3,33	18,65		1,42	2,06
30 MF	4,87	3,29	18,90		1,20	3,77
30 MC	3,41	2,71	18,45			1,99
30 C	3,40	2,22	17,10		0,72	2,67

	C 20/1	Hidroxi. Est.	C	C	S. sat.	S. no sat.
<i>Muestra 27</i>						
27 F	5,44	4,53			32,73	67,27
27 MF	6,29	4,02			28,47	71,53
27 MC	5,60	2,24	1,78		36,84	63,16
27 C	5,88	4,31	1,18		35,46	64,55
<i>Muestra 28</i>						
28 F	5,45	4,00	0,88		41,03	59,03
28 MF	6,73	3,34			32,02	67,98
28 MC	4,96	3,63	2,50		45,02	54,99
28 C	6,40	3,18	0,89		35,26	64,67
<i>Muestra 29</i>						
29 F	6,21	2,67	0,44		42,74	57,26
29 MF	6,04	2,56			38,07	61,93
29 MC	6,05				49,49	50,49
29 C	5,72				44,65	53,35
<i>Muestra 30</i>						
30 F	6,11				48,94	51
30 MF	5,84				44,04	55,97
30 MC	6,25	2,20			49,88	50,12
30 C	5,44				53,51	46,50



	Insap.	Sap.	C 16 Comb.	C 16 anális.	C 16 libre	C 16 teórico
<i>Muestra 21</i>						
21 F	5,94	25,00	3,368	3,057	-0,311	—
21 MF	3,36	14,16	1,905	1,748	0,157	—
21 MC	4,17	17,55	2,364	2,620	0,256	—
21 C	5,89	24,83	3,340	3,786	0,446	—
<i>Muestra 22</i>						
22 F	3,90	18,90	2,211	2,908	0,697	0,592
22 MF	3,34	16,20	1,894	2,168	0,273	0,508
22 MC	3,53	17,10	2,001	2,555	0,553	0,536
22 C	4,63	22,46	2,625	3,281	0,656	0,704
<i>Muestra 23</i>						
23 F	4,83	23,43	2,739	5,635	2,895	1,703
23 MF	3,51	17,01	1,990	3,119	1,129	1,236
23 MC	3,59	17,39	2,035	3,779	1,743	1,263
23 C	4,84	23,47	2,745	4,053	1,308	1,705
<i>Muestra 24</i>						
24 F	4,31	22,85	2,444	4,117	1,673	1,447
24 MF	3,13	16,57	1,775	2,519	0,743	1,050
24 MC	2,04	16,09	1,724	2,659	0,935	1,019
24 C	4,31	22,79	2,444	3,015	0,571	1,444
<i>Muestra 25</i>						
25 F	4,33	23,46	2,455	4,570	2,115	1,748
25 MF	3,30	17,86	1,871	3,916	2,045	1,331
25 MC	3,28	17,78	1,860	3,612	1,752	1,324
25 C	4,40	23,84	2,495	5,037	2,542	1,776
<i>Muestra 26</i>						
26 F	4,44	24,08	2,517	7,438	4,921	3,464
26 MF	2,96	16,04	1,678	4,561	2,883	2,307
26 MC	2,91	15,79	1,650	5,384	3,734	2,271
26 C	4,58	24,78	2,597	7,946	5,349	2,351
<i>Muestra 27</i>						
27 F	4,10	25,18	2,325	2,193	-0,132	0,234
27 MF	2,67	16,43	1,514	1,626	0,112	0,153
27 MC	2,41	14,78	1,366	1,608	0,242	0,137
27 C	3,83	23,52	2,172	2,902	0,730	0,219
<i>Muestra 28</i>						
28 F	4,22	25,52	2,399	5,701	3,302	1,950
28 MF	3,06	18,49	1,735	3,084	1,349	1,414
28 MC	2,75	16,63	1,559	3,808	2,249	1,271
28 C	4,06	24,57	2,302	4,376	2,073	1,878
<i>Muestra 29</i>						
29 F	3,72	22,49	2,109	6,429	4,320	3,252
29 MF	2,49	15,06	1,412	3,714	2,301	2,178
29 MC	2,89	17,50	1,639	5,392	3,752	2,530
29 C	3,92	23,70	2,223	7,131	4,908	3,428

	Insap.	Sap.	C 16 Comb.	C 16 anális.	C 16 libre	C 16 teórico
<i>Muestra 30</i>						
308F	3,44	20,82	1,951	6,906	4,974	4,431
30 MF	2,81	17,03	1,593	5,264	3,670	3,623
30 MC	3,23	19,58	1,832	7,313	5,481	4,166
30 C	3,72	22,52	2,109	9,116	7,007	4,793

	C 18/1 Comb.	C 18/1 anális.	C 18/1 libre	C 18/1 teórico
--	-----------------	-------------------	-----------------	-------------------

*Muestra 21*

21 F	4,142	3,550	-0,592	—
21 MF	2,343	1,942	-0,401	—
21 MC	2,908	2,843	-0,065	—
21 C	4,107	5,023	0,916	—

*Muestra 22*

22 F	2,719	3,468	0,747	0,940
22 MF	2,329	4,129	1,800	0,806
22 MC	2,462	4,552	2,090	0,850
22 C	3,229	5,718	2,489	1,117

*Muestra 23*

23 F	3,368	3,734	0,366	—
23 MF	2,448	3,012	0,564	—
23 MC	2,503	2,633	0,129	—
23 C	3,375	3,964	0,589	—

*Muestra 24*

24 F	3,005	5,440	2,435	2,258
24 MF	2,182	4,205	2,023	1,638
24 MC	2,120	3,025	0,904	1,591

*Muestra 25*

25 F	3,019	4,851	1,832	1,146
25 MF	2,301	2,892	0,597	0,873
25 MC	2,287	3,612	1,325	0,869
25 C	3,068	5,490	2,422	1,165

*Muestra 26*

26 F	3,096	5,177	2,081	—
26 MF	2,064	3,166	1,102	—
26 MC	2,029	2,461	0,432	—
26 C	3,194	4,183	0,989	—

*Muestra 27.*

27 F	2,859	8,138	5,279	3,663
27 MF	1,862	5,229	3,367	2,389
27 MC	1,681	4,289	2,608	2,150
27 C	2,671	6,346	3,674	3,421

	C 18/1 Comb.	C 18/1 análisis	C 18/1 libre	C 18/1 teórico
<i>Muestra 28</i>				
28 F	2,943	6,247	3,304	2,473
28 MF	2,134	4,809	2,615	1,792
28 MC	1,917	3,685	1,768	1,611
<i>Muestra 29</i>				
29 F	2,594	5,067	2,472	1,081
29 MF	1,736	3,820	2,084	0,724
29 MC	2,015	3,519	1,504	0,841
29 C	2,733	5,332	2,599	1,139
<i>Muestra 30</i>				
30 F	2,399	3,882	1,483	—
30 MF	1,959	3,218	1,259	—
30 MC	2,252	3,612	1,360	—
30 C	2,594	3,851	1,256	—

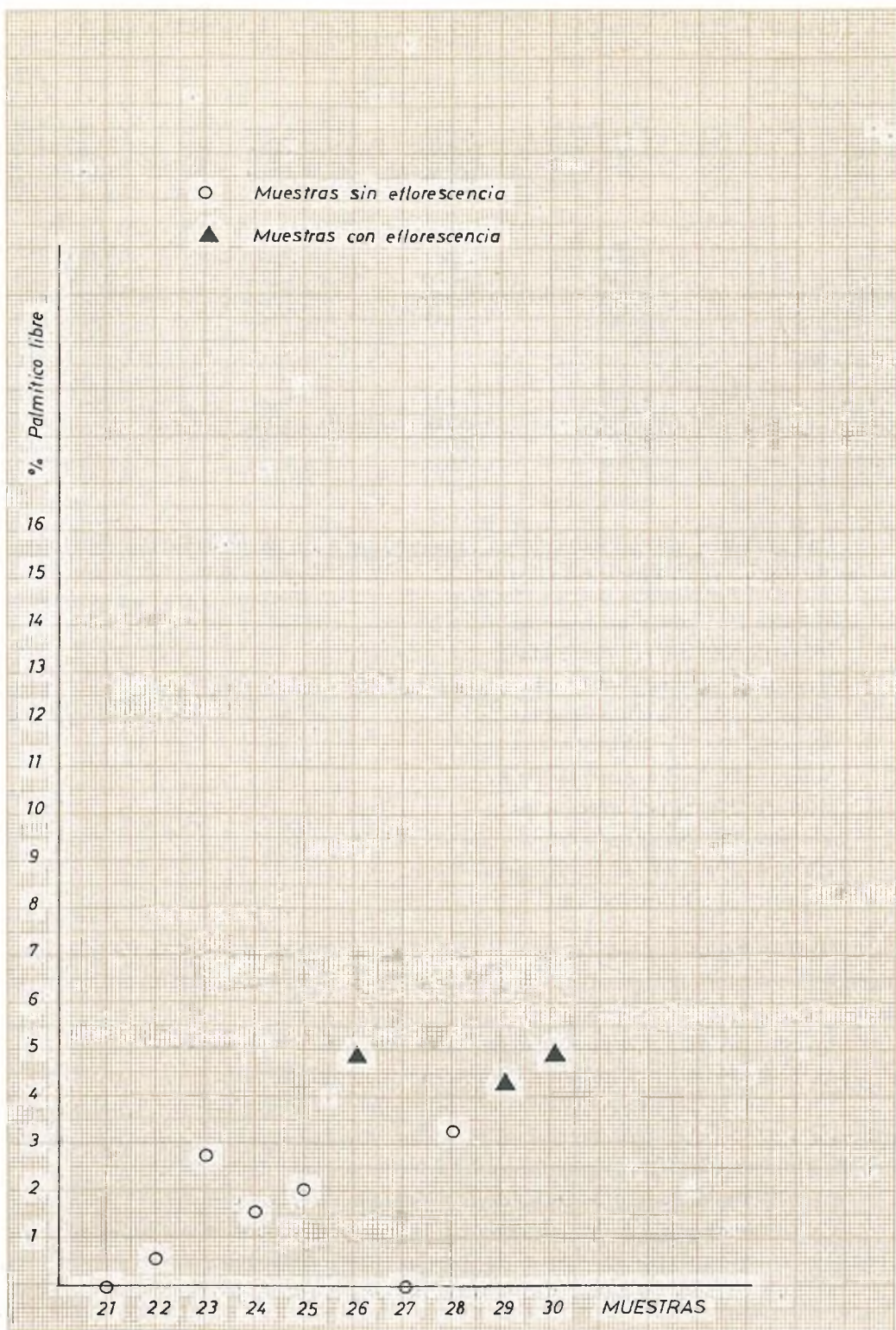
Las muestras que permanecieron almacenadas para la observación de eflorescencias dieron los siguientes resultados:

- Muestra 21: Sin eflorescencias.
- Muestra 22: Sin eflorescencias.
- Muestra 23: Sin eflorescencias.
- Muestra 24: Sin eflorescencias.
- Muestra 25: Sin eflorescencias.
- Muestra 26: Eflorescencias ligeras.
- Muestra 27: Sin eflorescencias.
- Muestra 28: Sin eflorescencias.
- Muestra 29: Eflorescencias ligeras.
- Muestra 30: Eflorescencias.

Los resultados se encuentran representados en la gráfica pág. 138 en la que en ordenadas se señalan las muestras y en abscisas los porcentajes de palmítico libre analizado en la capa flor de cada muestra.

De estos resultados se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- a) El ácido oleico no produce eflorescencias en ningún caso.
- b) El ácido palmítico produce eflorescencias a concentraciones iguales o superiores a 4,32 % sobre peso de piel en capa flor. A esta concentración se han encontrado ya eflorescencias ligeras mientras que a concentraciones de 3,3 % no.
- c) El ácido oleico no ha inhibido la formación de eflorescencias.
- d) La concentración de palmítico en la capa carne, puede ser superior a los porcentajes anteriormente dados sin que se produzcan eflorescencias.
- e) La distribución de palmítico libre es desigual a través de la piel.



De los resultados anteriores puede deducirse que el ácido oleico no tiene ninguna influencia, ni en la producción de eflorescencias grasas, ni en su inhibición.

Como en todos los casos anteriores la cantidad de grasa ofrecida a la piel se ha mantenido constante y alrededor del 30 % sobre peso de piel seca. Con objeto de precisar los límites de aparición de las eflorescencias y a la vez estudiar la posible influencia de la cantidad de grasa ofrecida, se ha preparado otra serie de mezclas de engrase, variando tanto su composición como la cantidad de grasa absorbida por la piel. Vistos los resultados precedentes sólo se varían las cantidades de ácido palmítico sin mezcla alguna de ácido oleico. También, como en los casos ya estudiados se ha procedido al engrase de tres series, una de las cuales había sido teñida en negro, otra se dividió inmediatamente después del engrase y la tercera se analizó y dividió después de un mes en reposo en condiciones análogas a las anteriores.

Las grasas preparadas han sido las siguientes:

1P = Aceite de cachalote sulfonado .....	90
Acido palmítico .....	10
3P = Aceite de cachalote sulfonado .....	70
Acido palmítico .....	30
5P = Aceite de cachalote sulfonado .....	50
Acido palmítico .....	50

Con estas tres mezclas se han engrasado 10 grupos de pieles, según el siguiente esquema:

- 1P-18 = Engrase utilizado 1P  
    Cantidad de grasa ofrecida a la piel 18 %
- 1P-22 = Engrase utilizado 1P  
    Cantidad de grasa ofrecida a la piel 22 %.
- 1P-26 = Engrase utilizado 1P.  
    Cantidad de grasa ofrecida a la piel 26 %
- 3P-12 = Engrase utilizado 3P.  
    Cantidad de grasa ofrecida a la piel 12 %.
- 3P-16 = Licor de engrase utilizado 3P.  
    Cantidad de grasa ofrecida a la piel 16 %.
- 3P-20 = Engrase utilizado 3P.  
    Cantidad de grasa ofrecida a la piel 20 %.
- 5P-4 = Engrase utilizado 5P.  
    Cantidad de grasa ofrecida a la piel 4 %.
- 5P-8 = Engrase utilizado 5P.  
    Cantidad de grasa ofrecida a la piel 8 %.
- 5P-12 = Engrase utilizado 5P.  
    Cantidad de grasa ofrecida a la piel 12 %.
- 5P-16 = Engrase utilizado 5P.  
    Cantidad de grasa ofrecida a la piel 16 %.

Los resultados de los análisis se encuentran en las tablas siguientes en las que la primera columna corresponde al % de grasa extraída sobre el peso de piel en cada capa, la segunda nos indica el % de grasa extraída para el total de la piel, la tercera el % de grasa extraída sobre peso de piel, corregido. Dicho porcentaje se calcula multiplicando el % de grasa extraída en cada capa por un factor obtenido por división del % de grasa extraída para el total de la piel (2.ª columna) por el % de grasa ofrecida. La cuarta columna nos indica el % de palmítico libre en cada capa, obtenido sobre la siguiente fórmula:

$$P \text{ libre real} = \frac{A \cdot B}{100} \cdot f$$

en la que:

A = % de grasa extraíble en cada capa.

B = % de palmítico en el licor de engrase.

f = un factor para cada capa, obtenido experimentalmente como media de los puntos del experimento 1 (triángulo) que permite obtener el ácido palmítico libre sin requerir el análisis por cromatografía gas-líquido, y que para la capa flor toma un valor de 0,969, para la media flor 1,069 para la media carne 1,05 y para la capa carne 1,06.

Finalmente, la quinta columna nos indica el ácido palmítico libre corregido obtenido según la siguiente fórmula:

$$P \text{ libre corr} = P \cdot \frac{Gt}{Go}$$

en la que:

P = Acido palmítico libre.

Gt = % de grasa extraída para el total de la piel.

Go = % de grasa ofrecida.

	% Grasa extraib.	% Grasa extraib. muestra	% Grasa extraib. corregida	% Palmítico	% Palmítico corregido
<i>Muestra 1 P 18</i>					
1 P 18 F	18,36		20,74	1,6247	1,8352
1 P 18 MF	16,63		16,53	1,6247	1,6147
1 P 18 MC	13,50		15,25	1,2944	1,4623
1 P 18 C	19,20	15,92	21,69	1,8586	2,0996
<i>Muestra 1 P 22</i>					
1 P 22 F	22,19		26,33	1,9636	2,3300
1 P 22 MF	19,24		22,83	1,8794	2,2302
1 P 22 MC	14,93		17,72	1,4315	1,6991
1 P 22 C	20,53	18,53	24,36	1,9873	2,3580

	% Grasa extraib.	% Grasa extraib. muestra	% Grasa extraib. corregida	% Palmítico	% Palmítico corregido
<i>Muestra 1P 26</i>					
1 P 26 F	25,25		30,65	2,2344	2,7123
1 P 26 MF	20,32		24,66	1,9850	2,4089
1 P 26 MC	17,26		20,95	1,6550	2,0088
1 P 26 C	23,31	21,40	28,29	2,2564	2,7385
<i>Muestra 3P 12</i>					
3 P 12 F	31,46		13,37	3,5732	3,5493
3 P 12 MF	10,78		10,71	3,1591	3,1387
3 P 12 MC	8,12		8,07	2,3358	2,3214
3 P 12 C	15,89	12,07	15,79	4,6144	4,5854
<i>Muestra 3P 16</i>					
3 P 16 F	15,89		16,90	4,2183	4,4864
3 P 16 MF	13,33		14,18	3,9065	4,1555
3 P 16 MC	12,55		13,35	3,6102	3,8402
3 P 16 C	19,73	15,03	20,99	5,7297	6,0956
<i>Muestra 3P 20</i>					
3 P 20 F	20,13		21,55	5,3440	5,7209
3 P 20 MF	18,26		19,55	5,3512	5,7294
3 P 20 MC	15,06		16,12	4,3321	4,6371
3 P 20 C	22,37	18,67	23,95	6,4964	6,9551
<i>Muestra 5P 4</i>					
5 P 4 F	8,19		5,49	3,6237	2,4290
5 P 4 MF	2,83		1,89	1,3822	0,9231
5 P 4 MC	4,58		3,07	2,1958	1,4718
5 P 4 C	9,29	5,96	6,23	2,4965	3,0153
<i>Muestra 5P 8</i>					
5 P 8 F	11,73		9,21	5,1901	4,0751
5 P 8 MF	7,82		6,14	3,8196	2,9990
5 P 8 MC	7,89		6,20	3,7828	2,9725
5 P 8 C	14,83	10,17	11,65	7,1780	5,6387
<i>Muestra 5P 12</i>					
5 P 12 F	9,84		9,79	4,3538	4,3317
5 P 12 MF	6,14		6,14	2,9990	2,9795
5 P 12 MC	11,27		11,21	5,4034	5,3746
5 P 12 C	20,80	12,05	20,69	10,0676	10,0143
<i>Muestra 5P 16</i>					
5 P 16 F	13,17		11,87	5,8273	5,2520
5 P 16 MF	12,54		11,31	6,1251	5,5243
5 P 16 MC	15,93		14,36	7,6377	6,8849
5 P 16 C	24,99	17,73	22,54	12,0956	10,9098

Las muestras que permanecieron en reposo para su observación mostraron lo siguiente:

- Muestra 1P-18: Sin eflorescencias.
- Muestra 1P-22: Sin eflorescencias.
- Muestra 1P-26: Sin eflorescencias.
- Muestra 3P-12: Eflorescencias ligeras.
- Muestra 3P-16: Eflorescencias acusadas.
- Muestra 3P-20: Sin eflorescencias.
- Muestra 5P-4: Sin eflorescencias.
- Muestra 5P-8 : Eflorescencias acusadas.
- Muestra 5P-12: Eflorescencias acusadas.
- Muestra 5P-16: Eflorescencias acusadas.

Los resultados están expresados en la gráfica de la página 143 en la que en abs-cisas se indican las muestras y en ordenadas los porcentajes de palmítico libre calculado en la capa flor de cada muestra.

De estos resultados se pueden deducir las siguientes conclusiones:

a) El ácido palmítico causa eflorescencias a concentraciones de 3,6 % sobre peso de piel en la capa flor. A esta concentración una de las muestras da eflorescencias y otra no, lo que induce a pensar que nos encontramos ante la concentración límite a partir de la cual aparecen las manchas.

El punto 3P-20 se presenta como una excepción ya que por los resultados de los análisis debería tener eflorescencias, y en cambio no han sido encontradas. Posiblemente se trate de un defecto de engrase o quizá de almacenado.

No se ha encontrado ninguna diferencia entre las muestras en que se varía el porcentaje de grasa ofrecida a la piel. Si la cantidad de palmítico por 100 gramos de piel es, en flor, superior a 3,6 se han encontrado eflorescencias independientemente de la concentración del licor de engrase. Como en los casos anteriores también se observa que la distribución de palmítico es desigual a través de la piel.

### 3.2.2. *Extensión a otros ácidos grasos.*

Los resultados obtenidos permiten suponer que posiblemente otros ácidos grasos de alto peso molecular y elevado punto de fusión pueden producir eflorescencias como ocurre con el palmítico. Entre los ácidos de alto peso molecular más comunes tanto en las grasas comerciales utilizadas en la industria de curtidos como en las naturales de la piel, se encuentran el esteárico y el mirístico. Con la misma orientación que anteriormente, se prepararon otras series destinadas a comprobar la aparición de eflorescencias grasas debidas a los ácidos citados y poder delimitar asimismo los límites a partir de los cuales aparecerán manchas. No se utilizaron ya las mezclas con ácido oleico, puesto que hemos visto que no ejercía efecto observable en la aparición de las eflorescencias.





Para estudiar el efecto del ácido esteárico se han preparado tres licores de engrase de la siguiente composición:

1E = Aceite de cachalote sulfonado .....	90 %
Acido esteárico .....	10 %
3E = Aceite de cachalote sulfonado .....	70 %
Acido esteárico .....	30 %
5E = Aceite de cachalote sulfonado .....	50 %
Acido esteárico .....	50 %

Con estas tres mezclas se han engrasado diez grupos de pieles según el siguiente esquema:

1E-18 = Engrase utilizando 1E.	Cantidad de grasa ofrecida a la piel 18 %.
1E-22 = Engrase utilizado 1E.	Cantidad de grasa ofrecida a la piel 22 %.
1E-26 = Engrase utilizando 1E.	Cantidad de grasa ofrecida a la piel 26 %.
3E-8 = Engrase utilizado 3E.	Cantidad de grasa ofrecida a la piel 8 %.
3E-12 = Engrase utilizado 3E.	Cantidad de grasa ofrecida a la piel 12 %.
3E-16 = Engrase utilizado 3E.	Cantidad de grasa ofrecida a la piel 16 %.
5E-4 = Engrase utilizado 5E.	Cantidad de grasa ofrecida a la piel 4 %.
5E-8 = Engrase utilizado 5E.	Cantidad de grasa ofrecida a la piel 8 %.
5E-12 = Engrase utilizado 5E.	Cantidad de grasa ofrecida a la piel 12 %.
5E-16 = Engrase utilizado 5E.	Cantidad de grasa ofrecida a la piel 16 %.

Como en los casos anteriores se han engrasado tres series de pieles, una teñida de negro, sobre la que se observa la aparición de eflorescencias, otra que se divide inmediatamente después del engrase y una tercera que se mantiene en almacén durante un mes en condiciones análogas a los casos anteriores y a la que se refieren los resultados de las tablas siguientes.

Las tres primeras columnas tienen el mismo significado que el caso anterior. En la cuarta el factor se ha considerado el mismo que el obtenido para el palmítico es decir 0,969 para F, 1,069 para MF, 1,05 para MC y 1,06 para C. La quinta columna nos indica el ácido esteárico libre corregido obtenido por un cálculo análogo al del palmítico.

	% Grasa extraib.	% Grasa extraib. muestra	% Grasa extraible corregida	% Esteárico	% Esteárico corregido
<i>Muestra 1 E 18</i>					
1 E 18 F	19,05		20,76	1,6871	1,8385
1 E 18 MF	16,71		18,21	1,6336	1,7803
1 E 18 MC	13,08		14,25	1,2552	1,3675
1 E 18 C	19,68	16,51	21,45	1,9066	2,0781
<i>Muestra 1 E 22</i>					
1 E 22 F	23,22		25,89	2,0565	2,2929
1 E 22 MF	19,23		21,44	1,8801	2,0961
1 E 22 MC	18,20		20,29	1,7465	1,9472
1 E 22 C	22,37	19,73	24,94	2,1672	2,4162
<i>Muestra 1 E 26</i>					
1 E 26 F	25,75		31,15	2,2805	2,7588
1 E 26 MF	23,18		28,04	2,2662	2,7414
1 E 26 MC	16,41		19,85	1,5747	1,9049
1 E 26 C	22,11	21,47	26,75	2,1420	2,5915
<i>Muestra 3 E 8</i>					
3 E 8 F	10,06		8,85	2,6728	2,3513
3 E 8 MF	5,06		4,45	1,4841	1,3051
3 E 8 MC	9,23		8,12	2,6573	7,6506
3 E 8 C	15,06	9,09	13,25	4,3771	3,8510
<i>Muestra 3E 12</i>					
3 E 12 F	13,36		13,57	3,5497	3,6054
3 E 12 MF	8,77		8,91	2,5723	2,6133
3 E 12 MC	9,37		9,51	2,6976	2,7379
3 E 12 C	16,86	11,80	17,12	4,9003	4,9759
<i>Muestra 3E 16</i>					
3 E 16 F	15,87		16,64	4,2126	4,4211
3 E 16 MF	13,07		13,71	3,8334	4,0212
3 E 16 MC	13,01		13,64	3,7456	3,9270
3 E 16 C	19,28	15,25	20,22	5,6036	5,8769
<i>Muestra 5E 4</i>					
5 E 4 F	7,86		5,75	3,4806	2,5506
5 E 4 MF	3,12		2,28	1,5251	1,1145
5 E 4 MC	3,46		2,53	1,6602	1,2140
5 E 4 C	9,88	5,45	7,24	4,7860	3,5071
<i>Muestra 5E 8</i>					
5 E 8 F	10,17		7,98	4,5035	3,5337
5 E 8 MF	6,79		5,33	3,3192	2,6055
5 E 8 MC	9,45		7,41	4,5345	3,5556
5 E 8 C	15,57	10,19	12,22	7,5423	5,9195
<i>Muestra 5E 12</i>					
5 E 12 F	12,14		10,70	5,3759	4,7383
5 E 12 MF	9,06		7,99	4,4289	3,9059
5 E 12 MC	11,42		10,07	5,4798	4,8319
5 E 12 C	19,37	13,60	17,08	9,3831	8,2738

	% Grasa extraib.	% Grasa extraib. muestra	% Grasa extraible corregida	% Esteárico	% Esteárico corregido
<i>Muestra 5E 16</i>					
5 E 16 F	15,64		14,67	6,9258	6,5605
5 E 16 MF	12,25		11,49	5,9883	5,6168
5 E 16 MC	16,17		15,16	7,7590	7,2745
5 E 16 C	23,73	17,05	22,25	11,4946	10,7782

Las muestras que permanecieron almacenadas permitieron las siguientes observaciones:

- Muestra 1E-18: Sin eflorescencias.
- Muestra 1E-22: Sin eflorescencias.
- Muestra 1E-26: Sin eflorescencias.
- Muestra 3E-8 : Sin eflorescencias.
- Muestra 3E-12: Con eflorescencias.
- Muestra 3E-16: Eflorescencias acusadas.
- Muestra 5E-4 : Sin eflorescencias.
- Muestra 5E-8 : Eflorescencias ligeras.
- Muestra 5E-12: Eflorescencias acusadas.
- Muestra 5E-16: Eflorescencias acusadas.

Gráficamente los resultados se muestran en la página 147.

De todas las observaciones realizadas se pueden deducir las siguientes conclusiones:

a) El ácido esteárico causa eflorescencia a concentraciones de 3,5 % sobre peso de piel en la capa flor. Como a esta concentración una muestra presenta eflorescencia y otra no, puede considerarse como la concentración límite.

b) El ácido esteárico se comporta de forma análoga al palmítico aunque la concentración límite sea inferior a la del palmítico, lo que es de esperar a causa de ser más elevado su punto de fusión.

c) No se ha encontrado ninguna diferencia, a efectos de eflorescencias, entre las pieles engrasadas con un licor más concentrado. En cualquier caso lo que regula la aparición de eflorescencias es la concentración de ácido esteárico en la capa flor.

d) La distribución de esteárico es desigual a través de la piel.

e) Las eflorescencias debidas al ácido esteárico tienen un aspecto distinto a las de palmítico pues los cristales son de menor tamaño y dan la impresión de una lámina blanquecina sobre la superficie de la piel.

f) Concentraciones de esteárico superiores a 3,5 % en capa carne no producen eflorescencias. No se ha determinado en esta capa la concentración límite.

Para las series con ácido mirístico se han preparado al igual que en los casos anteriores tres engrases con la siguiente composición:



Estéreoico libre

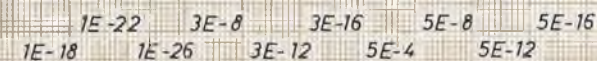
%

16  
15  
14  
13  
12  
11  
10  
9  
8  
7  
6  
5  
4  
3  
2  
1  
0

○ Muestras sin eflorescencia

▲ " con " "

1E-18 1E-22 1E-26 3E-8 3E-12 3E-16 5E-4 5E-8 5E-12 5E-16 Muestras



1M = Aceite de cachalote sulfonado .....	90 %
Acido mirístico .....	10 %
3M = Aceite de cachalote sulfonado .....	70 %
Acido mirístico .....	30 %
5M = Aceite de cachalote sulfonado .....	50 %
Acido mirístico .....	50 %

Con estas tres mezclas se han engrasado trece grupos según el siguiente esquema:

- 1M-18: Engrase utilizado 1M.  
Cantidad de grasa ofrecida a la piel 18 %.
- 1M-22: Engrase utilizado 1M.  
Cantidad de grasa ofrecida a la piel 22 %.
- 1M-26: Engrase utilizado 1M.  
Cantidad de grasa ofrecida a la piel 26 %.
- 1M-30: Engrase utilizado 1M.  
Cantidad de grasa ofrecida a la piel 30 %.
- 3M-12: Engrase utilizado 3M.  
Cantidad de grasa ofrecida a la piel 12 %.
- 3M-16: Engrase utilizado 3M.  
Cantidad de grasa ofrecida a la piel 16 %.
- 3M-20: Engrase utilizado 3M.  
Cantidad de grasa ofrecida a la piel 20 %.
- 3M-24: Engrase utilizado 3M.  
Cantidad de grasa ofrecida a la piel 24 %.
- 5M-4 : Engrase utilizado 5M.  
Cantidad de grasa ofrecida a la piel 4 %.
- 5M-8 : Engrase utilizado 5M.  
Cantidad de grasa ofrecida a la piel 8 %.
- 5M-12: Engrase utilizado 5M.  
Cantidad de grasa ofrecida a la piel 12 %.
- 5M-16: Engrase utilizado 5M.  
Cantidad de grasa ofrecida a la piel 16 %.
- 5M-20: Engrase utilizado 5M.  
Cantidad de grasa ofrecida a la piel 20 %.

Igual que en los casos anteriores se utilizan tres series de pieles, una teñida en negro al objeto de comprobar la apariencia de eflorescencias, otra que se divide inmediatamente después del engrase y una tercera que se almacena en condiciones análogas a las anteriores y que al cabo de un mes se divide y analiza. Los resultados se refieren a esta última serie.

En las tablas siguientes, las columnas corresponden exactamente a las correspondientes al ácido esteárico, calculadas de forma análoga.

	% Grasa extraíble	% Grasa extraíble muestra	% Grasa extraíble corregida	% Mirístico	% Mirístico corregido
<i>Muestra 1M 18</i>					
1 M 18 F	19,96		21,71	1,7677	1,9226
1 M 18 MF	17,48		19,01	1,7089	1,8586
1 M 18 MC	12,57		13,67	1,2062	1,3118
1 M 18 C	18,53	16,54	20,16	1,7952	1,9531
<i>Muestra 1M 22</i>					
1 M 22 F	22,73		27,07	2,0130	2,3974
1 M 22 MF	15,95		18,99	1,5594	1,8565
1 M 22 MC	14,22		16,93	1,3646	1,6247
1 M 22 C	21,53	18,47	25,64	2,0858	2,4840
<i>Muestra 1M 26</i>					
1 M 26 F	24,68		29,60	2,2017	2,6215
1 M 26 MF	21,61		25,73	2,1127	2,5156
1 M 26 MC	18,73		22,30	1,7974	2,1401
1 M 26 C	22,35	21,82	26,61	2,1652	2,5780
<i>Muestra 1M 30</i>					
1 M 30 F	28,78		35,57	2,5488	3,1502
1 M 30 MF	24,71		30,54	2,4158	2,9858
1 M 30 MC	19,51		24,11	1,8723	2,3137
1 M 30 C	23,75	24,27	29,35	2,3009	2,8434
<i>Muestra 3M 12</i>					
3 M 12 F	14,07		12,73	3,7383	3,3822
3 M 12 MF	8,70		7,87	2,5517	2,3083
3 M 12 MC	11,40		10,31	3,2820	2,9683
3 M 12 C	18,57	13,25	16,80	5,3953	4,8828
<i>Muestra 3 M 16</i>					
3 M 16 F	14,16		15,87	3,7622	4,2166
3 M 16 MF	9,32		10,44	2,7336	3,0621
3 M 16 MC	10,71		12,00	3,0834	3,4549
3 M 16 C	21,61	14,27	24,22	6,2809	7,0395
<i>Muestra 3 M 20</i>					
3 M 20 F	12,20		14,98	3,2414	3,9801
3 M 20 MF	12,70		15,59	3,7250	4,5726
3 M 20 MC	14,41		17,69	4,1487	5,0930
3 M 20 C	23,12	16,28	28,39	6,7198	8,2515
<i>Muestra 3 M 24</i>					
3 M 24 F	20,56		22,84	5,4627	6,0685
3 M 24 MF	19,36		21,50	5,6785	6,3062
3 M 24 MC	19,67		21,85	5,6631	6,2907
3 M 24 C	25,30	21,59	28,10	7,3534	8,1673
<i>Muestra 5 M 4</i>					
5 M 4 F	6,77		5,20	2,9978	2,3027
5 M 4 MF	3,32		2,55	1,6229	1,2465
5 M 4 MC	3,82		2,93	1,8329	1,4059
5 M 4 C	9,49	5,20	7,29	4,5971	3,5313

	% Grasa extraíb.	% Grasa extraíb. muestra	% Grasa extraíble corregida	% Mirístico	% Mirístico corregido
<i>Muestra 5 M 8</i>					
5 M 8 F	9,10		8,73	4,0297	3,9896
5 M 8 MF	4,90		4,70	2,3953	2,2976
5 M 8 MC	4,91		4,71	2,3559	2,2600
5 M 8 C	16,45	8,33	15,79	7,9686	7,6489
<i>Muestra 5 M 12</i>					
5 M 12 F	10,76		10,83	4,7648	4,7948
5 M 12 MF	6,25		6,29	3,0552	3,0748
5 M 12 MC	9,86		9,92	4,7313	4,7600
5 M 12 C	19,92	11,19	20,05	9,6496	9,7125
<i>Muestra 5 M 16</i>					
5 M 16 F	12,50		13,06	5,5354	5,7833
5 M 16 MF	9,32		9,73	4,5560	4,7565
5 M 16 MC	10,53		11,00	5,0528	5,2783
5 M 16 C	24,33	15,31	25,42	11,7859	12,3129
<i>Muestra 5 M 20</i>					
5 M 20 F	15,89		17,20	7,0365	7,6167
5 M 20 MF	13,84		14,98	6,7656	7,3229
5 M 20 MC	15,42		16,69	7,0469	8,0086
5 M 20 C	25,91	18,46	28,06	12,5512	13,5928

En las muestras almacenadas, se observa lo siguiente:

- Muestra 1M-18: Sin eflorescencias.
- Muestra 1M-22: Sin eflorescencias.
- Muestra 1M-26: Sin eflorescencias.
- Muestra 1M-30: Sin eflorescencias.
- Muestra 3M-12: Sin eflorescencias.
- Muestra 3M-16: Sin eflorescencias.
- Muestra 3M-20: Sin eflorescencias.
- Muestra:3M-24: Sin eflorescencias.
- Muestra 5M-4 : Sin eflorescencias.
- Muestra 5M-8 : Sin eflorescencias.
- Muestra 5M-12: Eflorescencia acusada.
- Muestra 5M-16: Eflorescencia muy acusada.
- Muestra 5M-20: Eflorescencia muy acusada.

Como en los casos anteriores la figura de la página 151 permite ver la representación gráfica en función del ácido libre en capa flor.

De estos resultados se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- a) El ácido mirístico causa eflorescencias a concentraciones superiores a 4,6 % sobre peso de piel en capa flor.





Aunque la muestra 3M-24 debería presentar eflorescencia de acuerdo con lo anterior, no la acusa quizá por alguna deficiencia en su almacenaje.

b) El ácido mirístico se comporta de manera análoga al palmítico, con la diferencia que las concentraciones necesarias para la aparición de eflorescencias son superiores, lo que era de esperar dado su punto de fusión más bajo.

c) No se ha encontrado ninguna diferencia a efecto de eflorescencias, entre las pieles engrasadas con un licor de engrase más concentrado en ácido graso libre y otro menos concentrado. Las eflorescencias dependen sólo de las concentraciones de mirístico en capa flor.

d) La distribución de mirístico es desigual al través de la piel.

e) Sus eflorescencias tienen un aspecto algo diferente a las debidas a palmítico o esteárico, ya que aparecen como cristales de mayor tamaño agrupándose en puntos con ramificaciones claras.

f) Concentraciones superiores a 4,6 % de ácido mirístico en capa carne no producen eflorescencias. En esta capa no se ha determinado la concentración límite.

### 3.3. *Distribución cuantitativa de la grasa en la piel.*

En todos los experimentos realizados con objeto de estudiar la producción experimental de la eflorescencia grasa (capítulo 3-2) se ha observado que la distribución de la grasa dentro de la piel variaba sensiblemente, dependiendo de la composición de la mezcla, de la cantidad de grasa absorbida y del tiempo de reposo. Puesto que las eflorescencias están relacionadas directamente con la cantidad y composición de la grasa que queda en la capa flor, hemos procedido a un estudio más completo de la distribución de la grasa, con objeto de poder precisar en forma cuantitativa sus características y condicionamientos.

#### 3.3.1. *Efecto de la composición de la mezcla de engrase.*

El efecto de la composición de la mezcla de engrase sobre la distribución cuantitativa de la grasa en la piel, se estudia preparando una primera serie experimental, engrasando los trozos con una mezcla ternaria de aceite de cachalote sulfonado, ácido oleico y ácido palmítico y utilizando licores de engrase análogos a los preparados anteriormente (capítulo 3-2-1). De las tres series engrasadas en dicho caso se utilizan ahora los resultados de la segunda, o sea, la que ha sido dividida inmediatamente después del engrase.

Los resultados de los análisis que se transcriben a continuación se han calculado de manera análoga al caso anterior.

	% Grasa extraíble	% Grasa combinada	% Grasa total	% Grasa ext. corregida	% Grasa comb. corregida
<i>Muestra 1</i>					
1 F	31,83	2,72		36,40	3,11
1 MF	17,49	1,88		20,79	2,15
1 MC	20,62	2,21		23,58	2,52
1 C	20,92	2,75	26,23	23,92	3,14
<i>Muestra 2</i>					
2 F	33,84	1,94		34,64	1,98
2 MF	25,04	3,02		25,63	3,09
2 MC	19,95	3,17		20,42	3,24
2 C	29,71	2,37	29,30	30,41	2,42
<i>Muestra 3</i>					
3 F	28,03	1,95		31,97	2,22
3 MF	19,05	1,45		21,73	1,65
3 MC	17,95	1,85		20,47	2,11
3 C	30,93	2,05	26,30	30,41	2,42
<i>Muestra 4</i>					
4 F	32,73	1,43		34,03	1,48
4 MF	25,28	2,55		26,28	2,65
4 MC	17,98	2,74		18,64	2,84
4 C	30,70	1,83	28,85	31,92	1,90
<i>Muestra 5</i>					
5 F	28,88	1,39		29,84	1,43
5 MF	26,49	1,51		27,37	1,56
5 MC	20,72	1,73		21,41	1,78
5 C	31,50	2,32	29,03	32,55	2,39
<i>Muestra 6</i>					
6 F	17,64	1,02		20,63	1,19
6 MF	15,21	1,15		1,34	
6 MC	22,44	1,98		26,24	2,31
6 C	36,43	1,69	25,65	42,60	1,97
<i>Muestra 7</i>					
7 F	29,06	0,57		32,28	0,63
7 MF	24,47	1,33		27,18	1,47
7 MC	17,78	2,06		19,75	2,28
7 C	29,45	1,83	27,00	32,72	2,03
<i>Muestra 8</i>					
8 F	27,31	1,38		27,80	1,40
8 MF	19,13	1,32		19,47	1,34
8 MC	21,12	2,53		21,49	2,57
8 C	36,50	2,18	29,47	37,15	2,19
<i>Muestra 9</i>					
9 F	22,46	0,90		24,21	0,97
9 MF	15,42	1,00		16,62	1,07
9 MC	22,28	1,90		24,01	2,04
9 C	38,12	1,89	27,83	41,09	2,03

	% Grasa extraíble	% Grasa combinada	% Grasa total	% Grasa ext. corregida	% Grasa comb. corregida
<i>Muestra 10</i>					
10 F	17,99	1,18		19,37	1,27
10 MF	18,66	1,15		20,10	1,23
10 MC	26,20	1,83		28,22	1,97
10 C	41,28	1,33	27,85	44,46	1,43
<i>Muestra 11</i>					
11 F	24,88	1,39		30,94	1,72
11 MF	15,32	1,78		19,15	2,21
11 MC	16,20	2,25		20,14	2,79
11 C	30,86	1,99	24,13	38,36	2,47
<i>Muestra 12</i>					
12 F	29,35	0,73		34,00	0,84
12 MF	20,05	1,39		23,23	1,61
12 MC	20,49	2,90		23,74	3,36
12 C	36,92	3,98	25,89	42,78	4,61
<i>Muestra 13</i>					
13 F	20,56	0,75		22,60	0,82
13 MF	15,40	1,08		16,92	1,18
13 MC	19,63	1,94		21,57	2,13
13 C	40,76	1,58	27,29	44,80	1,73
<i>Muestra 14</i>					
14 F	19,47	0,64		20,81	0,68
14 MF	16,17	0,90		17,28	0,96
14 MC	27,31	1,52		29,19	1,62
14 C	32,36	0,86	28,06	45,28	0,91
<i>Muestra 15</i>					
15 F	21,03	0,42		22,13	0,44
15 MF	15,92	1,63		16,75	1,71
15 MC	26,10	1,65		27,47	1,73
15 C	38,16	1,20	28,50	40,16	1,26

Resultados de los análisis por cromatografía gas-líquido de los ácidos grasos:

	C 10	C 12	C 14	C 14/1	C 14/2	C 16	C 16/1
<i>Muestra 1</i>							
1 F		1,77	6,37	3,45	1,46	13,34	18,53
1 MF		1,35	5,19	3,01	—	10,54	11,27
1 MC		1,01	7,01	2,81	—	16,50	18,30
1 C		—	—	—	—	—	—
<i>Muestra 2</i>							
2 F		2,86	8,92	6,25	0,82	12,99	15,67
2 MF		3,57	6,70	5,47	0,98	15,18	15,61
2 MC		2,04	12,82	4,07	0,79	16,37	15,65
2 C		1,97	6,39	6,81	0,82	13,94	16,81
<i>Muestra 3</i>							
3 F		1,06	4,76	3,61	—	30,56	19,02
3 MF		0,86	4,66	3,18	—	43,54	14,55
3 MC		1,37	3,66	2,68	0,82	43,84	13,75
3 C		2,33	3,08	3,72	0,58	41,74	14,95
<i>Muestra 4</i>							
4 F		1,55	5,05	4,67	0,40	12,69	12,21
4 MF		1,75	6,33	5,11	0,50	8,75	16,38
4 MC		1,55	4,57	5,43	0,50	12,15	12,86
4 C		1,36	4,04	5,10	0,34	8,01	15,34
<i>Muestra 5</i>							
5 F		1,29	4,49	3,99	0,63	35,50	10,75
5 MF		1,29	3,20	4,67	0,88	34,58	13,01
5 MC		1,50	3,05	3,74	—	32,73	11,48
5 C		1,14	3,40	4,68	—	33,46	15,22
<i>Muestra 6</i>							
6 F		1,16	3,45	1,98	1,12	53,92	10,38
6 MF		2,10	2,52	1,52	1,33	60,97	8,37
6 MC		1,04	2,25	1,97	0,65	57,19	11,37
6 C		1,53	3,43	1,86	0,88	53,95	11,12

	C 16/2	C 18	C 18/1	C 18/2	C 20
<i>Muestra 1</i>					
1 F	9,00	5,16	20,75	2,87	6,20
1 MF	3,62	2,03	19,84	16,94	16,94
1 MC	5,72	3,45	30,50	3,18	1,91
1 C	—	—	—	—	—
<i>Muestra 2</i>					
2 F	2,98	2,46	35,55	1,87	0,18
2 MF	6,50	2,54	36,43	1,04	—
2 MC	5,64	4,22	31,38	2,64	—
2 C	3,19	1,83	32,53	2,57	1,16
<i>Muestra 3</i>					
3 F	3,21	2,06	18,79	—	1,30
3 MF	4,01	2,56	17,18	1,22	1,53
3 MC	4,21	2,59	14,81	1,17	2,88
3 C	4,25	2,83	16,27	1,12	2,94
<i>Muestra 4</i>					
4 F	5,32	3,30	41,72	4,34	2,68
4 MF	3,51	1,33	45,61	2,33	2,00
4 MC	2,58	1,55	48,03	2,99	1,51
4 C	2,54	1,34	49,13	3,26	1,63
<i>Muestra 5</i>					
5 F	3,83	2,97	28,59	2,11	1,64
5 MF	4,71	2,80	26,36	2,52	2,27
5 MC	1,40	2,20	28,52	2,13	—
5 C	3,20	2,40	26,92	2,28	0,96
<i>Muestra 6</i>					
6 F	4,08	2,64	10,21	1,94	2,69
6 MF	2,60	2,10	9,49	1,26	1,72
6 MC	3,69	3,32	9,62	—	3,04
6 C	3,06	2,65	11,80	—	1,76

	C 20/1	C 22/1	C	S. Satur.	S. Insatu
<i>Muestra 1</i>					
1 F	7,44	3,60		32,84	67,10
1 MF	5,64	3,55		36,05	63,87
1 MC	8,30	1,91		45,63	54,97
1 C	—	—		—	—
<i>Muestra 2</i>					
2 F	6,08	3,36		27,41	72,58
2 MF	4,34	1,64		27,99	72,01
2 MC	4,37	T		35,45	64,54
2 C	6,79	5,05		25,29	74,57
<i>Muestra 3</i>					
3 F	13,75	1,83		39,74	60,21
3 MF	4,12	2,58		53,15	46,84
3 MC	5,69	2,48		54,34	45,61
3 C	4,07	2,10		52,92	47,06
<i>Muestra 4</i>					
4 F	4,76	1,22		26,49	73,51
4 MF	5,05	1,33		20,16	79,82
4 MC	5,42	0,86		21,33	78,67
4 C	4,93	2,94		16,38	83,58
<i>Muestra 5</i>					
5 F	4,17	T		45,89	54,07
5 MF	3,86	0,84		44,14	56,86
5 MC	4,20	9,01		39,48	60,48
5 C	3,73	2,56		41,36	58,59
<i>Muestra 6</i>					
6 F	4,40	2,02		63,86	36,13
6 MF	3,47	2,52		69,41	30,56
6 MC	3,79	2,07		66,84	33,16
6 C	3,57	4,39		63,32	36,68

	C 10	C 12	C 14	C 14/1	C 14/2	C 16	C 16/1
<i>Muestra 7</i>							
7 F		1,82	3,56	2,57	0,43	11,80	9,80
7 MF		2,17	7,12	2,13	1,02	11,00	11,60
7 MC		1,29	8,98	3,38	0,60	10,80	9,40
7 C							
<i>Muestra 8</i>							
8 F		1,78	8,09	2,65	—	32,63	11,76
8 MF		1,17	5,43	3,05	—	53,31	8,79
8 MC		1,42	7,26	—	—	50,73	6,84
8 C		1,71	4,97	1,74	1,79	41,69	9,82
<i>Muestra 9</i>							
9 F							
9 MF							
9 MC		1,02	2,72	1,77	1,08	63,28	6,90
9 C							
<i>Muestra 10</i>							
10 F		0,68	2,20	0,68	1,01	72,21	4,59
10 MF		9,04	2,10	0,70	0,90	73,12	2,92
10 MC		0,93	2,57	0,62	0,85	77,25	3,97
10 C		1,61	1,92	0,98	0,95	71,63	5,10
<i>Muestra 11</i>							
11 F		2,61	6,14	3,91	0,90	14,61	6,96
11 MF		1,88	7,44	2,82	1,90	18,21	8,02
11 MC	2,22	3,64	5,23	4	1,30	12,13	8,13
11 C	1,93	2,78	4,73	4,94	1,12	13,63	10,09
<i>Muestra 12</i>							
12 F	2,04	2,56	4,57	4,19	1,49	15,27	8,42
12 MF		0,92	4,24	2,01	1,21	34,75	6,46
12 MC	0,50	1,69	3,26	1,44	2,11	50,30	4,21
12 C	2,54	1,40	3,13	2,92	—	36,06	6,07



	C 16/2	C 18	C 18/1	C 18/2	C 20
<i>Muestra 7</i>					
7 F	5,65	1,55	53,50	3,02	1,93
7 MF	4,82	2,07	51,20	1,85	2,12
7 MC	3,10	2,20	51,80	3,50	1,80
7 C					
<i>Muestra 8</i>					
8 F	3,48	1,74	31,66	2,07	0,88
8 MF	2,71	2,61	20,74	1,68	0,47
8 MC	4,59	1,61	23,75	1,68	2,07
8 C	4,19	2,20	25,75	2,08	1,63
<i>Muestra 9</i>					
9 F					
9 MF					
9 MC	2,89	1,99	12,79	1,56	0,45
9 C					
<i>Muestra 10</i>					
10 F	3,50	3,77	5,53	0,97	2,09
10 MF	1,99	2,51	2,97	0,57	1,83
10 MC	1,97	2,49	4,18	0,39	1,77
10 C	2,60	2,89	5,55	0,47	2,04
<i>Muestra 11</i>					
11 F	4,56	3,13	46,75	1,39	2,08
11 MF	6,18	6,06	32,92	2,56	
11 MC	5,03	4,64	36,63	2,01	1,45
11 C	4,33	3,45	32,20	3,45	2,55
<i>Muestra 12</i>					
12 F	3,98	4,36	38,25	2,40	1,92
12 MF	3,68	4,07	34,73	1,43	1,80
12 MC	3,07	3,51	18,97	1,75	0,84
12 C	3,04	2,42	30,14	1,72	1,34

	C 20/1	C 22/1	C	S. Satur.	S. Insatur.		
<i>Muestra 7</i>							
7 F	2,91	1,29		64,20	35,63		
7 MF	2,07	0,93		60,23	39,86		
7 MC	3,10	T		37,55	62,40		
7 C	—	—		—	—		
<i>Muestra 8</i>							
8 F	3,21	T		45,12	54,83		
8 MF	T	T		62,99	36,97		
8 MC	T	T		63,09	36,86		
8 C	2,37	T		52,20	47,74		
<i>Muestra 9</i>							
9 F							
9 MF							
9 MC	2,25	1,26		69,46	30,50		
9 C							
<i>Muestra 10</i>							
10 F	1,52	1,19		80,95	18,99		
10 MF	1,29	T		88,60	11,34		
10 MC	1,28	1,69		85,01	14,95		
10 C	1,53	2,69		80,09	19,87		
<i>Muestra 11</i>							
11 F	3,57	T		28,57	71,40		
11 MF	7,31	4,57		33,59	66,28		
11 MC	2,11	3,55		32,15	67,13		
11 C	2,22	1,07		30,14	69,78		
<i>Muestra 12</i>							
12 F	2,08	6,83		32,26	67,68		
12 MF	1,86	2,75		45,78	54,13		
12 MC	1,60	4,96		38,11	61,79		
12 C	1,50	6,22		48,34	51,61		
	C 10	C 12	C 14	C 14/1	C 14/2	C 16	C 16/18
<i>Muestra 13</i>							
13 F		2,26	3,97	1,06	1,40	55,31	4,89
13 MF		2,51	4,38	1,18	2,26	56,28	5,07
13 MC		2,32	5,00	1,14	1,60	56,73	5,18
13 C		1,74	3,78	1,31	1,34	52,34	5,10
<i>Muestra 14</i>							
14 F		1,89	2,48	0,82	1,57	72,55	3,15
14 MF		1,34	1,87	0,81	0,97	79,55	2,82
14 MC		1,69	2,12	0,57	1,14	77,45	3,16
14 C		1,66	1,90	0,86	0,96	74,05	3,85
<i>Muestra 15</i>							
15 F		1,96	2,74	0,84	1,19	71,10	3,45
15 MF		1,54	2,33	0,87	0,88	76,84	2,58
15 MC		1,54	2,33	0,70	0,79	76,83	2,58
15 C		1,75	2,54	0,75	1,32	71,88	4,16

	C 16/2	C 18	C 18/1	C 18/2	C 20
<i>Muestra 13</i>					
13 F	4,46	4,38	16,37	1,07	1,13
13 MF	4,67	4,23	12,83	1,30	1,82
13 MC	4,00	4,82	13,55	1,28	1,15
13 C	2,95	3,63	22,16	1,23	1,20
<i>Muestra 14</i>					
14 F	2,66	3,70	7,86	1,13	1,04
14 MF	2,01	3,44	4,28	0,84	1,10
14 MC	1,66	3,47	5,61	0,51	1,21
14 C	2,08	3,51	7,52	1,28	1,18
<i>Muestra 15</i>					
15 F	2,30	4,07	8,82	0,77	1,41
15 MF	1,93	3,83	5,24	0,90	1,02
15 MC	1,89	4,37	5,13	0,95	0,99
15 C	2,12	3,98	7,7		1,97

	C 20/1	C 22/M	C	S. Satur.	S. Insatu.
<i>Muestra 13</i>					
13 F	1,78	1,86		67,05	32,89
13 MF	1,74	1,64		69,22	30,69
13 MC	1,65	1,54		70,02	29,94
13 C	1,60	1,55		62,69	37,24
<i>Muestra 14</i>					
14 F	1,10	T		81,66	18,29
14 MF	0,91	T		87,30	12,64
14 MC	1,19	T		85,94	13,94
14 C	1,11	T		82,30	17,66
<i>Muestra 15</i>					
15 F	1,29	T		81,28	18,66
15 MF	0,97	0,98		85,56	14,35
15 MC	0,99	0,84		86,06	13,87
15 C	1,76	T		8212	17,83

	Insap.	Sap.	C 16 Comb.	C 16 Análisis.	C 16 libre	C 16 teórico
<i>Muestra 1</i>						
1 F	6,11	25,72	3,464	3,431	— 0,033	—
1 MF	3,35	14,14	1,899	1,490	— 0,409	—
1 MC	3,95	16,67	2,240	2,750	0,510	—
1 C	4,01	16,91	2,274	—	—	—
<i>Muestra 2</i>						
2 F	4,80	29,04	2,722	3,772	1,050	0,270
2 MF	3,55	21,49	2,013	3,262	1,249	0,200
2 MC	2,83	17,12	1,604	2,802	1,198	0,519
2 C	4,21	25,50	2,387	3,554	1,167	0,237
<i>Muestra 3</i>						
3 F	3,98	24,05	2,257	7,349	5,092	5,118
3 MF	2,70	16,35	1,531	7,118	5,587	3,478
3 MC	2,54	15,41	1,440	6,755	5,315	3,277
3 C	4,39	26,54	2,489	11,077	8,588	5,647
<i>Muestra 4</i>						
4 F	3,37	29,36	1,911	3,725	1,814	0,523
4 MF	2,60	22,68	1,474	1,984	0,510	0,404
4 MC	1,85	16,13	1,049	1,959	0,910	0,287
4 C	3,16	27,54	1,792	2,205	0,413	0,491
<i>Muestra 5</i>						
5 F	2,97	25,91	1,684	9,198	7,514	5,504
5 MF	2,72	23,77	1,542	8,219	6,677	5,048
5 MC	2,13	18,59	1,207	6,084	4,877	3,949
5 C	3,24	28,26	1,837	9,455	7,618	6,003
<i>Muestra 6</i>						
6 F	1,81	15,83	1,026	8,535	7,509	6,443
6 MF	1,56	13,65	0,884	8,322	7,438	5,556
6 MC	2,31	20,13	1,310	11,512	10,202	8,197
6 C	3,75	32,68	2,126	17,630	15,504	13,307

	C 18/1 comb.	C 18/1 análisis	C 18/1 libre	C 18/1 teórico
<i>Muestra 1</i>				
1 F	4,261	5,336	1,075	—
1 MF	2,336	2,805	0,469	—
1 MC	2,754	5,084	2,330	—
1 C	2,796			—
<i>Muestra 2</i>				
2 F	3,347	10,323	6,976	4,230
2 MF	2,475	7,828	5,353	3,130
2 MC	1,973	5,372	3,399	2,493
2 C	2,936	8,295	5,359	3,713
<i>Muestra 3</i>				
3 F	2,775	4,518	1,743	—
3 MF	1,882	2,808	0,926	—
3 MC	1,771	2,282	0,511	—
3 C	3,061	4,318	1,257	—
<i>Muestra 4</i>				
4 F	2,350	12,248	9,898	8,182
4 MF	1,813	10,344	8,531	6,320
4 MC	1,290	7,747	6,457	4,495
4 C	2,203	13,530	11,327	7,675
<i>Muestra 5</i>				
5 F	2,071	7,407	5,336	3,610
5 MF	1,896	6,265	4,369	3,311
5 MC	1,485	5,301	3,816	2,590
5 C	2,259	7,607	5,348	3,937
<i>Muestra 6</i>				
6 F	1,262	1,616	0,354	—
6 MF	1,087	1,295	0,208	—
6 MC	1,610	1,936	0,326	—
6 C	2,615	3,856	1,241	—

	Insap.	Sap.	C 16 comb.	C 16 análisis.	C 16 libre	C 16 teórico
<i>Muestra 7</i>						
7 F	1,83	27,23	1,037	3,213	2,176	0,697
7 MF	1,54	22,93	0,873	2,522	1,649	0,587
7 MC	1,12	16,66	0,635	1,799	1,164	0,426
7 C	1,85	27,60	1,049			0,706
<i>Muestra 8</i>						
8 F	1,72	25,59	0,975	8,350	7,375	5,423
8 MF	1,20	17,93	0,680	9,558	8,878	3,799
8 MC	1,33	19,79	0,754	10,039	9,285	4,194
8 C	2,29	34,21	1,298	14,262	12,964	7,248
<i>Muestra 9</i>						
9 F	1,41	21,05	0,799	—	—	8,384
9 MF	0,97	14,45	0,550	—	—	5,756
9 MC	1,40	20,88	0,793	13,212	12,419	8,317
9 C	2,40	35,72	1,361	—	—	14,230
<i>Muestra 10</i>						
10 F	1,13	16,86	0,640	12,174	11,534	9,856
10 MF	1,17	17,49	0,663	12,788	12,125	10,223
10 MC	1,65	24,55	0,935	18,964	18,029	14,354
10 C	2,60	38,68	1,474	27,706	26,232	22,617
<i>Muestra 11</i>						
11 F	0,82	24,06	0,465	3,515	3,050	0,796
11 MF	0,50	14,82	0,283	2,698	2,415	0,490
11 MC	0,53	15,67	0,300	1,900	1,600	0,518
11 C	1,01	29,85	0,572	4,068	3,496	0,987
<i>Muestra 12</i>						
12 F	0,96	28,39	0,544	4,335	3,791	6,063
12 MF	0,66	19,39	0,374	6,738	6,364	4,042
12 MC	0,67	19,82	0,379	9,969	9,590	4,233
12 C	1,21	35,71	0,686	12,877	12,191	7,627

	C 18/1 comb.	C 18/1 análisis	C 18/1 libre	C 18/1 teórico
<i>Muestra 7</i>				
7 F	1,276	14,568	13,292	10,900
7 MF	1,073	11,740	10,667	9,178
7 MC	0,781	8,629	7,848	6,669
7 C	1,290	—	—	11,046
<i>Muestra 8</i>				
8 F	1,199	8,101	6,902	6,827
8 MF	0,836	3,718	2,882	4,782
8 MC	0,927	4,700	3,773	5,280
8 C	1,597	8,809	7,212	9,125
<i>Muestra 9</i>				
9 F	0,983			2,807
9 MF	0,676			1,927
9 MC	0,976	2,670	1,694	2,785
9 C	1,673			4,765
<i>Muestra 10</i>				
10 F	0,788	0,932	0,144	—
10 MF	0,815	0,519	-0,296	—
10 MC	1,150	1,026	-0,124	—
10 C	1,813	2,146	0,333	—
<i>Muestra 11</i>				
11 F	0,571	11,248	10,677	12,442
11 MF	0,348	4,878	4,530	7,661
11 MC	0,369	5,739	5,370	8,101
11 C	0,704	9,581	8,877	15,433
<i>Muestra 12</i>				
12 F	0,669	10,859	10,190	11,009
12 MF	0,460	6,734	6,274	7,520
12 MC	0,467	3,759	3,292	7,685
12 C	0,843	10,762	9,919	13,848

	Insap.	Sap.	C 16 comb.	C 16 análisis	C 16 libre	C 16 teórico
<i>Muestra 13</i>						
13 F	0,67	19,89	0,379	11,001	10,622	7,839
13 MF	0,50	14,90	0,283	8,385	8,102	5,872
13 MC	0,64	18,99	0,362	10,773	10,411	7,484
13 C	1,34	39,42	0,759	20,632	19,873	15,541
<i>Muestra 14</i>						
14 F	0,64	18,83	0,362	13,661	13,299	10,825
14 MF	0,53	15,64	0,300	12,441	12,141	8,990
14 MC	0,90	26,41	0,510	20,454	19,944	15,184
14 C	1,06	31,30	0,601	23,177	22,576	17,992
<i>Muestra 15</i>						
15 F	0,69	20,34	0,391	14,461	14,070	15,364
15 MF	0,52	15,40	0,294	11,833	11,539	11,631
15 MC	0,86	25,24	0,487	19,391	18,904	19,068
15 C	1,25	36,91	0,708	26,530	25,822	27,879
			C 18/1 comb.	C 18/1 análisis	C 18/1 libre	C 18/1 teórico

*Muestra 13*

13 F	0,467	3,255	2,788	5,140
13 MF	0,348	1,911	1,563	3,850
13 MC	0,446	2,573	2,127	4,907
13 C	0,934	8,735	7,801	10,190

*Muestra 14*

14 F	0,446	1,480	1,034	2,433
14 MF	0,369	0,669	0,300	2,021
14 MC	0,627	1,481	0,854	3,413
14 C	0,739	2,353	1,614	4,045

*Muestra 15*

15 F	0,481	1,793	1,312	—
15 MF	0,362	0,806	0,444	—
15 MC	0,599	1,294	0,695	—
15 C	0,871	2,849	1,978	—

De los resultados anteriores se pueden deducir las siguientes conclusiones:

a) Cuando el engrase se lleva a cabo con aceite de cachalote sulfonado, la grasa se fija preferentemente en el lado flor. En el caso de ofrecer un 30 % de grasa la relación es por término medio:

$$\text{Grasa fijada en flor} / \text{Grasa fijada en carne} = 3/2.$$

b) Cuando el engrase se lleva a cabo con mezclas de aceite de cachalote sulfonado y ácido palmítico la grasa tiende a fijarse en el lado carne. Puede considerarse que los ácidos saturados libres existentes se comportan de la misma manera que el



palmítico, según se comprueba en el capítulo 3-3-2. Cuando el porcentaje de ácidos saturados libres en el licor de engrase es de 80 % (72 % de palmítico y 8 % de los restantes ácidos saturados) se obtiene la siguiente relación:

Grasa fijada en flor/Grasa fijada en carne = 3/8.

c) Si el ácido oleico interviene en el licor de engrase junto con aceite de cachalote sulfonado se comporta de manera análoga al ácido palmítico aunque sus efectos son menos acusados. A efectos de cálculo se consideran como oleico todos los ácidos insaturados libres presentes.

d) Cuando en el licor de engrase coexisten ácidos oleico y palmítico los efectos de cada uno de ellos se suman.

e) Las dos capas interiores siguen comportamientos paralelos a sus dos capas exteriores correspondientes.

Estos resultados pueden verse reflejados en las gráficas de las páginas 168, 169 y 170.

### 3.3.2. Efecto de la cantidad de grasa absorbida.

En todas las series estudiadas en el capítulo anterior se ha mantenido constante la proporción de un 30 % de grasa ofrecida a la piel. En el presente capítulo se recogen los resultados obtenidos al variar la grasa absorbida por la piel a la vez que la composición del licor de engrase. Con ello pretendemos confirmar la exactitud de las conclusiones ya obtenidas y a la vez obtener unos datos de más adecuada aplicación industrial, puesto que operar con un 30 % de grasa ofrecida, es una cantidad demasiado elevada, en la realidad.

Se han realizado cuatro series de ensayos. La primera consiste en diez engrases con aceite de cachalote sulfonado el mismo que se ha empleado en 1 y 21 del capítulo 3-2-1. La cantidad de grasa ofrecida se varía entre el 4 y el 30 %. Los engrases se llevan a cabo como es habitual y las pieles se dividen y se procede a las extracciones y análisis inmediatamente después del engrase, sin ningún tiempo de reposo.

Los resultados de los análisis se dan en las tablas siguientes, en donde la primera columna corresponde al % de grasa extraíble sobre peso de piel en cada capa, la segunda al % de grasa combinado sobre peso de piel y la tercera al % de grasa total sobre peso de piel.

La cuarta columna nos indica el % de grasa extraíble corregida sobre peso de piel obtenida según la fórmula:

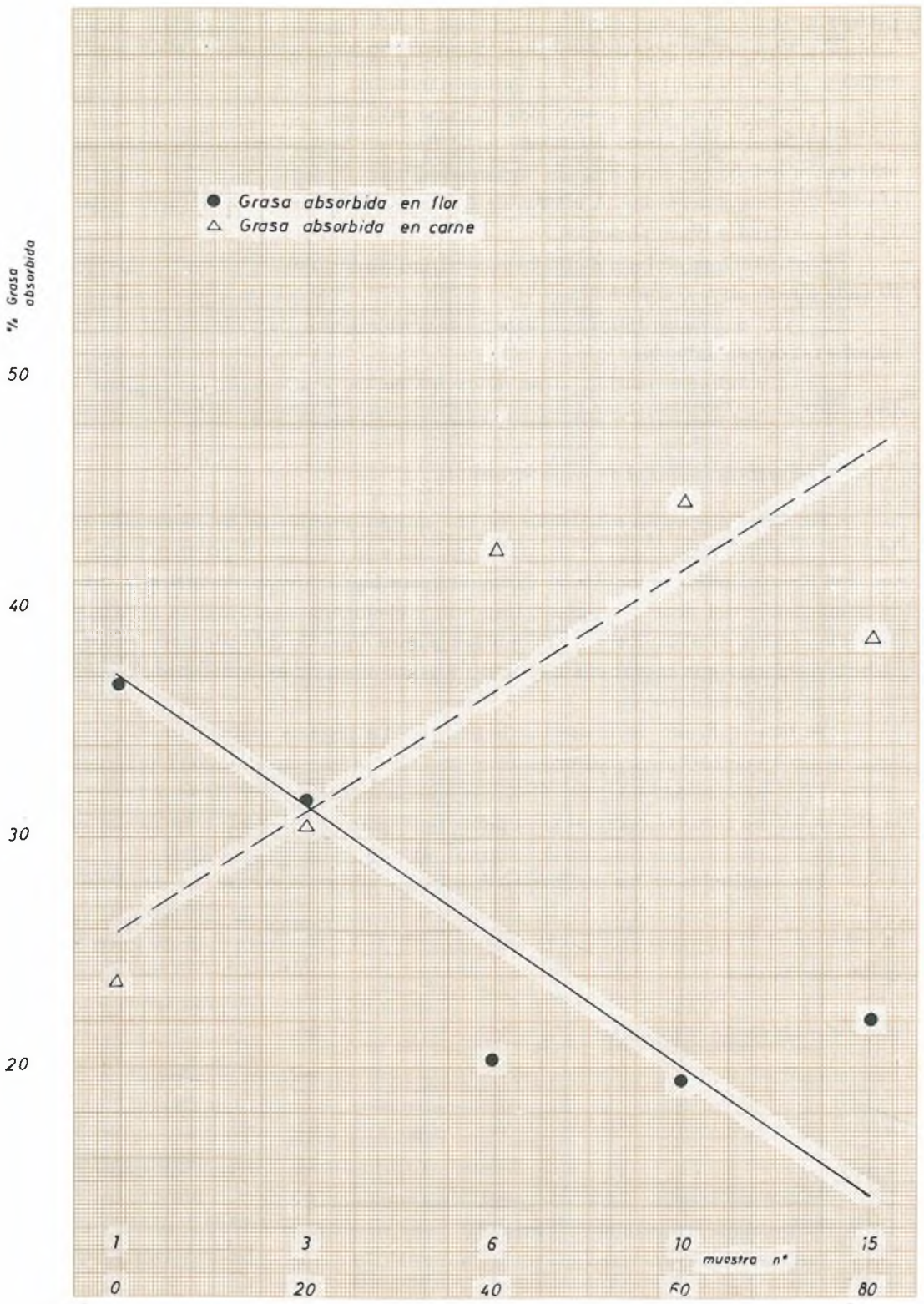
$$P_c = G \frac{G_t}{G_o}$$

donde:

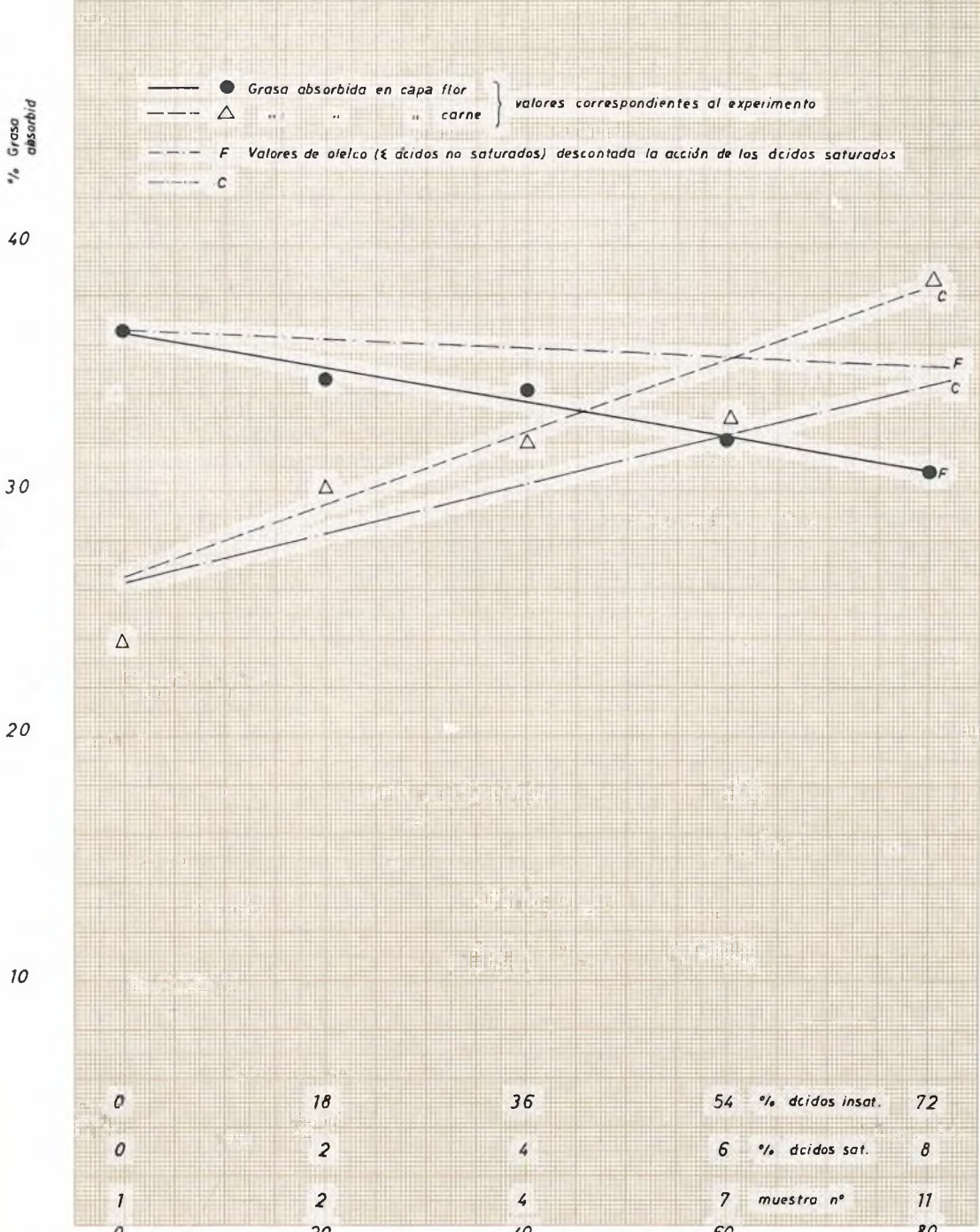
G = Porcentaje de grasa extraíble en cada capa (columna 1)

G<sub>t</sub> = Porcentaje de grasa total (columna 3)

G<sub>o</sub> = Porcentaje de grasa ofrecida.







% Grasa absorbida

● Grasa absorbida en capa flor  
 △ " " " " carne } valores correspondientes al experimento  
 F Valores de oleico (& ácidos no saturados) descontada la acción de los ácidos saturados  
 C

40

30

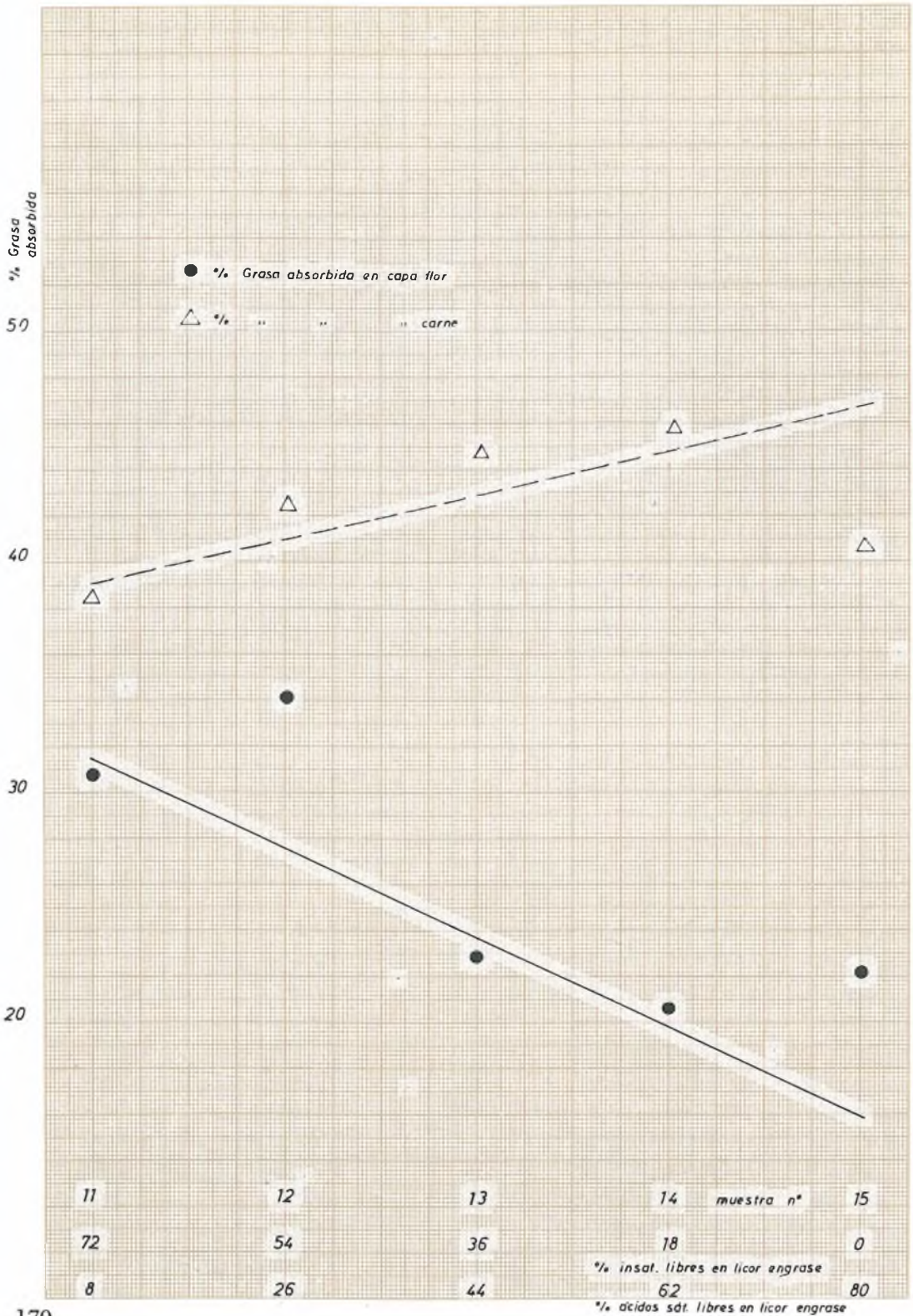
20

10

0	18	36	54	% ácidos insat.	72
0	2	4	6	% ácidos sat.	8
1	2	4	7	muestra nº	11
0	20	40	60		80

% ácido arroso libre en licor engrase





La quinta columna indica el % de insaponificables sobre peso de piel obtenido por análisis de las grasas extraídas y la sexta y última el % de insaponificables sobre peso de grasa extraída.

Los engrases se identifican según la siguiente tabla:

Muestra C4 = 4 % de grasa ofrecida  
 Muestra C8 = 8 % de grasa ofrecida  
 Muestra C12 = 12 % de grasa ofrecida.  
 Muestra C16 = 16 % de grasa ofrecida.  
 Muestra C18 = 18 % de grasa ofrecida  
 Muestra C20 = 20 % de grasa ofrecida.  
 Muestra C22 = 22 % de grasa ofrecida.  
 Muestra C24 = 24 % de grasa ofrecida.  
 Muestra C26 = 26 % de grasa ofrecida.  
 Muestra C30 = 30 % de grasa ofrecida.

	% Grasa extraíble	% Grasa combinada	% Grasa total	% Grasa extraíble corregida	% insap. s/ piel	% insap. s/ grasa
<i>Muestra C4</i>						
C4 F	7,75	1,38		6,68	1,28	16,5
C4 MF	4,21	1,39		3,63	0,88	21,3
C4 MC	1,45	0,64		1,25	0,25	17,2
C4 C	7,74	1,00	4,63	6,67	1,33	17,1
<i>Muestra C8</i>						
C8 F	12,86	2,37		11,93	2,44	18,9
C8 MF	8,40	2,15		7,79	1,41	16,7
C8 MC	3,79	1,01		3,51	0,75	19,7
C8 C	11,17	—	8,62	10,36	2,49	22,2
<i>Muestra C12</i>						
C12 F	15,54	1,56		16,73	1,37	21,9
C12 MF	6,20	—		6,67	0,97	15,6
C12 MC	6,60	1,18		7,10	1,10	16,7
C12 C	13,30	2,25	11,14	14,23	2,78	20,6
<i>Muestra C16</i>						
C16 F	20,10			21,28	4,41	21,9
C16 MF	14,15			14,98	2,92	20,6
C16 MC	10,13	1,28		10,72	2,26	22,3
C16 C	16,75		15,10	17,73	3,99	23,7
<i>Muestra C18</i>						
C18 F	20,82	2,82		22,44	4,85	23,3
C18 MF	11,98	2,12		12,91	2,39	19,9
C18 MC	12,02	2,17		12,95	2,48	20,6
C18 C	18,38	1,42	16,69	19,81	4,41	24,01

	% Grasa extraíble	% Grasa combinada	% Grasa total	% Grasa extraíble corregida	% insap. s/ piel	% insap. s/ grasa
<i>Muestra C20</i>						
C20 F	22,93	2,93		26,09	5,40	23,5
C20 MF	17,27	2,41		19,65	3,93	22,7
C20 MC	13,10	1,52		14,90	3,06	23,4
C20 C	18,34	1,79	17,56	20,87	2,26	12,3
<i>Muestra C22</i>						
C22 F	24,24	2,99		27,36	5,38	22,1
C22 MF	16,91	2,40		19,09	3,24	19,1
C22 MC	15,93	2,86		17,98	4,07	25,5
C22 C	20,07	2,04	19,48	22,65	4,65	23,1
<i>Muestra C24</i>						
24 F	23,11	2,29		27,91	5,22	22,57
C24 MF	17,02	2,74		20,56	3,86	22,66
C24 MC	16,28	2,78		19,66	4,08	25,07
C24 C	20,50	2,14	19,86	24,76	5,24	25,56
<i>Muestra C26</i>						
C26 F	28,73	3,10		33,75	7,36	25,62
C26 MF	19,35	1,55		22,73	4,63	23,94
C26 MC	18,42	2,05		21,64	4,43	24,07
C26 C	22,45	2,24	22,12	26,37	5,52	24,58
<i>Muestra C30</i>						
C30 F	30,29	2,60		38,86	4,47	14,76
C30 MF	21,07	1,80		27,03	4,36	20,68
C30 MC	17,19	1,84		22,05	3,56	20,72
C30 C	22,52	1,60	23,37	28,89	4,89	21,71

Los resultados confirman las conclusiones obtenidas en el capítulo 3-3-1 en el sentido de que cuando la mezcla de engrase está formada por aceite de cachalote sulfonado solamente, la grasa tiende a fijarse en el lado flor. Se corrigen los resultados del capítulo 3-3-1 para los porcentajes de estas diferencias.

Entre 4 y 30 % de grasa absorbida para el total de la piel el aumento de grasa en flor y carne son funciones lineales, diferentes, respecto a la grasa ofrecida.

Para la flor se cumple:

$$G_f = \frac{G_o + 10}{5}$$

donde:

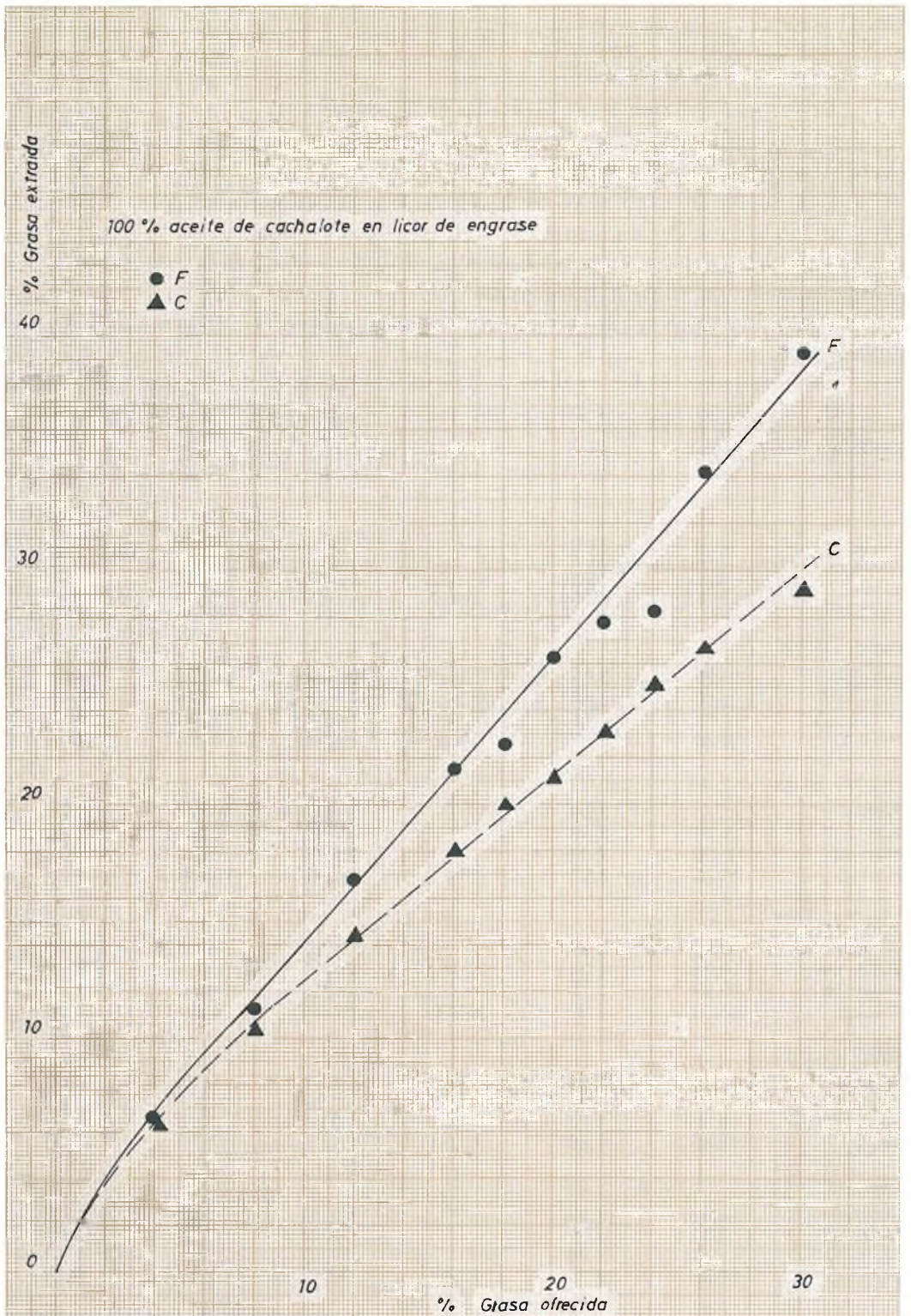
$G_f$  = grasa existente en el lado flor.

$G_o$  = grasa absorbida para el total de la piel.

Para el lado carne se cumple:

$$G_c = \frac{2,6 G_o + 11,2}{3}$$





donde:

Gc = grasa existente en el lado carne.

Go = grasa absorbida para el total de la piel.

Estas funciones vienen representadas en la página 173.

Las capas interiores, media flor y media carne se comportan de forma similar a las de flor y de carne, respectivamente.

Con objeto de estudiar el efecto de los ácidos palmítico, esteárico y mirístico sobre la distribución de la grasa en la piel, se realizaron otras series de ensayos, uno con cada ácido, paralelos a los realizados en el capítulo 3-2-2 para comprobar los límites de aparición de eflorescencias grasas.

Para cada ácido se prepararon tres engrases, tal como se indica en las páginas 139, 144, 146.

Los resultados de los análisis se dan en las tablas de las páginas 174 a 178.

El cálculo de cada columna se ha hecho de manera análoga a lo indicado en la página 167.

	% Grasa extraíble	% Grasa combinada	% Grasa total	extraíble corregida	% insap. s/piel	% insap. s/grasa
<i>Muestra IP-18</i>						
1P-18 F	20,26	2,69		21,64	3,71	18,31
1P-18 MF	14,19	1,68		15,15	2,52	17,75
1P-18 MC	13,13	1,78		14,02	2,42	18,47
1P-18 C	19,58	2,05	16,9	20,91	3,66	18,67
<i>Muestra IP-22</i>						
IP-22 F	23,40	2,86		26,09	4,32	18,45
IP-22 MF	19,76	2,46		22,03	3,59	18,15
IP-22 MC	15,00	2,00		16,72	2,52	16,82
IP-22 C	20,25	2,37	19,7	22,58	3,89	19,21
<i>Muestra IP-26</i>						
1P-26 F	25,37	2,34		31,50	4,79	18,86
1P-26 MF	19,75	2,34		24,53	3,71	18,72
1P-26 MC	15,32	2,75		19,03	4,19	18,78
1P-26 C	22,24	2,50	20,93	27,62	3,34	15,03
<i>Muestra 3P-12</i>						
3P-12 F	13,13	1,99		12,21	0,76	5,80
3P-12 MF	7,92	1,43		7,36	1,10	13,87
3P-12 MC	10,70	1,79		9,95	1,26	11,73
3P-12 C	18,43	1,85	12,90	17,14	2,71	14,70
<i>Muestra 3P-16</i>						
3P-16 F	14,48	1,77		16,74	1,95	13,74
3P-16 MF	9,19	2,39		10,62	2,50	13,07
3P-16 MC	11,65	1,45		13,45	1,35	11,59
3P-16 C	17,95	1,72	13,83	20,75	1,66	9,25



	% Grasa extraíble	% Grasa combinada	% Grasa total	% Grasa extraíble corregida	% insap. s/piel	% insap. s/grasa
<i>Muestra 3P-20</i>						
3P-20 F	21,29	2,43		21,29	2,89	13,57
3P-20 MF	15,17	1,59		15,17	2,01	13,23
3P-20 MC	16,39	1,75		16,39	2,01	12,24
3P-20 C	24,64	2,04	20,00	24,64	3,19	12,94
<i>Muestra 5P-4</i>						
5P-4 F	6,87	1,12		6,08	0,76	11,02
5P-4 MF	4,39	1,23		3,88	0,34	7,83
5P-4 MC	2,35	0,56		2,08	0,13	5,71
5P-4 C	9,72	0,36	5,65	8,60	0,79	8,10
<i>Muestra 5P-8</i>						
5P-8 F	8,68	1,01		6,49	0,82	9,42
5P-8 MF	4,96	0,79		3,71	0,62	10,55
5P-8 MC	9,21	0,69		6,89	0,76	8,26
5P-8 C	15,19	0,70	10,71	11,36	1,43	9,38
<i>Muestra 5P-12</i>						
5P-12 F	10,33	1,34		9,65	0,79	7,66
5P-12 MF	8,10	1,15		7,56	0,45	5,60
5P-12 MC	10,72	0,79		10,01	,63	5,85
5P-12 C	18,89	1,02	12,84	17,64	1,56	8,27
<i>Muestra 5P-16</i>						
5P-16 F	15,61	2,13		14,17	1,00	6,46
5P-16 MF	12,88	1,79		11,69	0,85	6,63
5P-16 MC	14,71	1,50		13,36	1,18	8,04
5P-16 C	23,75	1,42	17,62	21,56	2,05	8,64

	% Grasa extraíble	% Grasa combinada	% Grasa total	% Grasa extr. corregida
<i>Muestra 1E-18</i>				
1E-18 F	19,80	2,00		20,39
1 E-18 MF	14,61	1,64		15,05
1E-18 MC	13,96	1,61		14,38
1E-18 C	20,21	1,94	17,46	20,82
<i>Muestra 1E-22</i>				
1E-22 F	23,19	1,68		25,99
1E-22 MF	10,06	1,70		11,28
1E-22 MC	15,97	1,61		17,90
1 E-22 C	20,40	1,93	19,62	22,87
<i>Muestra 1E-26</i>				
1E-26 F	25,10	2,21		30,42
1E-26 MF	20,81	2,71		25,22
1E-26 MC	17,76	1,83		21,52
1E-26 C	22,43	2,26	21,45	27,18
<i>Muestra 3E-8</i>				
3E-8 F	9,89	1,50		8,03
3E-8 MF	5,51	0,98		4,48
3E-8 MC	8,69	1,03		7,06
3E-8 C	13,81	1,05	9,83	11,23
<i>Muestra 3E-12</i>				
3E-12 F	12,97	1,51		12,08
3E-12 MF	8,87	0,85		8,26
3E-12 MC	10,26	1,12		9,55
3E-12 C	17,50	1,44	12,88	16,29
<i>Muestra 3E-16</i>				
3E-16 F	15,91	2,33		16,10
3E-16 MF	12,03	1,90		12,17
3E-16 MC	12,83	1,76		12,98
3E-16 C	20,06	2,15	15,81	20,30
<i>Muestra 5E-4</i>				
5E-4 F	6,92	1,13		4,87
5E-4 MF	2,81	1,02		1,98
5E-4 MC	2,71	0,53		1,91
5E-4 C	9,52	0,83	5,67	6,71
<i>Muestra 5E-8</i>				
5E-8 F	9,01	1,71		6,55
5E-8 MF	6,42	1,00		4,67
5E-8 MC	10,75	1,06		7,81
5E-8 C	16,09	1,20	10,99	11,70
<i>Muestra 5E-12</i>				
5E-12 F	9,23	2,13		8,70
5E-12 MF	8,26	1,67		7,79
5E-12 MC	10,98	—		10,35
5E-12 C	21,18	1,65	12,72	19,97

	% Grasa extraíble	% Grasa combinada	% Grasa total	% Grasa extr. corregida
<b>Muestra 5E-16</b>				
5E-16 F	12,93	2,26		13,29
5E-16 MF	12,44	1,91		12,79
5E-16 MC	13,61	1,42		13,99
5E-16 C	21,84	1,43	15,56	22,45
<b>Muestra 1M-18</b>				
1M-18 F	20,12	2,52		22,19
1M-18 MF	16,85	2,46		18,58
1M-18 MC	9,51	1,91		10,48
1M-18 C	18,82	1,88	16,31	20,76
<b>Muestra 1M-22</b>				
1M-22 F	23,31	2,26		26,43
1M-22 MF	19,60	2,27		22,23
1M-22 MC	14,83	1,58		16,82
1M-22 C	20,83	2,64	19,39	23,62
<b>Muestra 1M-26</b>				
1M-26 F	25,33	2,69		30,62
1M-26 MF	20,39	2,49		24,65
1M-26 MC	16,94	1,75		20,48
1M-26 C	23,74	1,86	21,49	28,17
<b>Muestra 1M-30</b>				
1M-30 F	26,49	1,93		33,51
1M-30 MF	23,90	2,75		30,23
1M-30 MC	19,05	2,10		24,10
1M-30 C	25,47	2,34	23,70	32,21
<b>Muestra 3M-12</b>				
3M-12 F	10,81	1,95		10,60
3M-12 MF	6,94	1,25		6,81
3M-12 MC	8,86	1,08		8,69
3M-12 C	19,47	2,13	12,22	19,10
<b>Muestra 3M-16</b>				
3M-16 F	14,37	3,07		15,23
3M-16 MF	11,32	2,15		12,00
3M-16 MC	12,27	2,15		13,00
3M-16 C	20,87	1,64		22,12

	% Grasa extraíble	% Grasa total	% Grasa extr. corregida
<i>Muestra 3M-20</i>			
3M-20 F	15,27		16,66
3M-20 MF	14,70		16,03
3M-20 MC	16,70		18,22
3M-20 C	24,60	18,33	26,84
<i>Muestra 3M-24</i>			
3M-24 F	24,44		25,22
3M-24 MF	19,52		20,14
3M-24 MC	20,31		20,96
3M-24 C	27,95	18,33	28,84
<i>Muestra 5M-4</i>			
5M-4 F	6,40		6,10
5M-4 MF	2,37		2,26
5M-4 MC	2,30		2,19
5M-4 C	9,86	5,24	9,41
<i>Muestra 5M-8</i>			
5M-8 F	8,03		6,92
5M-8 MF	3,69		3,18
5M-8 MC	6,55		5,65
5M-8 C	18,04	9,28	15,55
<i>Muestra 5M-12</i>			
5M-12 F	9,93		9,29
5M-12 MF	6,65		6,22
5M-12 MC	11,87		11,11
5M-12 C	20,97	12,82	19,63
<i>Muestra 5M-16</i>			
5M-16 F	11,56		12,00
5M-16 MF	9,59		9,95
5M-16 MC	13,14		13,64
5M-16 C	24,48	15,40	25,41
<i>Muestra 5M-20</i>			
5M-20 F	17,76		19,87
5M-20 MF	11,85		13,26
5M-20 MC	15,31		17,13
5M-20 C	20,41	17,87	22,84

A partir de los resultados anteriores, se obtiene una confirmación de las conclusiones obtenidas en el capítulo 3-3-1 en el sentido de que cuando la mezcla de engrase es pobre en ácido graso libre, la grasa tiende a fijarse en el lado flor y cuando es rica en el mismo ácido tiende a hacerlo en el lado carne. Se confirman también los porcentajes de estas diferencias dadas en el mismo capítulo 3-3-1 y se ajustan las dispersiones encontradas entonces.

En el lado flor los tres ácidos tienen el mismo efecto, en el sentido de que can-

tidades iguales de cada uno de ellos influyen de la misma manera en la cantidad de grasa absorbida por dicha cara.

El ácido mirístico provoca una mayor absorción de grasa sobre el lado carne que el palmítico y el esteárico. El palmítico, una absorción ligeramente mayor en carne que el esteárico.

La grasa absorbida por el lado carne cuando la total está comprendida entre un 8 y un 30 % es una función lineal de dicho porcentaje. Por debajo del 8 % hay alguna desviación. En cambio la absorción por el lado flor mantiene la función para toda la gama estudiada, y viene dada por la siguiente función:

$$G_f = \frac{362 G_o - 3 G_o (P + 0,15 I) + 540}{300}$$

donde:

$G_f$  = Porcentaje de grasa absorbida por la flor.

$G_o$  = Porcentaje de grasa absorbida por la totalidad de la piel.

$P$  = Porcentaje de ácidos saturados libre (C12, C14 y C16) existentes en el licor de engrase.

$I$  = Porcentaje de ácidos insaturados libres existentes en el licor de engrase (C16/1, C18/1 y C18/2).

El intervalo de validez de esta función está comprendido entre 4 y 30 para  $G_o$ , 0 y 80 para  $P$ , y 0 y 72 para  $I$  y 0 y 80 para  $P + I$ .

La cantidad de grasa absorbida en la capa carne se obtiene de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$G_c = \frac{263 G_o + 2 G_o (P + 0,2 \cdot I) + 960}{300}$$

### 3.3.3. *Efecto del tiempo en la distribución cuantitativa de la grasa en la piel. Migración cuantitativa.*

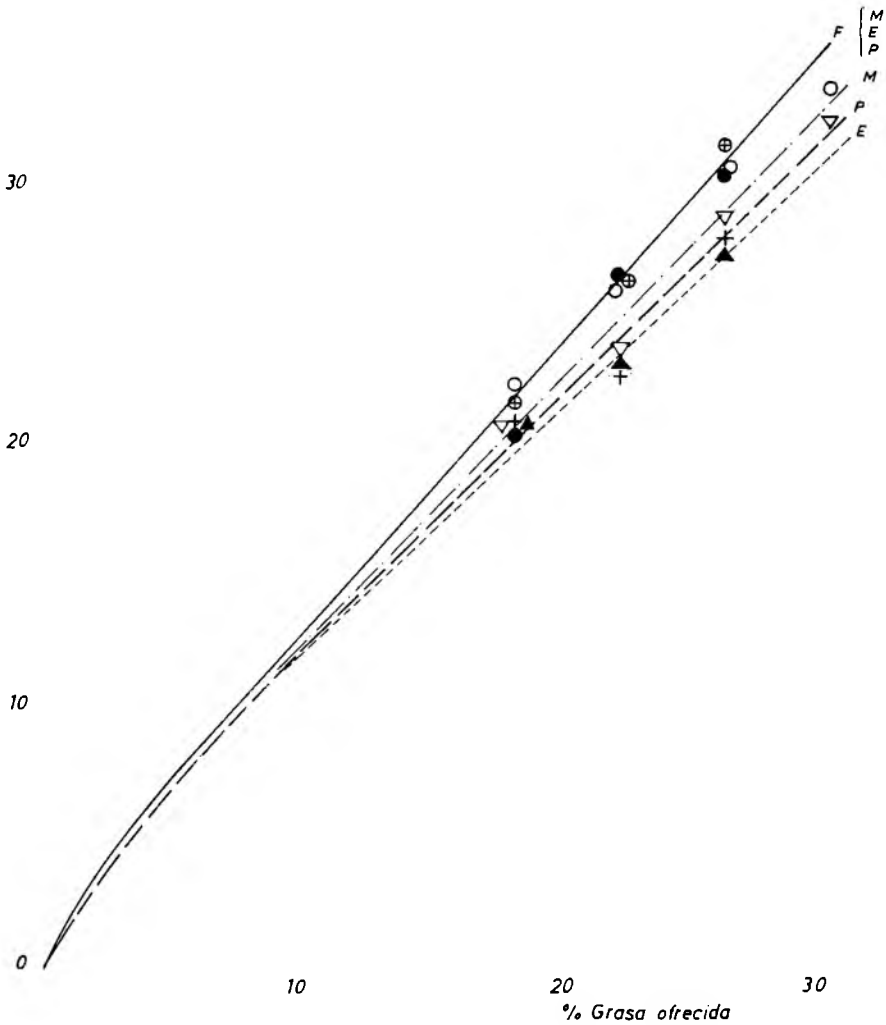
Debemos suponer que lógicamente la distribución de la grasa en la piel ha de variar con el tiempo a causa de las migraciones que en ella se producen. Fundamentalmente sobre estas migraciones influirán las condiciones de almacenamiento y la composición de las grasas introducidas en la piel, y por tanto la extensión en que estas grasas hayan quedado fijadas o libres. En el presente capítulo se estudian las posibles migraciones cuantitativas de la grasa, manteniendo las condiciones de almacenamiento a un tiempo de 30 días, temperatura constante de 12° C y humedad de 100 %.

El primer caso estudiado es aquel en que la grasa utilizada está constituida en su totalidad por aceite de cachalote sulfonado. Para ello se ha llevado a cabo un engrase absolutamente paralelo al del capítulo 3-3-2, página 171, y que comprende diez

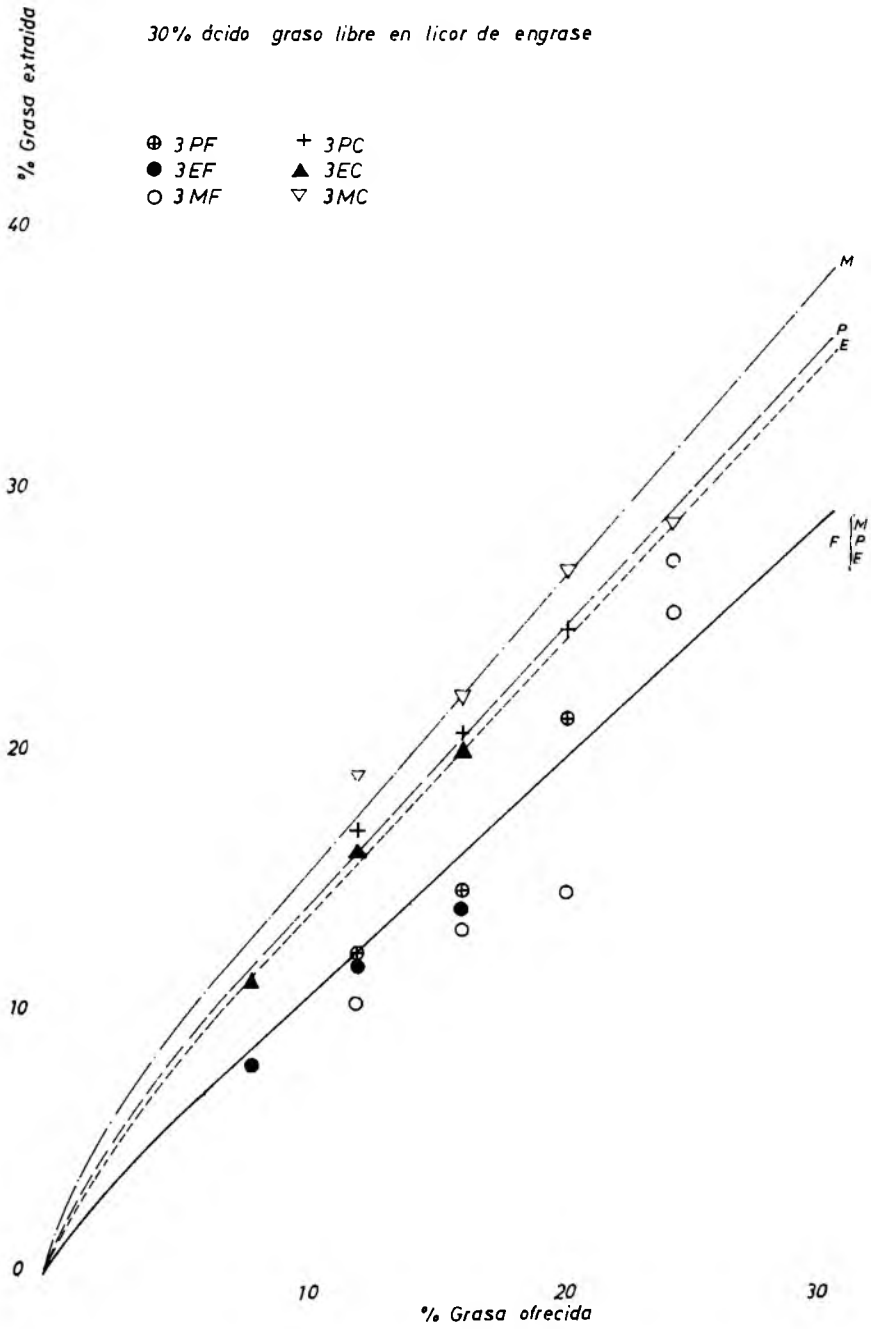
% Grasa extraída

10 % ácido graso libre en licor de engrase

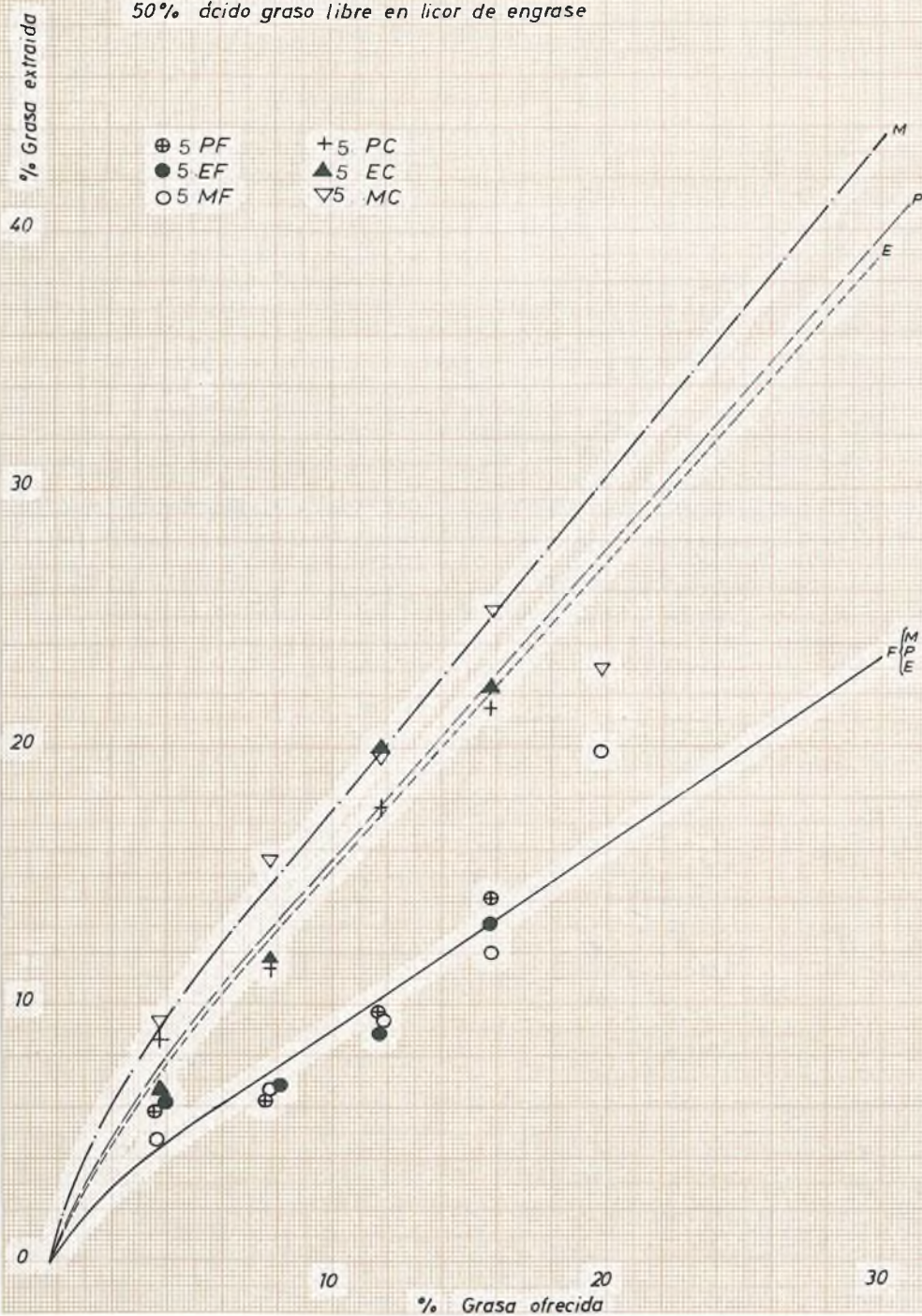
- |       |       |
|-------|-------|
| ⊕ 1PF | + 1PC |
| ● 1EF | ▲ 1EC |
| ○ 1MF | ▽ 1MC |



30% ácido graso libre en licor de engrase



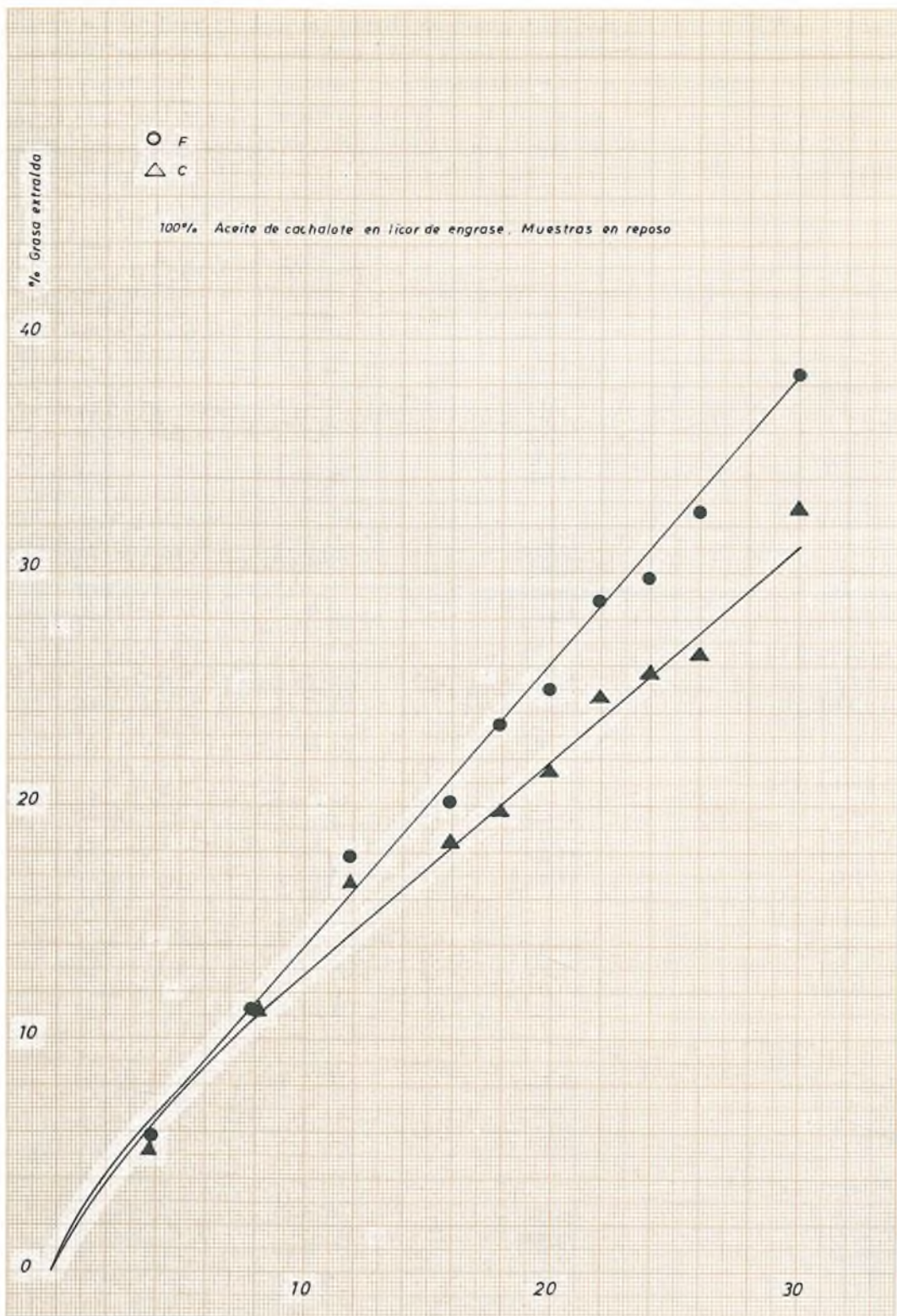
50% ácido graso libre en licor de engrase

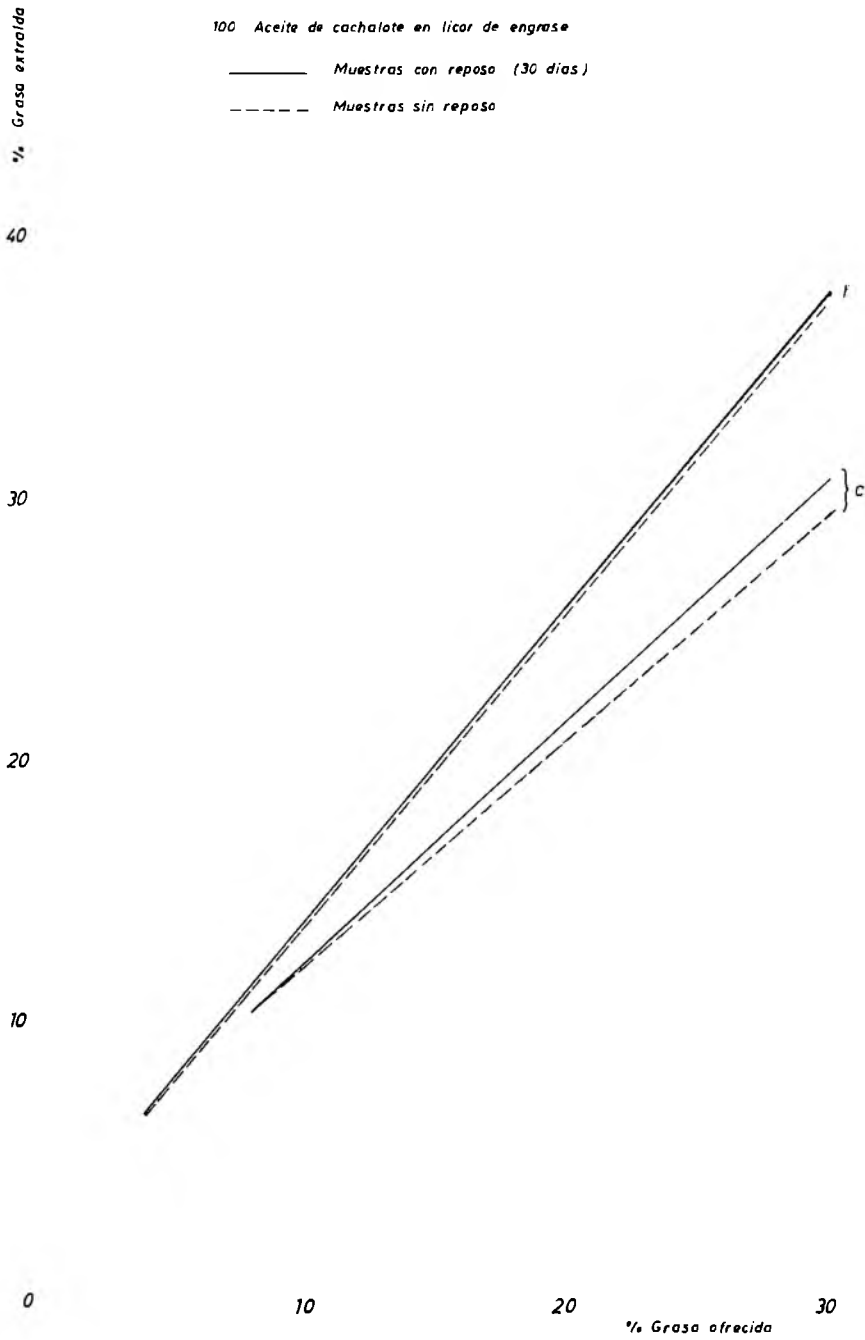




muestras. A diferencia de aquel caso, antes de dividir las pieles y verificar los análisis, las muestras se mantienen en las condiciones y tiempo de almacén indicados. Los resultados de los análisis se dan en las tablas que siguen, para las cuales las columnas tienen el mismo significado y se han calculado de la misma manera que se indica en la página 171. Las distribuciones de grasa para flor y carne, se representan en las páginas 184 y 185.

	% Grasa extraíble	% Grasa total	% Grasa extr. corregida
<i>Muestra C 4</i>			
C 4 F	7,91		5,79
C 4 MF	5,30		3,88
C 4 MC	2,76		2,02
C 4 C	7,28	5,45	5,33
<i>Muestra C 8</i>			
C 8 F	12,29		11,18
C 8 MF	10,42		9,48
C 8 MC	4,41		4,01
C 8 C	12,31	8,79	11,20
<i>Muestra C 12</i>			
C 12 F	16,86		17,65
C 12 MF	9,22		9,65
C 12 MC	7,34		7,68
C 12 C	16,09	11,46	16,84
<i>Muestra C 16</i>			
C 16 F	19,03		20,13
C 16 MF	14,00		14,81
C 16 MC	11,98		12,67
C 16 C	17,29	15,11	18,29
<i>Muestra C 18</i>			
C 18 F	21,34		23,43
C 18 MF	16,25		17,84
C 18 MC	11,85		13,01
C 18 C	18,13	16,38	19,90
<i>Muestra C 20</i>			
C 20 F	20,80		24,98
C 20 MF	15,53		18,65
C 20 MC	12,42		14,91
C 20 C	18,04		21,66
<i>Muestra C 22</i>			
C 22 F	23,95		28,66
C 22 MF	16,49		19,73
C 22 MC	13,91		16,65
C 22 C	20,61	18,37	24,67





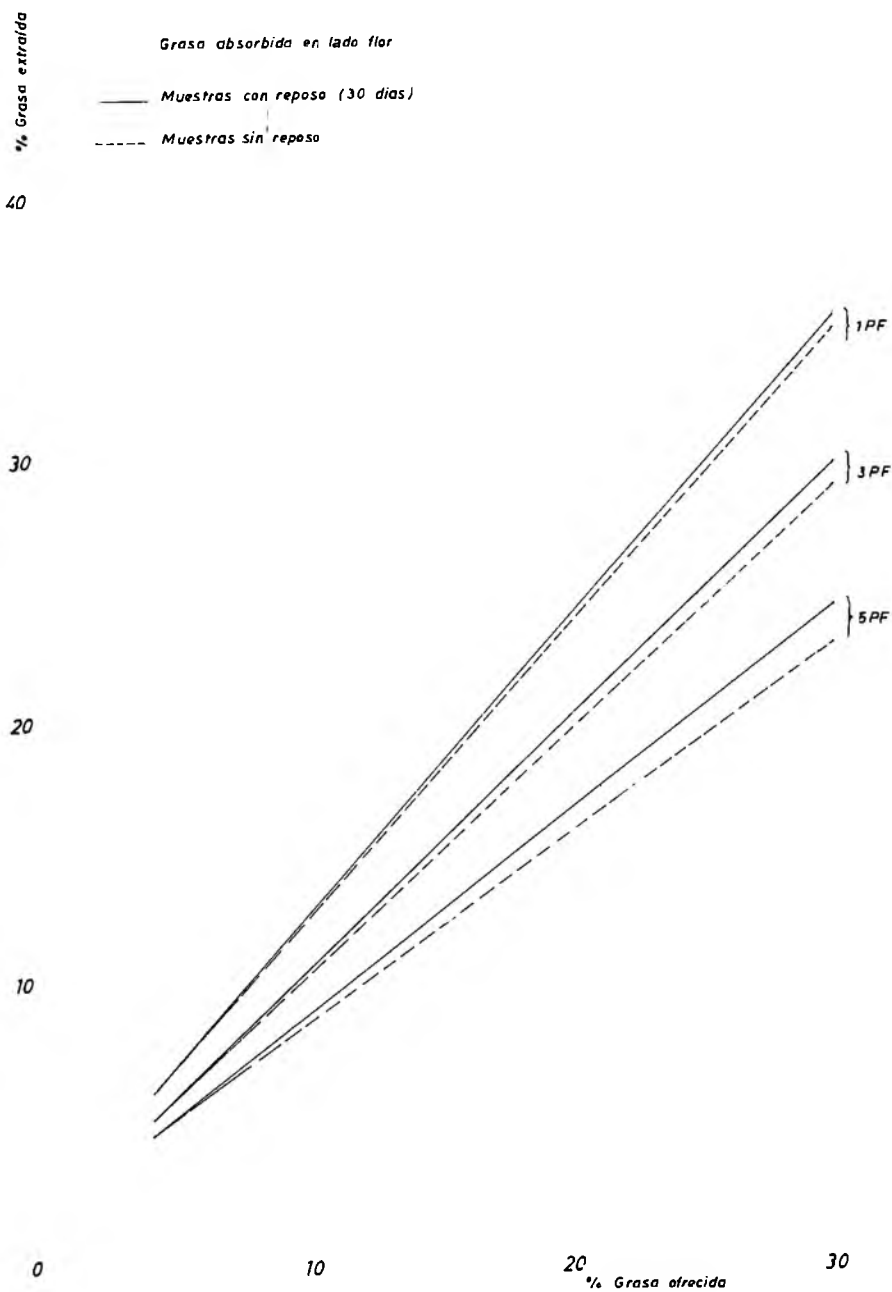
	% Grasa extraíble	% Grasa total	% Grasa extr. corregida
<i>Muestra C 24</i>			
C 24 F	23,90		29,77
C 24 MF	18,93		23,58
C 24 MC	15,29		19,05
C 24 C	20,62	19,26	25,69
<i>Muestra C26</i>			
C 26 F	26,53		32,47
C 26 MF	18,49		22,63
C 26 MC	16,40		20,07
C 26 C	21,69	21,23	26,54
<i>Muestra C 30</i>			
C 30 F	27,63		38,18
C 30 MF	21,40		29,57
C 30 MC	16,63		22,98
C 30 C	23,60	21,70	32,61

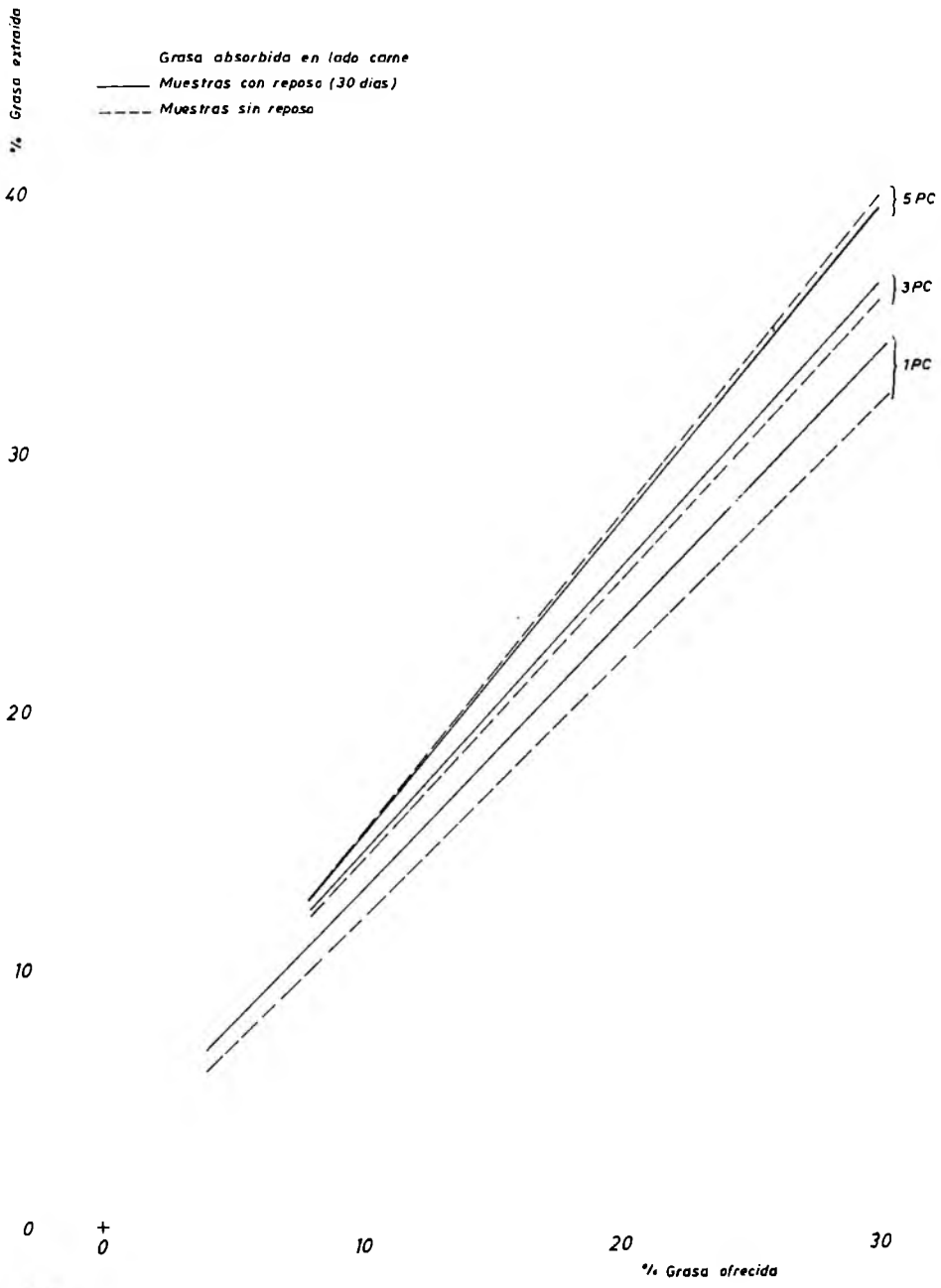
Comparados estos resultados con los paralelos del capítulo 3-3-2, página 172 y siguientes, se deduce que en la capa flor, si el licor de engrase está formado solamente por aceite de cachalote sulfonado, se produce una migración muy ligera, tendente a aumentar su contenido en grasa. Prácticamente esta migración es independiente de la grasa ofrecida.

En la capa carne se produce una migración de grasa desde el interior al exterior, tendiendo también a aumentar su contenido en grasa. A diferencia del caso anterior, la cantidad de grasa que migra es función lineal de la grasa ofrecida para proporciones comprendidas entre el 8 y el 30 %.

En las mismas condiciones se estudia el efecto del tiempo cuando las mezclas de engrase contienen cantidades variables de ácido palmítico, esteárico y mirístico, para distintos porcentajes de grasa ofrecida. Para ello se utilizan las series descritas en la página 139 y siguientes para el palmítico, en las 144 a 146 para el esteárico y en las 148 a 150 para el mirístico, obtenido los datos analíticos después de un tiempo de almacén y comparándolas con las series paralelas de las páginas 174 a 178.

Los resultados comparativos se reseñan a continuación.





Los resultados anteriores permiten comprobar que la migración, en todos los casos, es proporcional a la cantidad de grasa absorbida.

En particular, en la capa flor y para la misma cantidad de grasa ofrecida, la migración, crece linealmente con la proporción de ácido saturado libre presente en el licor de engrase y para unos límites comprendidos entre el 10 y el 50 % de este último. El sentido de la migración es de aumentar la grasa en la capa flor al transcurrir el tiempo.

En la capa carne la relación entre la cantidad de grasa migrada con respecto a la ofrecida, varía según la composición de la mezcla de engrase. Para licores de engrase de 0 a 30 % en ácido graso libre, la migración va disminuyendo y su sentido es de aumentar la cantidad de grasa existente en el lado carne. Para licores de engrase con 5 % de ácido graso libre, la migración va hacia el interior de la piel.

A los efectos estudiados, los tres ácidos grasos ensayados, palmítico, esteárico y mirístico se comportan de manera sensiblemente igual.

A fin de comprobar los resultados anteriormente obtenidos, extenderlos hasta un 80 % de ácido palmítico libre en el licor de engrase, comprobar la influencia del ácido oleico en la migración y examinar el caso de dos ácidos mezclados en el licor de engrase, se han realizado determinaciones, operando con mezclas ternarias de ácido oleico, ácido palmítico y aceite de cachalote sulfonado.

Se comparan los resultados obtenidos en la página 101 a la 125 en que se han utilizado las mismas mezclas con los obtenidos después del tiempo de reposo, (página 153) según puede verse en las páginas siguientes.

Al igual que en los casos anteriores, se calculan las expresiones que permiten calcular las cantidades de grasa después del reposo de 30 días en las condiciones descritas.

Para el lado flor es:

$$G_f = \frac{362 G_o - 2,7 G_o (P + 0,1 I) + 540}{300}$$

y para el lado carne:

$$G_c = \frac{350 G_o + 2 G_o (P + 0,25 I) + 1.125}{375}$$

donde:

$G_f$  = porcentaje de grasa existente en flor.

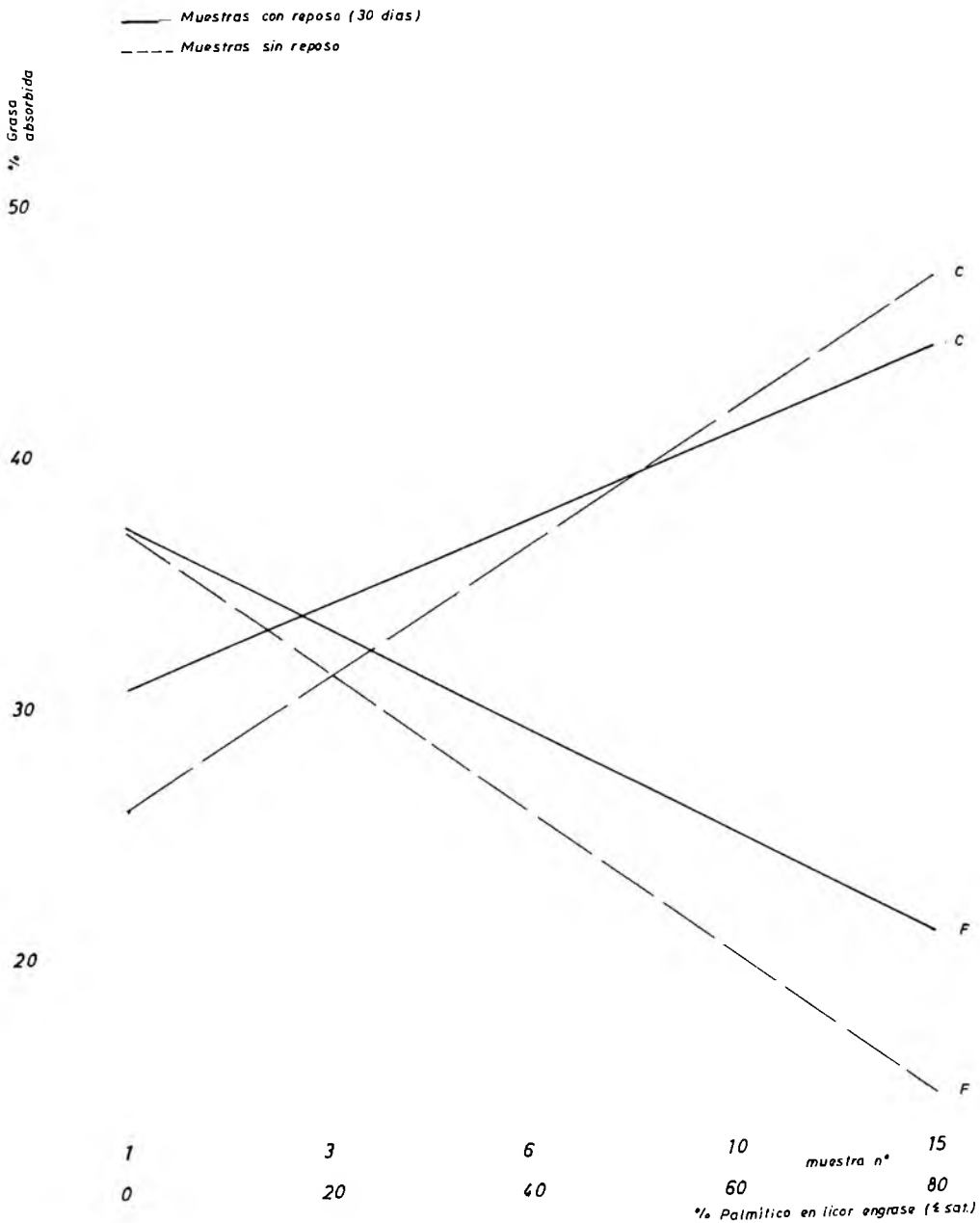
$G_c$  = porcentaje de grasa existente en carne.

$P$  = suma de los ácidos saturados libres existentes en el licor de engrase (C12, C14, y C16).

$I$  = suma de los ácidos insaturados libres existentes en el licor de engrase (C14/1, C16/1, C18/1 y C18/2).

$G_o$  = porcentaje de grasa absorbido para el total de la piel.

Esta función tiene un intervalo de validez entre 4 y 30 para  $G_o$ , 0 y 80 para  $P$ , 0 y 72 para  $I$  y 0-y 80 para  $P + I$ .



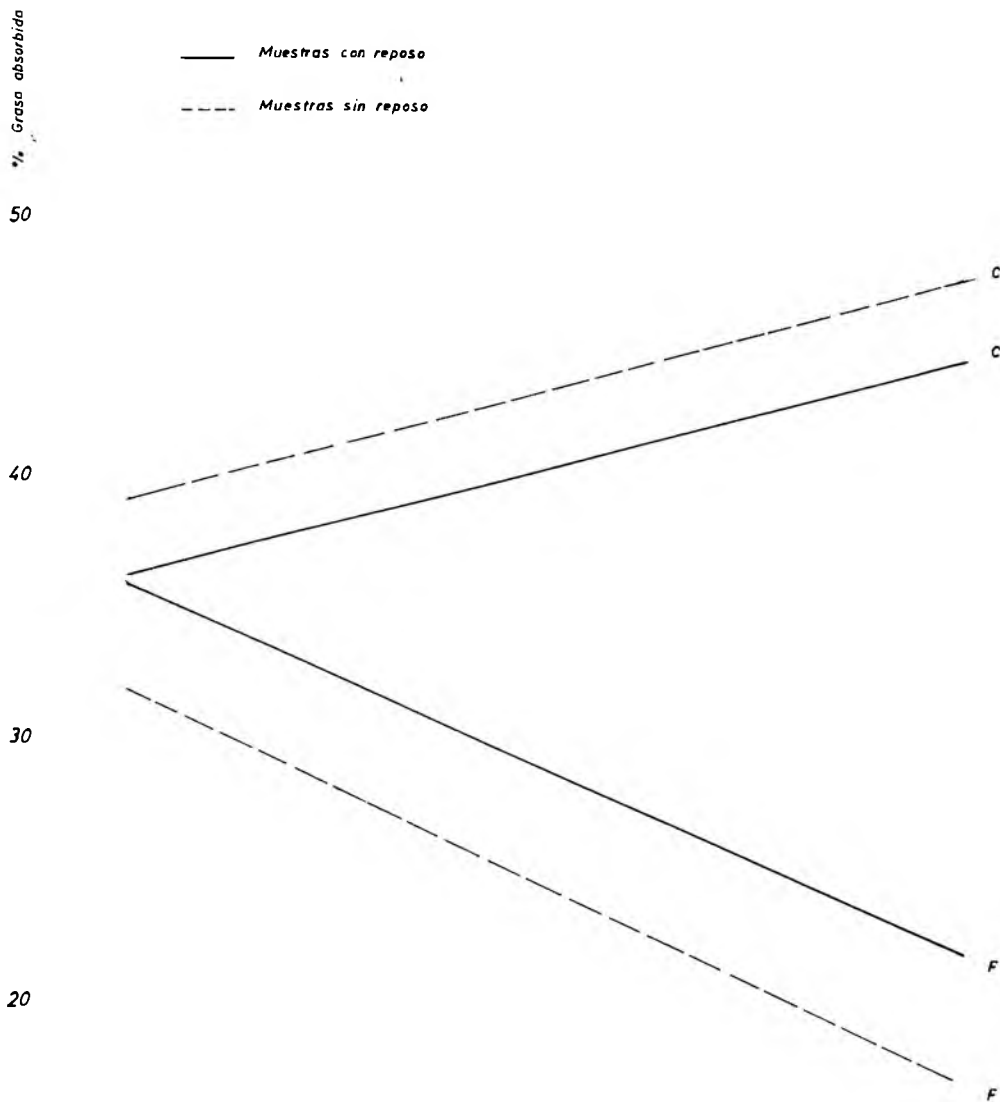


% Grasa absorbida

— Muestras con reposo  
 - - - Muestras sin reposo

40  
 30  
 20

0	12	36	54	% insat. en lic.. engr. 72
0	2	4	6	% sat. en lic. engr 8
1	2	4	7	muestra n° 11



11	12	13	14	muestra n°	15
8	26	44	62	¿ Sat. en lic. engr.	80
72	54	36	18	¿ Insat. en lic. engr.	0

### 3.3.4. Efecto del contenido en $SO_3$ de la grasa, sobre su distribución en la piel.

Con objeto de estudiar el efecto del grado de sulfatación de la grasa, se prepararon siete muestras de aceite de cachalote sulfonado de las siguientes características:

	% $SO_3$	pH
Muestra 1	7,25	6,01
Muestra 2	6,50	6,12
Muestra 3	5,00	6,00
Muestra 4	4,75	6,00
Muestra 5	3,80	6,15
Muestra 6	3,25	6,45
Muestra 7	2,60	6,55

Con cada una de estas muestras se realizó por duplicado el engrase de un lote de pieles. Después, y sin intervalo de reposo, las pieles se dividieron y analizaron como en los casos anteriores. A continuación se transcriben los resultados y las gráficas correspondientes.

	% Grasa extraí.	% Grasa combin.	% Grasa total	% Grasa extraí. correg.	% Grasa combin correg.
<i>Muestra 1</i>					
1 F	22,67	13,49		19,52	11,58
1 MF	18,20	12,43		15,63	10,75
1 MC	17,81	15,04		15,23	12,97
1 C	20,15	13,45	34,98	17,33	11,64
<i>Muestra 2</i>					
2 F	23,63	11,00		22,00	10,24
2 MF	18,39	9,90		17,12	9,22
2 MC	18,46	13,79		17,19	12,86
2 C	22,70	11,68	32,19	21,15	10,87
<i>Muestra 3</i>					
3 F	26,80	8,70		24,26	7,83
3 MF	22,32	10,26		15,52	9,31
3 MC	19,23	11,80		17,39	10,65
3 C	23,09	9,31	33,14	20,87	8,40
<i>Muestra 4</i>					
4 F	25,65	8,06		24,12	7,58
4 MF	22,39	7,87		21,08	7,41
4 MC	20,78	11,74		19,55	11,04
4 C	23,77	8,02	31,86	22,36	7,57
<i>Muestra 5</i>					
5 F	28,62	6,80		27,18	6,46
5 MF	22,39	6,69		16,74	6,35
5 MC	19,82	8,03		21,92	7,62
5 C	28,92	6,74	31,58	27,51	6,40
<i>Muestra 6</i>					
6 F	32,99	4,93		30,23	4,52
6 MF	24,94	4,29		22,86	3,93
6 MC	23,36	6,79		21,32	6,22
6 C	28,74	5,70	32,70	26,36	5,28
<i>Muestra 7</i>					
7 F	33,27	4,15		30,84	3,84
7 MF	24,32	4,42		22,55	4,10
7 MC	22,80	6,12		21,13	5,66
7 C	29,59	5,93	32,34	27,41	5,49



% Grasa

- + Grasa extraíble en flor
- Grasa extraíble en carne
- △ Grasa combinada en flor
- Grasa combinada en carne
- × %  $SO_3$  en licor de engrase

40

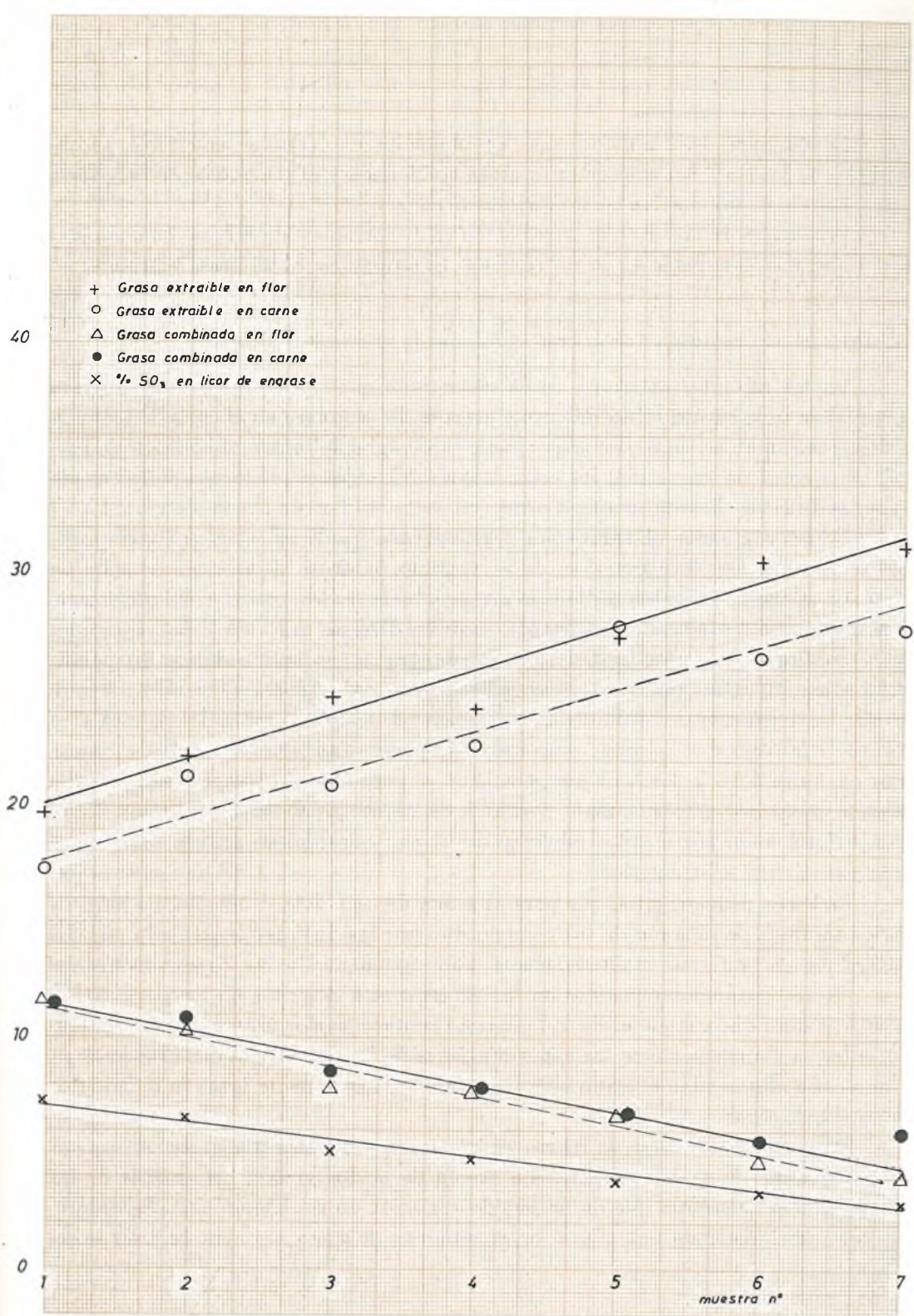
30

20

10

0

1 2 3 4 5 6 7 muestra n°



Los resultados anteriores permiten deducir que la cantidad de grasa combinada es proporcional al porcentaje de  $\text{SO}_3$  del licor de engrase, que ha penetrado mejor en la piel que la extraíble y que su distribución es más uniforme. El mayor porcentaje se fija en la capa media carne.

Comparando los resultados con los obtenidos en capítulos anteriores, se observa que la proporcionalidad entre la grasa combinada y el porcentaje de  $\text{SO}_3$  varía según el grado de sulfonación del aceite tomado como base.

Finalmente se deduce que la variación en el porcentaje de  $\text{SO}_3$  no ha dado ninguna diferencia apreciable en la distribución estratigráfica de la grasa extraíble.

### 3.4. *Distribución cualitativa de la grasa y migración selectiva de la misma.*

En los capítulos anteriores se ha encontrado que la distribución de la grasa en la piel no es la misma inmediatamente después del engrase que al cabo de un tiempo de reposo en almacén, es decir, que existe una migración observable. Punto importante es si en dicha migración, los componentes del engrase lo hacen uniformemente o si su tendencia es distinta en unos y otros.

De los resultados obtenidos por cromatografía gas-líquido de los ésteres metílicos en los experimentos descritos en el capítulo 3-2-2, se deduce que cuando se opera con aceite de cachalote sulfonado sin mezcla de ácidos grasos, cualitativamente no se aprecian diferencias de distribución entre las diversas capas de piel. Los resultados se confirman mediante análisis por cromatografía gas-líquido de los insaponificables obtenidos de las grasas extraídas en las mismas series (págs. 108 a 112). La composición de la mezcla de alcoholes es prácticamente la misma en cada muestra y se mantiene relativamente constante para todas las pieles. También los resultados transcritos capítulos 3-3-1 y 3-3-2, en que se calculó el porcentaje de insaponificables existentes en las grasas extraídas, tanto si el licor de engrase estaba constituido por aceite de cachalote, como por mezclas de dicho aceite con otros ácidos grasos, sirven para confirmar la afirmación anterior.

Podemos deducir, pues, que para el aceite de cachalote sulfonado, no hay absorción selectiva de ninguno de sus componentes por las distintas capas de la piel. La distribución es uniforme cualitativamente, aún cuando no lo sea cuantitativamente.

De los resultados obtenidos en los experimentos descritos en las páginas 152 a 166 se deduce que cuando el licor de engrase contiene ácidos grasos libres, el palmítico se fija preferentemente en las capas interiores de la piel y entre dos exteriores en el lado carne. En cambio el ácido oleico se fija aproximadamente igual en el lado flor que en el lado carne.

Después de un tiempo de reposo, se observa que cuando el engrase está constituido por aceite de cachalote sulfonado exento de ácidos grasos, los análisis de las grasas extraídas muestran que no ha habido variación en su composición. Se deduce, pues, que aún existiendo una migración cuantitativa de grasa, no tiene carácter selectivo.

En cambio, si el engrase contiene ácido palmítico libre, se produce una migración del mismo hacia el interior de la piel. En los análisis de las grasas extraídas se ha encontrado en este caso una menor concentración de palmítico tanto en la capa flor como carne, y un aumento en las capas interiores, (págs. 113 a 121).

Teniendo en cuenta que a esta migración de palmítico hacia el interior debe superponerse una migración de grasa hacia el exterior (cap. 3-3-3) la distribución de palmítico en las capas flor y carne quedará tal como puede apreciarse en la página 201.

Cuando el licor de engrase esté formado por mezcla de aceite de cachalote sulfonado y ácido palmítico, la cantidad de palmítico en flor nos vendrá dada por la función:

$$Pf = \frac{11 Ga. P. + 60 P}{1500}$$

donde:

Pf = Porcentaje de palmítico sobre peso de piel en capa flor

Ga = Grasa absorbida para el total de la piel.

P = Porcentaje de palmítico libre existente en el licor de engrase.

Considerando que los ácidos mirístico y esteárico se comportan igual que el palmítico, la cantidad P puede considerarse como la suma de los tres ácidos saturados.

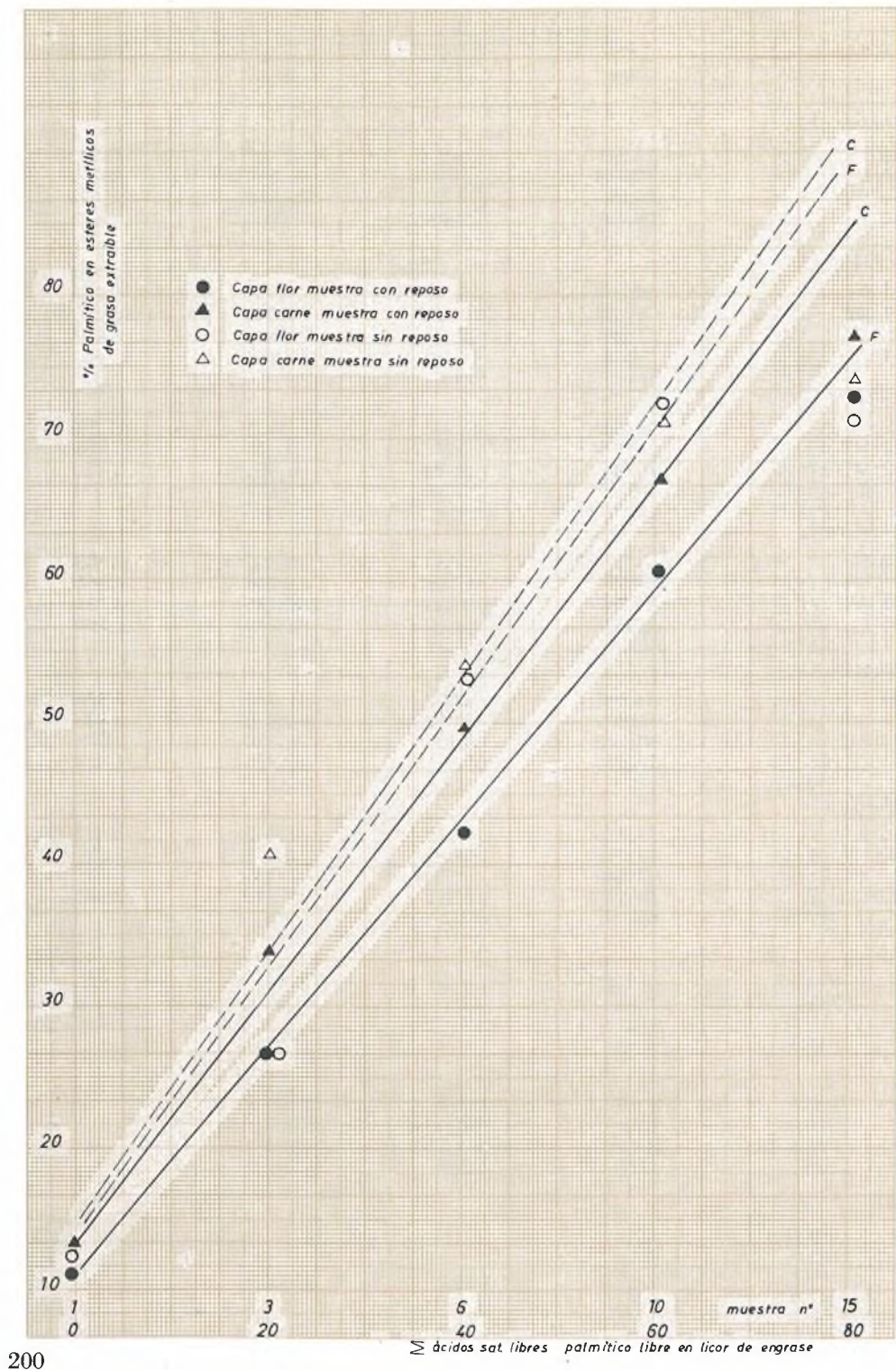
Cuando el licor de engrase contiene ácido oleico libre, se produce también una migración del mismo hacia el interior de la piel. En los análisis de las grasas extraídas se ha encontrado en este caso una menor concentración de oleico sobre peso de grasa, tanto en capa flor como en capa carne. Teniendo en cuenta que a esta migración hacia el interior debe superponerse una migración de grasa hacia el exterior (capítulo 3-3-3) la distribución de oleico quedará tal como puede apreciarse en la figura página 202.

Cuando coexisten los dos ácidos libres en el licor de engrase, oleico y palmítico, actúan independientemente uno de otro y el efecto final es la suma del producido por cada uno de ellos.

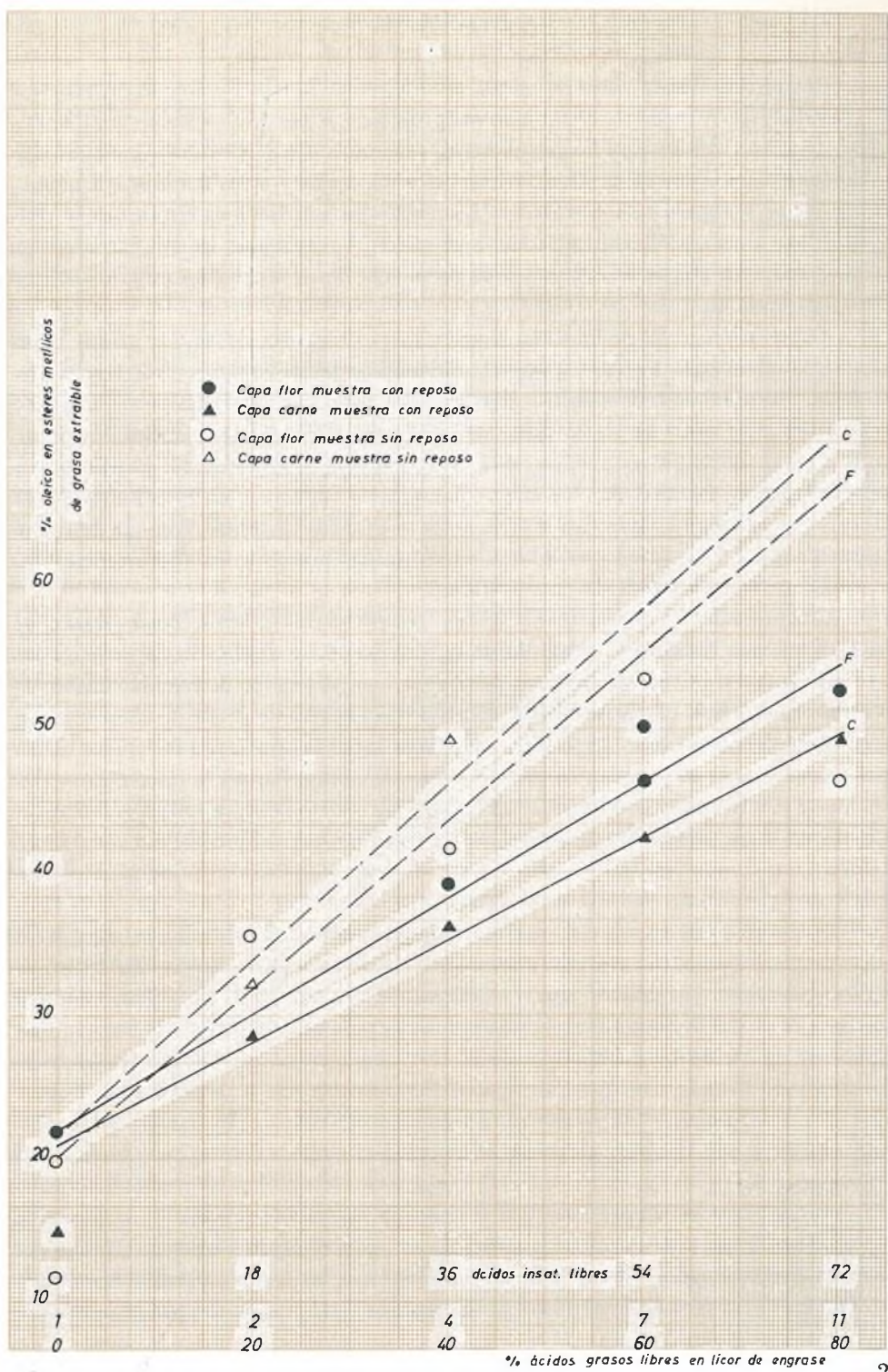
	Muestras sin reposo		Muestras con reposo	
	C 16 libre	C 18/ 1 libre	C 16 libre	C 18/ 1 libre
<i>Muestra 1</i>				
1 F		1,225	0,081	1,708
1 MF		0,534		
1 MC	0,581	2,656	0,011	0,518
1 C			0,086	
<i>Muestra 2</i>				
2 F	1,071	7,115		
2 MF	1,273	5,460	1,188	3,913
2 MC	1,221	3,466	0,437	2,384
2 C	1,190	5,466	0,728	4,571
<i>Muestra 3</i>				
3 F	5,804	1,987	5,418	0,024
3 MF	6,369	1,055	6,219	0,134
3 MC	6,059	5,825	5,811	0,977
3 C	9,790	1,432	7,274	1,613
<i>Muestra 4</i>				
4 F	1,868	10,194	2,072	9,683
4 MF	0,525	8,786	1,416	6,181
4 MC	0,937	6,650	1,280	5,069
4 C	0,425	11,666	1,729	7,783
<i>Muestra 5</i>				
5 F	7,739	5,496	4,830	5,340
5 MF	6,877	4,500	5,939	3,887
5 MC	5,023	3,930	6,279	3,136
5 C	7,846	5,508	8,405	5,421
<i>Muestra 6</i>				
6 F	8,710	0,410	1,005	2,760
6 MF	8,628	0,241	9,068	1,844
6 MC	11,834	0,378	12,165	1,370
6 C	17,984	1,439	12,501	1,779
<i>Muestra 7</i>				
7 F	2,415	14,754	2,218	14,518
7 MF	1,830	11,840	1,335	8,060
7 MC	1,292	8,711	1,369	8,111
7 C			1,993	12,201
<i>Muestra 8</i>				
8 F	7,448	6,971	7,428	9,456
8 MF	8,966	2,910	4,675	5,913
8 MC	9,377	3,810	5,330	5,831
8 C	13,093	7,284	10,265	9,000
<i>Muestra 9</i>				
9 F			9,100	4,402
9 MF			6,356	3,126
9 MC	13,288	1,812	10,631	3,791
9 C			20,312	5,190



	Muestras sin reposo		Muestras con reposo	
	C 16 libre	C 18/1 libre	C 16 libre	C 18/1 libre
<i>Muestra 10</i>				
10 F	12,341	0,154	15,161	2,672
10 MF	12,973		11,614	0,910
10 MC	19,291		16,558	1,419
10 C	28,068	0,356	24,036	1,433
<i>Muestra 11</i>				
11 F	3,782	13,239	3,036	16,125
11 MF	2,994	9,499	1,785	10,874
11 MC	1,984	10,045	1,375	9,044
11 C	4,335	19,136	3,023	16,951
<i>Muestra 12</i>				
12 F	4,359	11,718	7,330	10,652
12 MF	7,318	7,215	5,578	7,693
12 MC	11,028	3,785	6,834	7,056
12 C	14,019	11,406	10,399	13,274
<i>Muestra 13</i>				
13 F	11,577	3,038	9,300	7,068
13 MF	8,831	1,703	6,744	4,914
13 MC	11,347	2,318	12,185	4,744
13 C	21,661	8,503	18,259	8,284
<i>Muestra 14</i>				
14 F	14,096	1,097	12,436	2,377
14 MF	12,869	0,318	13,270	0,930
14 MC	21,140	0,905	20,730	1,072
14 C	23,930	1,710	29,746	4,899
<i>Muestra 15</i>				
15 F	14,773	1,377	15,546	1,607
15 MF	12,115	0,466	13,678	1,327
15 MC	19,849	0,729	22,195	1,443
15 C	27,113	2,076	32,513	2,008







#### 4. DISCUSION

El presente trabajo tuvo su origen al comprobar la relativa frecuencia con que en las industrias de curtidos se planteaba el problema de las eflorescencias producidas en las pieles curtidas y causadas por materias diferentes. En general hay una clara distinción entre eflorescencias producidas por sales minerales y otras debidas a compuestos orgánicos y particularmente grasas. Las segundas son las más frecuentes, y refiriéndose a su causa, posible eliminación o prevención, y naturaleza, las opiniones no son concordantes y en consecuencia se estimó de interés llevar a cabo un estudio sistemático de esta cuestión.

En la bibliografía se cita con frecuencia la existencia de ácidos grasos libres en estas eflorescencias, lo que supone una migración de los engrases. Nos hemos procurado un cierto número de muestras de estas eflorescencias, obtenidas por frotamiento suave sobre unos lotes de pieles diferentes que presentaban estas manchas. Comprobando que, en efecto, estaban constituidas en su mayor parte por ácidos grasos saturados, y de manera especial por los ácidos palmítico y esteárico. En el capítulo 3-1 se indica el método seguido para los análisis y los resultados obtenidos. Aunque de menor importancia, por su interés se estudiarán en un trabajo posterior las eflorescencias que no pueden atribuirse a los ácidos grasos libres.

Comprobada la presencia de ácidos grasos en las eflorescencias grasas, se planteó de forma inmediata el estudio de la distribución y migración de los engrases en la piel curtida, utilizando diversos productos, con objeto de determinar cuáles de los ácidos grasos más corrientes en la industria son capaces de producir eflorescencias y en qué condiciones éstas se producen. En primer lugar se estudiaron los ácidos oleico y palmítico, pero al no poder utilizarse solos, ya que en la industria se encuentran siempre en pequeña proporción en los licores de engrase comerciales, se utilizó como tercer componente de la mezcla de engrase el aceite de cachalote, sulfonado, por ser éste un producto muy común en la industria del curtido, de composición química bien estudiada, y que puede obtenerse exento de ácidos grasos libres.

Se prepararon mezclas de los tres componentes y se procedió al engrase de trozos de pieles, según un método convencional, común a la industria. En estos primeros experimentos se intentó que la piel absorbiera un 30 % de grasa, cantidad superior a la utilizada normalmente en la industria, pero que permite delimitar con más claridad la aparición de manchas, y aislar los componentes que pueden producirlas. Se dedujo que el ácido oleico no provocaba eflorescencias aun a concentraciones superiores a las utilizadas en la industria. En cambio el ácido palmítico producía eflorescencias para concentraciones relativamente bajas, como 4,7 % sobre peso de piel en la capa de flor.

También pudo comprobarse que el aceite de cachalote, sulfonado, no producía eflorescencias a las concentraciones estudiadas y que el ácido oleico no inhibía las eflorescencias en ningún caso. A fin de determinar mejor los porcentajes mínimos de ácido palmítico que debían existir en la capa flor a partir de los cuales se producían eflores-

cencias se proyectó otra serie experimental análoga a la anterior, pero con menor diferencia entre la composición de los aceites de engrase, y trabajando en las zonas límites donde empezaba a producirse las manchas. Se confirmó el resultado anterior y se delimitaron los porcentajes de ácido saturado en flor, comprobando que aparecen manchas entre concentraciones de palmítico de 3,2 a 4,2 % en capa flor.

Descartado el ácido oleico como productor de eflorescencias, se amplió el trabajo experimental centrándolo, primero a engrases de ácido palmítico-aceite de cachalote sulfonado; en mezclas binarias de diferente composición, y variando la absorción de grasa por la piel. Los resultados confirmaron las anteriores en el sentido que aparecen eflorescencias cuando existe un porcentaje de 3,5 % de palmítico en la capa flor.

Igualmente se realizó el estudio para otros dos ácidos grasos saturados, mirístico y esteárico, que frecuentemente coexisten con el palmítico en los licores de engrases comerciales y se comprobó que tienen un comportamiento análogo a este último. El ácido esteárico produce eflorescencias a concentraciones superiores a 3,4 % en capa flor y el mirístico a concentraciones superiores a 4,6 % también en capa flor.

En el curso de estos trabajos se observó que la distribución de la grasa en la piel no era siempre la misma, y que en ella influían varios factores. Como la aparición de eflorescencias está ligada al porcentaje de ácido graso saturado libre presente en la capa flor, y este porcentaje dependía de la distribución de la grasa en la piel, se realizaron una serie de ensayos encaminados a determinar los factores que condicionan tal distribución.

En primer lugar se estudió el efecto de la composición de la mezcla de engrase sobre la distribución de la grasa, utilizando mezclas ternarias de ácido palmítico, ácido oleico y aceite de cachalote sulfonado. Se dedujo que cuando el engrase se lleva a cabo con aceite de cachalote sulfonado, la grasa se fija en mayor porcentaje en el lado flor que en el lado carne y en menor porcentaje en el interior de la piel. La existencia de ácidos grasos, tanto palmítico como oleico, hacen que la grasa se fije preferentemente en el lado carne, dependiendo la cantidad, del contenido de ácido graso de que se trate, ya que el palmítico tiene a igual porcentaje efectos mucho más acusados en este sentido que el ácido oleico. Se comprobó también que cuando coexisten los dos ácidos se suman los efectos que producirían si cada uno de ellos actuase aisladamente.

En segundo lugar se estudió el efecto que sobre la distribución de la grasa en la piel tenía la cantidad de grasa absorbida. La primera serie se llevó a cabo utilizando aceite de cachalote sulfonado como licor de engrase y variando la cantidad de grasa absorbida entre 4 y 30 %. Se comprobó que entre estos límites la cantidad de grasa absorbida en flor y carne es función lineal de la grasa absorbida por la totalidad de la piel, obteniéndose unas fórmulas que nos indican la cantidad de grasa presente en ambas capas en función de la grasa absorbida. Se realizaron otras series experimentales utilizando como licor de engrase mezclas de aceite de cachalote sulfonado; ácido palmítico, ácido esteárico y ácido mirístico, variando asimismo la cantidad de grasa absorbida. Se llegó a la conclusión de que para un licor de engrase de composición

determinada seguía siendo válido el hecho de que la cantidad de grasa absorbida en flor y carne es función lineal de la grasa absorbida para el total de la piel, cambiando esta función para cada capa y para cada composición del licor de engrase. Se proponen unas fórmulas que permiten preveer el porcentaje de grasa absorbida para la capa flor y la capa carne en función de la grasa absorbida para el total de la piel y la composición del licor de engrase.

En tercer lugar se estudió la migración cuantitativa de las grasas, con el tiempo, y para condiciones prefijadas, de 12° C y 100 % de humedad, por considerarse las más favorables para producir eflorescencias. Para ello se llevaron a cabo unas series experimentales análogas a las anteriores (estudio de la distribución en la piel, según composición de la mezcla de engrase, y cantidad de grasa absorbida), pero los análisis se realizaron después de un mes de reposo en almacén en las condiciones indicadas. Comparando los resultados obtenidos con los de las series paralelas anteriores, sin reposo, se comprobó que existe una migración que varía en intensidad y sentido, según la composición de la mezcla de engrase y la cantidad de grasa absorbida. Se proponen asimismo expresiones numéricas, que permiten calcular la distribución de la grasa en la piel, tal como se presentará después de un mes de reposo en aquellas condiciones.

En cuarto lugar se estudió la influencia del porcentaje de SO<sub>3</sub> o grado de sulfonación de la grasa sobre su distribución en la piel. En este caso se mantuvo constante la cantidad de grasa absorbida para el total de la piel que se fijó en un 30 %. La proporción de SO<sub>3</sub> varió desde el 7,25 % que significa ya un alto grado de sulfonación hasta 2,60 %. No se han estudiado porcentajes menores, pues en estos casos la emulsión de la grasa es muy difícil y poco estable. Se llegó a la conclusión de que el porcentaje de SO<sub>3</sub> no afectaba la distribución de la grasa en la piel y que la cantidad de grasa combinada es proporcional a la de SO<sub>3</sub> existente en el licor de engrase.

Comprobada la existencia de una migración cuantitativa de la grasa en la piel (cap. 3-3-3) cuando ésta se mantenía en reposo en unas condiciones determinadas, se procedió al estudio de los componentes de la grasa que migran diferenciadamente en dichas condiciones. Para ello se aprovecharon las pieles procedentes de las series anteriores, pero realizando el análisis completo de las grasas extraídas, por cromatografía gas-líquido. Se deduce que cuando los aceites de engrase están constituidos por cachalote sulfonado exento de ácidos grasos libres, los componentes de la grasa migran todos por un igual. En la capa flor se produce un ligero aumento de grasa y en la carne uno mucho mayor. Cuando los engrases contienen ácido palmítico libre éste migra hacia el interior de la piel e igual se comportan los restantes ácidos saturados. Si los aceites de engrase contienen ácido oleico libre éste también tiende a migrar hacia el interior de la piel. Con los datos obtenidos se ha calculado una fórmula matemática que permite hallar el porcentaje de ácido palmítico en flor después de este tiempo de reposo en las condiciones indicadas, supuesta conocida la composición del engrase y la cantidad de grasa absorbida. De acuerdo con esta fórmula y trabajando en las condiciones del presente estudio, podrá determinarse con exactitud suficiente, cuándo se producirán eflorescencias debidas a la migración de las grasas.

## 5. CONCLUSIONES

1.—Los ácidos grasos de alto punto de fusión son los causantes de uno de los tipos más corrientes de eflorescencias que se encuentran en la piel acabada. El ácido oleico no las produce pero tampoco inhibe la aparición de las debidas a otros ácidos.

2.—El ácido, palmítico, cuando se encuentra en porcentajes superiores a 3,5 % sobre peso de piel en la capa flor produce eflorescencias, tanto si procede de las grasas naturales de la piel, de los licores de engrase, o de la hidrólisis de unos u otros habidas en los procesos de curtición o acabado.

3.—El ácido esteárico, cuando se encuentra en porcentajes superiores a 3,4 % sobre peso de piel en la capa flor, produce eflorescencias, que también presenta el ácido mirístico cuando dicho porcentaje es superior al 4,2 %.

Las eflorescencias producidas por los tres ácidos son de aspecto cristalino, aunque diferente para cada una.

4.—La distribución relativa de la grasa en la piel estudiada en cuatro capas obtenidas por división de la muestra, es independiente de la cantidad total de grasa absorbida.

5.—Cuando el engrase se realiza con aceite de cachalote con un grado de sulfonación del 3 % y exento de ácidos grasos libres, se cumple la siguiente relación:

$$G_f = \frac{6 G_o + 10}{5}$$

$$G_c = \frac{88,2 G_o + 11,2}{3}$$

donde:

$G_f$  = Porcentaje de grasa existente en el lado flor

$G_c$  = Porcentaje de grasa existente en el lado carne.

$G_o$  = Grasa absorbida para el total de la piel.

Estas funciones tiene un campo de validez entre 4 y 30 para  $G_o$ .

6.—Si el engrase se realiza con aceite de cachalote sulfonado al que se han añadido ácidos grasos libres, se cumple entonces la relación:

$$G_f = \frac{362 G_o - 3 G_o (P + 0,15 I) + 540}{300}$$

$$G_c = \frac{263 G_o + 2 G_o (P + 0,2 I) + 960}{300}$$

donde:

$P$  = porcentaje de ácidos saturados libres (C12, C14, C16) existentes en el engrase.

$I$  = Porcentaje de ácidos insaturados libres (C16/1, C18/1 y C18/2) existentes en el engrase.

Estas funciones tienen un intervalo de validez entre 4 y 30 para Go, 0-80 para P, 0-72 para I y 0-80 para (P + I).

7.—La grasa combinada es proporcional al porcentaje de SO<sub>3</sub> o grado de sulfuración del engrase. Se considera que la grasa combinada procede de las moléculas afectadas por el grupo sulfónico. Su distribución es prácticamente uniforme en el interior de la piel.

La variación en el porcentaje de SO<sub>3</sub> no ha dado ninguna diferencia apreciable en la distribución estratigráfica de la grasa.

8.—Se ha comprobado la existencia de una migración de la grasa en la piel, cuando ésta se mantiene en reposo, a una temperatura de 12° C y humedad de 100 %. Después de 30 días en las condiciones mencionadas, se cumple la expresión:

$$G_{fs} = \frac{362 G_o - 2,7 G_o (P + 0,1 I) + 540}{300}$$

$$G_{cs} = \frac{350 G_o + 2 G_o (P + 0,25 I) + 1.125}{370}$$

donde:

G<sub>fs</sub> = Porcentaje de grasa existente en el lado flor después de 30 días de reposo.

G<sub>cs</sub> = Porcentaje de grasa existente en el lado carne después de 30 días de reposo.

G<sub>o</sub> = Grasa absorbida para el total de la piel.

P = Porcentaje de ácidos saturados libres (C12, C14 y C16) existentes en el engrase.

I = Porcentaje de ácidos insaturados libres (C18/1, C16/1 y C18/2) existentes en el engrase.

9.—Cuando los engrases se realizan con aceite de cachalote exento de ácidos grasos, la distribución de la grasa en las diferentes capas de piel es uniforme en cuanto a su composición en cada una de las capas.

En este caso las migraciones que se producen, en las condiciones anteriormente citadas, afectan por igual a todos los componentes del aceite de cachalote, excepto a la parte sulfonada.

10.—Cuando los engrases contienen ácidos saturados libres, la grasa existente en el interior de la piel tiene una mayor proporción de ácidos saturados que la de las capas exteriores. La grasa existente en la capa carne tiene una mayor proporción de ácidos saturados que la del lado flor.

En este caso, y en las condiciones de reposo anteriormente indicadas, se produce una menor migración de los ácidos grasos libres que de los restantes componentes de la grasa.

11.—Cuando los engrases contienen ácidos insaturados libres, tanto en su distribución como en su migración se comportan de manera parecida a los ácidos saturados.

12.—Para un engrase constituido por aceite de cachalote sulfonado y ácidos grasos saturados libres, se cumple la siguiente relación de distribución:



$$\text{Pfs} = \frac{11 \text{ Go. P} + 60 \text{ P}}{1.500}$$

donde:

Pfs = Porcentaje de ácido palmítico sobre peso de piel existente en la capa flor, después de 30 días de reposo en las condiciones anteriormente mencionadas.

Go = Grasa absorbida para el total de la piel.

P = Porcentaje de ácidos saturados libres (C14, C16 y C18) existentes en el licor de engrase.

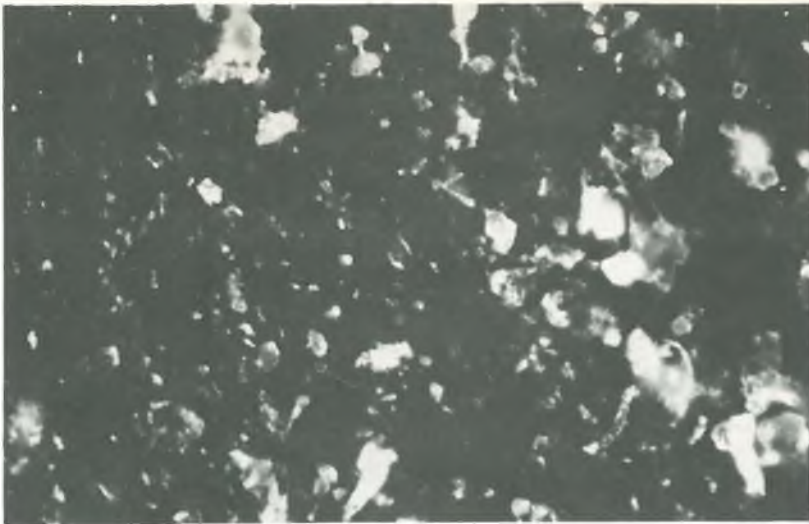
Esta función tiene un campo de validez entre 4 y 30 para Go y entre 0-80 para P.

Cuando Pfs es igual o superior a 3,4 se producen eflorescencias debidas a ácidos grasos.

Los esteroides y los alcoholes grasos de alto punto de fusión posiblemente pueden también formar eflorescencias grasas cristalinas.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- (1) F. EITNER.—*Gerber*, 1909-88-267.
- (2) H. KOHNSTEIN.—*Collegium*, 1913-68.
- (3) G. FAHRION.—*Chem Unschau*, 1915-35.
- (4) G. FAHRION.—*Chem Unschau*, 1917-29.
- (5) M. S. SMITH.—*J. Am. Leather Chemists' Assoc.* 1925-20-145.
- (6) G. GRASSER.—*Cuir Tech.* 1929-18-204.
- (7) J. ANNON.—*Cuir Tech.* 1931-20-13.
- (8) F. INNES.—*J. Soc. Leather Trades' Chem.*, 1929-13-375.
- (9) S. L. FOSTER.—*J. Am Leather Chemists' Assoc* 132-27-527.
- (10) Bourse aux cuirs de Belgique - Escuela Superior de Teneria de Liège 1932.
- (11) M. BELAVSKY.—*Collegium*, 1933-551.
- (12) M. JOHNSON.—*Shoe and Leather Reporter*, 1935-7-13.
- (13) F. INNES.—*J. Int. Soc. Leather Trades Chem* 1937-21-149.
- (14) E. K. MOORE.—*J. Am. Leather Chemists' Assoc* 1937-32-48.
- (15) R. M. KOPPENHOEFER.—*J. Am Leather Chemists' Assoc* 1938-33-27.
- (16) F. INNES.—*J. Soc. Leather Trades'Chem* 1939-23-261.
- (17) O. HAGEN.—*Leder Tech. Rundschau* 1949-2-43.
- (18) S. C. ELLIS y K. G. A. PANKURST.—*J. Soc. Leather Trades'Chem.* 1951-35-282.
- (19) K. G. A. PANKURST, R. G. MITTON, R. F. INNES, R. N. JOHNSON.—*J. Soc. Leather Trades'Chem.* 1952-36-379.
- (20) R. G. MITTON, R. H. HALLY K. G. A. PANKURST.—*J. Soc. Leather Trades'Chem.* 1954-38-183.
- (21) R. G. MITTON, K. G. A. PANKURST.—*Das Leder* 1956-7-169.
- (22) R. G. MITTON y K. G. A. PANKURST.—*J. Soc Leather Trades'Chem* 1957-41-128.
- (23) R. G. MITTON y K. G. A. PANKURST.—*J. Soc Leather Trades'Chem* 1957-41-155.
- (24) J. TANCOS, T. RODDY y F. O'FLAHERTY.—*Tanners' Council Laboratory, University of Cincinnati* 1959.
- (25) H. HERFELD.—*Leder und Hautemark* 1963-15-245.
- (26) J. PORÉ.—*Rev. Tech. Ind. Cuir* 1962-54-193.
- (27) J. PORÉ y R. CELADES.—*Rev. Fr. Corps Gras* 1965-12-723.
- (28) J. PORÉ y R. CELADES.—*Rev Tech. Ind. Cuir.* 1966-58-1.
- (29) R. DURANDE-AYME y P. BPURGEAT.—*Bull. Ass. Fr. Chim. Ind. Cuir* 1966-9-276.



Fotografía n.º 1



Fotografía n.º 2



Fotografía n.º 3

El presente trabajo constituye la Tesis Doctoral del autor, realizada bajo la dirección del Prof. Dr. D. José Virgili Vinadé, Catedrático de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, y fue presentada el día 15 de mayo de 1971 ante el Tribunal constituido por:

**PRESIDENTE:**

Prof. Dr. D. José Virgili Vinadé.

**VOCALES:**

Prof. Dr. D. Lucas Rodríguez Pire

Prof. Dr. D. José Manuel Pertierra Pertierra

Prof. Dr. D. Enrique Costa Novella

**SECRETARIO:**

Prof. Dr. D. Siro Arribas Jimeno.

Habiendo obtenido la calificación de «Sobresaliente cum laude»

# APORTACIONES AL ESTUDIO DE LOS HONGOS EN LAS PROVINCIAS DE LEÓN Y OVIEDO

Por: M. MAYOR  
O. GARCIA PRIETO  
J. ANDRES  
R. CARBO  
G. MARTINEZ  
Departamento de Botánica

## SUMMARY

A hundred and twelve species of macromycetes, collected in the provinces of León and Oviedo (Spain), are quoted. At the same time, we make brief ecological remarks about them.

Si bien es verdad que las provincias de Oviedo y León han sido objeto de determinados estudios a nivel de plantas vasculares, no lo es menos que están prácticamente sin estudiar en el aspecto micológico y, más aún, en lo que a macromicetos se refiere.

Mejor que sin estudios deberíamos decir sin publicaciones, pues nos consta que el Dr. Zugaza los ha realizado seriamente, aunque estén inéditos.

Enumeramos algunos de los recogidos en los años 1971 y 1972.

*Amanita caesarea* Scop.

Monte de San Justo de la Vega (Astorga) (12-X-72).

Bajo *Quercus ilex* L. subsp. *rotundifolia* Lamk.; en exposición sur.

*Amanita curtipes* Gilbert.

Recogida entre brezos en Herreros de Jamuz (León) (20-V-71).

*Amanita phalloides* Fr.

Monte de Ardoncino (León) (12-X-72); bosque mixto de *Quercus ilex* L. subsp. *rotundifolia* Lamk.; *Quercus pyrenaica* Willd. y *Quercus faginea* Lamk.

*Amanita muscaria* Lin.

Recogida en Santovenia del Monte (León) (15-X-69) en sotobosque de *Quercus pyrenaica* Willd; en el Monte de Cabanillas (León) (24-X-71) en ecología similar; y en Camposagrado (León) (8-X-72) al borde de un pinar cultivado de *P. silvestris* L.

*Amanita pantherina* D. C.

Monte de Ardoncino (León) (7-VI-71) en sotobosque de las especies de *Quercus* mencionadas. Sobre suelos que corresponden a un lehm arenoso.

*Amanita vaginata* Bull.

var. *fulva* Schaef.

y

var. *griseus* Bull.

Recogidas ambas variedades en el Monte de Ardoncino (León) (12-X-72).

*Amanita virosa* Fr.

En Puente Castro (León) al borde de un reguero en terreno silíceo. (6-X-72).

*Boletus chrysenteron* Bull.

En hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares, (Oviedo) (12-X-71).

*Boletus edulis* Schaef.

En pinares de repoblación del Monte de la Candamia (León) (II-6-71); en el Monte de Cabanillas (León) (7-XI-71) bajo *Q. pyrenaica* Willd. y en Monte de Ardoncino (León) (12-X-72).

*Boletus erythropus* Fr.

Monte de Ardoncino (León) (28-V-71) sobre suelos de lehm arenoso.

*Boletus luridus* Schaef.

En el Monte de Ardoncino (León) (21-X-71).

*Boletus luteus* Lin.

Abundantísimo en Camposagrado (León) (8-X-72) en pinares de repoblación.

*Boletus pinicola* Vitt.

Monte de Cabanillas (León) (I-XI-71); en matorral de *Quercus pyrenaica*.

*Boletus purpureus* Fr.

Monte de Ardoncino (León) (12-X-72).

*Boletus reticulatus* Schaef.

En un encinar de Fontecha (León) (12-X-72).

*Boletus satanas* Bull.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (17-X-71) y Monte de Ardoncino (León) (12-X-72).

*Boletus subtomentosus* Lin.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (12-X-71).

*Calocera viscosa* Pers.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (24-X-71) sobre troncos caídos de *Fagus silvática*.

*Cantharellus cornucopioides* Lin.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (12-X-71).

*Clavaria formosa* Pers.

En los mismos hayedos que la especie anterior (17-X-71).

*Claviceps purpurea* Tulasme.

Santa María del Condado (León) (I-VIII-69) en espiga de centeno al borde de la carretera. Dominio de *Quercus pyrenaica* Willd.

*Clitocybe clavipes* (Pers.) Kummer.

Monte de Ardoncino (León) (7-VI-71) Bosque mixto de *Quercus ilex* L. subsp.

- rotundifolia* Lamk. y *Quercus faginea* Lamk. Existen también algunos ejemplares de *Quercus pyrenaica* Willd.
- Clitocybe geotropa* Mull.  
Prados de las Salas (León) (15-X-72).
- Clitocybe gigantea* Sow.  
En la misma ecología y fecha que la especie anterior.
- Clitocybe infundibuliformis* Schaef.  
En Fontecha (León) (7-VI-71); Monte Cabanillas (I-XI-71) en matorral de *Quercus pyrenaica* Willd. Camposagrado (León) (8-X-72) en pinares de repoblación. Monte de Ardoncino (12-X-72).
- Clitocybe (armillariella) mellea* Ricken.  
Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (24-X-71). Oseja de Sajambre (León) (3-X-71), también en hayedos. Muy abundante sobre troncos cortados.
- Clitocybe odora* Fr.  
Monte de Ardoncino (León) (12-X-72).
- Collybia butyracea* Bull.  
Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (12-X-71).
- Collybia fusipes* Bull.  
Monte de Ardoncino (León) (12-X-72).
- Coprinus atrementarius* Bull.  
Borde de hayedos en Oseja de Sajambre (León) (3-X-71).
- Coprinus comatus* Mull.  
Devesa de Curueño (León) (15-V-69), bajo dominio de *Quercus ilex* L. subsp. *rotundifolia* Lamk. Puerto de Pajares, hayedos de Valgrande (Oviedo) (12-X-71).
- Cortinarius armillatus* Fr.  
Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (17-X-71).
- Cortinarius bolaris* Fr.  
Monte de Cabanillas (León) (1-XI-71). En matorral de *Quercus pyrenaica* Willd.
- Cortinarius caerulencens* Schaef.  
Camposagrado (León) (8-X-72). En pinares de repoblación.
- Cortinarius cinnabarinus* Fr.  
Camposagrado (León) (8-X-72). En la misma ecología que la especie anterior.
- Cortinarius elatior* Fr.  
Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (12-X-71).
- Cortinarius fulgens* Fr.  
Monte de Ardoncino (León) (12-X-72).
- Cortinarius purpurascens* Fr.  
Hayedos en Oseja de Sajambre (León) (3-X-71).
- Cortinarius rapaceus* Fr.  
Monte de Ardoncino (León) (12-X-72).
- Cortinarius trivialis* Lange.

Monte de Ardoncino (León) (12-X-72).

*Coryne sarcoides* Tulasne.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (12-X-71).

*Crepidotus fragilis* Jossier.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares, (Oviedo) (12-X-71).

*Crepidotus variabilis* (Pers.) Pat.

Camposagrado (León) (8-X-72); en pinares de repoblación.

*Crucibulum laeve* (Bull.) Kambly.

Monte de Ardoncino (León) (12-X-72).

*Dryophila velutina* Quél.

En hayedos de Oseja de Sajambre (León) (3-X-71).

*Dryophila gummosa* Quél.

Monte de Cabanillas (León) (1-XI-71); bajo matorral de *Quercus pyrenaica*

Willd.

*Ganoderma lucidum* Leys.

Monte de S. Isidro (León); pinares de repoblación (1-XI-71).

*Geophila sublaterita* Quél.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (24-X-71).

*Gomphidius glutinosus* Schaef.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (12-X-71).

*Gymnopilus spectabilis* (Fr.) Singer.

Monte de Cabanillas (León) (1-XI-71). Dominio de *Quercus pyrenaica* Willd.

*Hebeloma sinapizans* Paul.

Monte de Ardoncino (León) (12-X-72).

*Helotium virgultorum* (Vahl.) Karst.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (17-X-71).

*Hydnum repandum* Lin.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (17-X-71).

*Hygrophorus conicus* Scop.

Monte de Ardoncino (León) (7-VI-71).

var. *nigrescens* Quél. En el Alto de Leitariegos (13-VI-71), bajo brezales.

*Hygrophorus aburneus* Fr.

Monte de Ardoncino (León) (12-X-72).

*Hypoxilon fragiforme* Pers.

En hayedos de Oseja de Sajambre (León) (3-X-71).

*Inocybe cookei* Bres.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (12-X-71); Valporquero (León) (20-X-71), también en hayedos.

*Inocybe fastigiata* (Schaef.) Quél.

Monte de Ardoncino (León) (7-VI-71) en bosque mixto de *Quercus ilex* L. subsp. *rotundifolia* Lamk y *Quercus faginea* Lamk.

*Inocybe lacera* Fr.



- En Fontecha (León) (7-VI-71). Dominio de *Quercus ilex* L. subsp. *rotundifolia* Lamk.
- Laccaria laccata* Bk. Br.  
var. *amethystina*.
- En hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (12-X-71); Monte Ardoncino (León) (12-X-72).
- Lactarius glyciosmus* Quél.  
Monte de Cabanillas (León) (1-XI-71), en matorral de *Quercus pyrenaica* Willd.
- Lactarius piperatus* Scop.  
En hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (12-X-71).
- Lactarius tabidus* Fr.  
Monte de Ardoncino (León) (12-X-72).
- Lepiota excoriata* Quél.  
León (24-X-71) en cultivos.
- Lepiota mastoidea* Fr.  
Hayedos de Valporquero (León) (20-X-71).
- Lepiota nauncina* Fr.  
Santa María del Páramo (León) (28-X-71); monte de Cabanillas (León) (1-XI-71), en dominio de *Quercus pyrenaica* Willd.
- Lepiota procera* Scop.  
Monte de Ardoncino (León) (12-X-71); ejemplar aislado.
- Lepiota rhacodes* Vitt.  
Monte de Cabanillas (León) (1-XI-71); en matorrales de *Quercus pyrenaica* Willd.
- Lycoperdon echinatum* Pers.  
Camposagrado (León) (8-X-72) bajo pinares cultivados de *P. silvestris* L.
- Lycoperdon maximum* Schaef.  
Recogido en León, jardín de Antibióticos S. A. (6-X-72); de 3 Kg. de peso.
- Lycoperdon molle* Pers.  
Santa María del Páramo (León) (28-X-71).
- Lycoperdon perlatum* Pers.  
Monte de Ardoncino (León) (12-X-72).
- Lyophyllum aggregatum* (Schaef.) Kühn.  
Pastos de diente de Villanueva del Condado (16-X-72).
- Marasmius alliaceus* Jacq.  
Hayedos de Oseja de Sajambre (León) (3-X-71).
- Marasmius foetidus* Sow.  
En la misma ecología y fecha que la especie anterior.
- Marasmius oreades* Bolt.  
Muy abundante y siempre formando corros. Herreros de Jamuz (León) (20-V-71); Sanfelismo (León) (9-VI-71) y en Villadangos del Páramo (León) (15-X-71). Siempre en pastizales de diente.

*Marasmius rotula* Scop.

En hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares, (Oviedo) (12-X-71) y en Camposagrado (León) (8-X-72) en pinares de repoblación.

*Morchella vulgaris* Pers.

En Almanza (León) (12-VI-71).

*Mycena alcalina* Fr.

Camposagrado (León) (8-X-72) en pinares de repoblación.

*Mycena sanguinolenta* (A.—S.) Kummer.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (17-X-71).

*Omphalia bisphaerigera* Lange.

Monte de Cabanillas (León) (1-XI-71). Dominio *Quercus pyrenaica* Willd.

*Oudemansiella mucida* Quél.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares, (Oviedo) (12-X-71).

*Paxillus involutus* Batsch.

Santa María del Páramo (León) (28-X-71).

*Peziza aurantia* Pers.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (24-X-71).

*Piptoporus betulinus* (Bull.) Karst.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (12-X-71).

*Pluteus murinus* Bres.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (12-X-71).

*Psalliota arvensis* Schaef.

var, silvicola Vitt.

Prados de Villasabariego (León) (11-X-72); Monte de Ardoncino (León) (12-X-72) en zonas aclaradas.

*Psalliota campestris* Lin.

Monte de Ardoncino (León) (28-V-71); praderas de diente de Villadangos del Páramo (León) (15-X-71); Sanfelismo (León) (9-VI-71) en pastizales.

*Rhodophyllus cetratus* Fr.

Monte de Ardoncino (León) (12-X-72).

*Rhodopaxillus nudus* (Bull.) Maire.

Monte de Ardoncino (León) (12-X-71).

*Russula aeruginea* Lindb.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (12-X-71).

*Russula cyanoxantha* Fr.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (12-X-71).

*Russula emetica* Schaef.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (3-X-69) y Monte de Ardoncino (León) (12-X-72).

*Russula fellea* Fr.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (12-X-71).

*Russula fragilis* Pers.

Monte de Ardoncino (León) (28-V-71); mixto de *Quercus ilex* L. subsp. *ro-tundifolia* Lamk., *Quercus faginea* Lamk y *Quercus pyrenaica* Willd. También en haye-dos de Valgrande Puerto de Pajares (Oviedo) (12-X-71) y en pinares de repoblación de Camposagrado (León) (8-X-72).

*Russula grisea* Gill.

Valdepolo (León) (12-X-72).

*Russula ochroleuca* Pers.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (12-X-71); Monte de Ar-doncino (León) (12-X-72).

*Sarcosphaera coronaria* (Jacq.) Bond.

Pinares de repoblación de La Candamia (León) (6-VII-71).

*Scleroderma vulgare* Fl. Dan.

Hayedos de Oseja de Sajambre (León) (3-X-71) y Monte de Cabanillas (León) (24-X-71), bajo *Quercus pyrenaica* Willd.

*Stropharia aeruginosa* Curt.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (24-X-71).

*Trametes versicolor* Lin.

Sobre hayas en Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (12-X-71).

*Tremella encephala* Pers.

Hayedos de Oseja de Sajambre (León) (3-X-71).

*Tremella mesentérica* Retz.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (17-X-71).

*Tricholoma orirubens* Quél.

Hayedos de Valporquero (León) (20-X-71).

*Tricholoma populinum* Lange.

Santa María del Páramo (León) (28-X-71) y Valdepolo (León) (12-X-72).

*Tricholoma sulfureum* Bull.

Pinares de repoblación en Camposagrado (León) (8-X-72). y Monte de Ardon-cino (León) (15-X-72).

*Tricholoma terreum* Schaef.

Pinares de repoblación en La Candemia (León) (11-VI-71) y Monte de Ar-doncino (León) (12-X-72).

*Tricholoma virgatum* Fr.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (17-X-71).

*Ungulina fomentaria* Pat.

Hayedos de Oseja de Sajambre (León) (3-X-71).

*Ungulina marginata* (Fr.) Pat.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (12-X-71).

*Xylaria hipoxylon* (Lin.) Grev.

Hayedos de Valgrande, Puerto de Pajares (Oviedo) (17-X-71).

## BIBLIOGRAFIA

- ABBAYES, H. des (1963). Botanique. Anatomie. Cycles évolutifs. Systématique. Masson et Cie. Paris VI.
- ALBERTO BAUER, C. (19 ). *Funghi vivi, funghi che parlano*. Casa Editrice G. B. Monauini. Trento.
- ARANZADI, T. (1905). Catálogo de hongos observados en Cataluña. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, V: 495-499.
- ARANZADI, T. (1908). Hongos observados en Cataluña durante el otoño de 1907. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, VIII: 351-356.
- BENITO MARTÍNEZ, J. (1930). Algunos datos de hongos que viven sobre matriz vegetal y principalmente leñosa. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, XXX: 323-327.
- BENITO MARTÍNEZ, J. (1931). Hongos parásitos y saprofitos de las plantas leñosas de España. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, XXXI: 39-44.
- BENITO MARTÍNEZ, T.; GUINEA, E. (1931). Nueva aportación a la micoflora española. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, XXXI: 211-220.
- BERTAUX A. (1966). *Les Cortinaires*. Editions Paul Lechevalier. París.
- BRESADOLA, G. (1965). *Funghi mangerecci a velenosi*. Casa Editrice G. B. Monauini. Trento.
- BUESA, A. (1967). *Las Setas*. Caja Provincial de Ahorros de Alava.
- BUSCA ISUSI, J. M. (1967). Guía para recolectar las principales setas comestibles que crecen en Europa. Editorial Itxaropena. Zarauz.
- CABALLERO, A. (1928). Adiciones a la micoflora española. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, XXVIII: 421-430.
- CABALLERO, A. (1929). Algunas novedades botánicas de la Real Casa de Campo y de El Pardo. *Mem. R. Soc. Hist. Nat.*, XV: 309-314.
- CALONGE, F. D. (1970). Estudios sobre hongos. I. Algunos ejemplares colectados en Madrid y sus alrededores. *Anal. Inst. Bot. A. J. Cavanillas*, XXVI: 15-36.
- CALONGE, F. D. (1970). Estudios sobre hongos. I. Contribución al catálogo de las provincias de Madrid y Segovia. *Anal. Inst. Bot. A. J. Cavanillas*, XXVII: 6-27.
- CUATRECASAS, J. (1929). Notas micológicas. *Mem. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, XV: 23-30.
- CHADEFAUO, M.; EMBERGER, L. (1960). *Traité de Botanique Systématique*. Tom. I. Masson et Cie. París. VI.
- FERNÁNDEZ RIOFRÓO, B. (1922). Datos para la flora micológica de Cataluña. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.* XXII: 200-204.
- FERNÁNDEZ RIOFRÓO, B. (1929). Nuevas aportaciones a la flora micológica española. *Mem. R. Esp. Hist. Nat.* XV: 383-388.
- GONZÁLEZ FRAGOSO, R. (1923). Hongos del Jardín Botánico de Madrid. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, XXIII: 315-329.
- GONZÁLEZ FRAGOSO, R. (1924). Datos para el conocimiento de la micoflora ibérica. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, XXIV: 440-452.
- GONZÁLEZ FRAGOSO, R. (1924). Hongos de España. *Brotaria*, XXI: 114-127.
- GONZÁLEZ FRAGOSO, R. (1926). Hongos de España. *Broteria*, XXII: 49-70.
- GUINEA, E. (1929). Nuevos datos para la flora macromicetológica del Guadarrama. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.* XXIX: 413-418.
- GUÍNEA, E. (1929). Novedades de basidiomicetos macroscópicos para la flora española. *Mem. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, XV: 367-374.
- GUÍNEA, E. (1930). Notas sobre macromicetos de España. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, XXX: 509-514.
- HEIM, R. (1969). *Champignons d'Europe*. Editions N. Boubée/Cie. París.
- LANGE, J. E.; MORTEN LANGE, D. (1967). *Guide des Champignons*. Delachaux et Niestlé, Neuchâtel/Suisse.
- LÁZARO e IBIZA, B. (1902). Nuevos hongos de España. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, II: 117-152.
- LÁZARO IBIZA, B (1904). Notas micológicas. Primera Serie. *Mem. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, II: 339-362.
- LÁZARO IBIZA, B. (1907). Notas micológicas. Segunda serie. *Mem. R. Soc. Esp. Hist. Nat.* V: Mem I.º
- LÁZARO IBIZA, B. (1912). Notas micológicas. Tercera serie. *Mem. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, VII: Mem. 4.º

- LÁZARO IBIZA, B. (1971). Los poliporáceos de la flora española. Imprenta Renacimiento. Madrid.
- LÁZARO IBIZA, B. (1920). Compendio de la flora española. Tomo I. Imprenta Clásica Española. Madrid. Tercera edición.
- LIZAN RECLUS, L. (1967). Identificación de Hongos comestibles. Publicaciones Ministerio Agricultura.
- LOSA ESPAÑA, M. (1943). Datos para el estudio de la flora micológica gallega. *Anal. Jard. Bot. Madrid III* 134-257.
- LOSA QUINTANA, J. M. (1960). Contribución al estudio y revisión de los Inocybes españoles. *Inst. Bot. A. J. Cavanillas. Sección de Barcelona*: 1-143.
- LOSA QUINTANA, J. M. (1962). Hongos catalanes de la tribu Lepioteae. *Pharmacia Mediterránea IV*: 447-468.
- LOSA QUINTANA, J. M. (1963). Estudio botánico de las Amaniteas. *Medicamenta N.º 236. Madrid* pp: 161-168.
- LOSA QUINTANA, J. M. (1965). Contribución al estudio sistemático de la familia Boletáceos en Cataluña. *Ann. Inst. Bot. A. J. Cavanillas XXIII*: 187-211.
- LOSA QUINTANA, J. M. (1968). Algunos Hygrophorus de Cataluña. *Collectanea Botánica, VII*: 655-663.
- LOSA QUINTANA, J. M. (1969). Nótula taxonómicas micológicas. *Bull. Soc. Mycol. France LXXV*: 245-246.
- LOTINA BENGURIA, R. (1971). Guía Micológica del País. La Gran Enciclopedia Vasca. Zalla. Bilbao. (1971).
- MARCHAND, A. (1971). Champignons du Nord et du Midi. Societe Mycologique des Pyrenees. Mediterraneennes. Perpignan.
- MC NABB, R. F. E. (1968). The Boletaceae of New Zealand. *New Zealand. J. Bot., VI*: 137-176.
- MENAL, R. (1971). Setas. Guía para el aficionado. Editorial Gómez. Pamplona.
- MONTARNAL, P. (1970). Setas comestibles y venenosas. Ediciones Daimon. Barcelona 8.
- NARDI, R. (1966). Atlas photographique des Champignons. SEDES. París.
- NICHOLSON, B. E.; BRIGHTMAN, F. H. (1966). The Oxford Book of Flowerless Plants. Oxford University Press.
- ROMAGNESI, H. (1968). Nouvel atlas des Champignons T: I, II, III, IV. BORDAS. París.
- ROMAGNESI, H. (1969). Petit Atlas des Champignons 3 T. BORDAS. París.
- SINGER, R. (1947). Champignons de la Catalogne. Espéces observées en 1934. *Collectanea Botanica, I*: 199-246.
- SOBRADO MAESTRO, C. (1909). Datos para la flora micológica gallega. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., IX*: 491-494.
- SOBRADO MAESTRO, C. (1911). Datos para la flora micológica gallega. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., XI*: 474-476.
- SOBRADO MAESTRO, C. (1912). Datos para la flora micológica gallega. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., XII*: 168-170.
- SPECIAL COMMITTEE FOR FUNGI, D. P. ROGERS, Secretary. (1953). Disposition of nomina generica conservanda proposita for fungi. *Taxon*, 2: 29.
- SPECIAL COMMITTEE FOR FUNGI D. P. ROGERS, Secretary. (1953). Disposition of nomina generica conservanda proposita for Fungi. *Mycologia*, 45: 312-322.
- TOSCO U.; FANELLI, A. (1970). La cuëillette des Champignons. Grange Batelière S. A. París.
- UNAMUNO, L. M. (1941). Enumeración y distribución geográfica de los Ascomicetos de la Península Ibérica y de las Islas Baleares. *Mem. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat., VIII*: 1-403.
- URSING, B. (1968). Svenska Växter. I Test och Bild. Kryptogamer. Nordisk Rotogravyrs Förlag P. A. Norstedt/Söner.
- WILDPRET, W.; ACUÑA, W./Santos, A. (1969). Contribución al estudio de los hongos superiores de la isla de Tenerife. *Cuad. Bot. Canar., VII*: 19-25.



*Lepiota procera* Scop.



*Amanita muscaria* Lin.





*Lycoperdon maximum* Schaef.



*Amanita caesarea* Scop.



*Clitocybe infundibuliformis* Schaef.



*Amanita phalloides* Fr.





*Amanita vaginata* Bull.  
var. *fulva* Schaef.



*Tricholoma terreum* Schaef.



*Crucibulum laeve* (Bull.) Kambly



*Hebeloma sinapizans* Paul.





*Tricholoma sulfureum* Bull.



*Cortinarius trivialis* Lange.

# ESTUDIOS BIOMETRICOS POR METODOS ESTADISTICOS DE MUESTRAS PEQUEÑAS SOBRE NIÑOS RECIEN NACIDOS EN ASTURIAS

Por

Dr. D. FERNANDO BERENGUER LEON \*

D. FAUSTINO ESCANDON GARCIA \*\*

Biología Matemática - Facultad de Ciencias Biológicas

## INTRODUCCION

El presente trabajo podemos calificarlo como piloto de otro u otros que ya con más amplias miras se pretende sean publicados con el transcurso del tiempo. No se nos oculta la modestia del mismo, dada la parquedad de la muestra, aunque utilizando métodos matemáticos especiales para pequeñas muestras puede llegarse a conclusiones aceptables desde el punto de vista científico.

## JUSTIFICACION

Cualquier trabajo de tipo científico aunque sea la simple comprobación de los datos o conclusiones obtenidas y ya publicados por un autor determinado, queda sobradamente justificado.

«*La auxología*» es la ciencia que estudia el crecimiento (GODIN). Para la valoración del crecimiento tenemos que partir de las medidas antropológicas en el recién nacido.

Como señalan A. GALDO y M. CRUZ, existen enfermedades de una evidente anomalía patológica en el crecimiento estatural, surgiendo a primera vista una situación de crecimiento patológico, bien por un marcado aumento estatural (*gigantismo*) o bien por el sentido de un notable déficit estatural (*nanismo*).

---

\* Profesor de Biología Matemática, Dr. en Ciencias.

\*\* Licenciado en Medicina y en Ciencias Biológicas.

En el recién nacido destacan en este sentido el llamado *gigantismo fetal* = peso superior a los 5 kilogramos y la *Nanosomia primaria*.

Refiriéndonos concretamente a las medidas craneales tenemos el aumento notable por un lado con la *Hidrocefalia* y los *procesos expansivos endocraneales* (Megalocefalia en general) y por otro lado la disminución del mismo o *Microcefalia*.

Tienen, pues, interés desde el punto de vista médico estos estudios de Somatometría del recién nacido.

Antropológicamente también tienen interés y se pretende con el tiempo hacer un estudio somatométrico no de niños «nacidos en Asturias» como en el actual trabajo, sino de los niños «asturianos» entendiendo por tales, aquellos que al menos tengan padres y abuelos paternos y maternos nacidos en Asturias.

Lo que pretendemos principalmente es un estudio matemático de los límites de confianza del 95 % de los principales parámetros de las diez características antropométricas que se han elegido entre las distintas medidas del recién nacido que podíamos tomar, así como de algunas correlaciones entre dichas medidas y los correspondientes ensayos de hipótesis estadística respecto al valor de estas correlaciones con el mismo nivel de confianza naturalmente, nos referimos a algunas correlaciones de entre todas las posibles.

## METODOLOGIA EMPLEADA

Como dicen A. GALDÓ y M. CRUZ, en Somatometría hay que adaptarse a ciertas normas, siendo las más importantes:

- 1.<sup>a</sup> Selección previa de las medidas a realizar en cada caso.
- 2.<sup>a</sup> Utilizar una técnica correcta.
- 3.<sup>a</sup> Disponer de valores normales de cada medida a las distintas edades, para su comparación.

Son muchas las medidas utilizables; los autores las dividen en:

*Medidas de primer orden:* entre ellas el peso, la talla, el perímetro torácico, el diámetro bicrestal y la altura del pubis o de la cresta iliaca.

*Medidas de importancia secundaria o de segundo orden:* perímetro craneal, perímetro abdominal, perímetro bitrocantéreo o biacromial, la circunferencia del brazo y de la pierna, la longitud parcial de los miembros superiores e inferiores y el espesor de la grasa cutánea.

Nosotros hemos escogido las siguientes medidas:

- 1.º Peso en gramos.
- 2.º Talla en centímetros.
- 3.º Perímetro torácico en centímetros.
- 4.º Perímetro pelviano en centímetros.
- 5.º Perímetro máximo del cráneo (occipito-frontal) en centímetros.
- 6.º Perímetro craneal (occipito mentoniano) en centímetros.
- 7.º Longitud del miembro superior en centímetros.
- 8.º Longitud del miembro inferior en centímetros.
- 9.º Longitud del dedo medio de la mano en centímetros.
- 10.º Longitud del primer dedo del pie en centímetros.

## TECNICA EMPLEADA EN LA TOMA DE DATOS.—GENERALES PARA TODAS LAS MEDIDAS

Se han practicado en el «recién nacido» en el sentido absoluto del mismo.

Así el peso se ha comprobado acto seguido de la ligadura del cordón umbilical y reanimación el niño si lo precisó, en una palabra, acto seguido del parto y *con el mismo peso*.

La razón es considerando lo que se denomina *pérdida fisiológica del peso inicial*, llega muchas veces a sobrepasar el 10 % del peso al nacer (unos 320 gramos). El punto más bajo de la curva ponderal está situado casi siempre en el tercero y quinto día de la vida. Es obvio que el retraso en la medida del peso aunque sólo sea en 24 horas altera la exactitud del mismo.

Las demás medidas siempre se hicieron antes de transcurrir doce horas del nacimiento.

Se tomaron con el niño en decúbito.

Fueron hechas por las mismas personas (en este caso un médico y una enfermera puericultora como ayudante).

Para evitar en lo posible el subjetivismo, tan frecuente en las medidas antropológicas, se empleó lo que denominamos «técnica de la doble medida». Por ejemplo al efectuar una medida cualquiera al final el médico declaraba una cifra y la enfermera la suya, si no había coincidencia en los números se volvía a repetir.

### TECNICA SEGUIDA PARA CADA MEDIDA EN PARTICULAR

1.º *Peso*: «recién nacido» con el mismo pesa-bebés.

2.º *Talla en centímetros*: se coloca el niño en decúbito supino sobre una mesa apoyada sobre la pared, mientras el médico sujeta la cabeza con ambas manos por las partes laterales de la misma y apoyando el cráneo en la pared, la enfermera estira totalmente las piernas del recién nacido y coloca un tallador vertical a las plantas de los pies. Se retira el niño y se mide la distancia en centímetros de la pared al tallador, con cinta métrica y siempre la misma cinta.

3.º *Perímetro torácico*: con cinta métrica a la *altura de las mamilas*, entre la inspiración y la espiración, cuando el niño presentaba llanto intenso, se tomaba la media entre la máxima en inspiración y la mínima en espiración.

4.º *Perímetro pelviano*: medido con cinta métrica a la altura de ambas espinas ilíacas anterosuperiores.

5.º *Perímetro máximo del cráneo (occípito-frontal)* con cinta métrica, desde la glabella en la parte anterior al occipucio por la parte posterior, abarcando ambas eminencias parietales. Esta medida ofrece algunas dificultades en casos de «tumor de parto» «cefalo hematoma» o «caput succedaneum», bastante frecuentes en los casos en que se terminó el parto con la ventosa obstétrica. Se soslayó todo lo más posible desviándolo con la mano a otras zonas distintas adonde se situaba la cinta al objeto de evitar aumento del mismo.

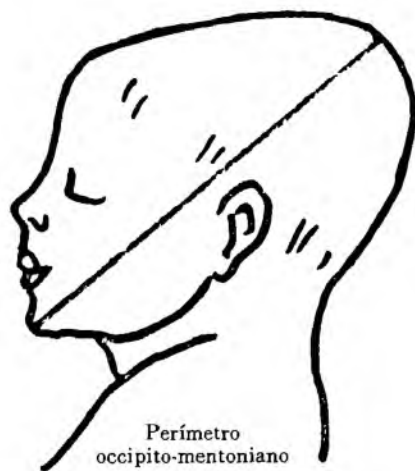
DORSO POSTERIOR  
Succión a la derecha



6.º *Perímetro craneal occipito-mentoniano*: También con cinta métrica, las mismas observaciones son respecto al «tumor de parto» son válidas en este caso. Dada la gran tendencia al llanto del recién nacido nos vimos obligados a, con la mano, acercar la mandíbula al maxilar superior hasta que contactasen uno con otro, ya que no encontramos ningún otro método «persuasivo» más eficaz para que el niño cerrase la boca.



Perímetro  
occipito-frontal



Perímetro  
occipito-mentoniano

7.º *Longitud del miembro superior*: Con cinta métrica en el derecho siempre. Punto superior el acromion, punto inferior la extremidad más distal del dedo medio de la mano sobre el pulpejo (sin valor la uña) y manteniendo el brazo extendido pero sin tracción.

8.º *Longitud del miembro inferior*: Con cinta métrica. Punto superior el borde superior del trocánter mayor (bien detectable en el recién nacido y por eso no escogimos la espina iliaca-anterosuperior) y el inferior la superposición de la planta del pie colocado este en ángulo recto sobre la pierna y manteniendo la extremidad inferior extendida pero sin tracción. También en el derecho.

9.º *Longitud del dedo medio de la mano derecha*: Con una regla metálica graduada en milímetros. Punto superior, la articulación metacarpo-falángica frecuentemente coincide con un plieguecito al final del dedo. Punto inferior, la extremidad de la yema del dedo.

10.º *Longitud del primer dedo del pie derecho*: Las mismas consideraciones que en el caso anterior.

Las obras con los datos más importantes sobre medidas en recién nacido que nos sirven de comparación aparecen en la bibliografía (1), (2), (3) y (4).

### DATOS Y PARAMETROS OBTENIDOS

Las medidas indicadas se realizaron sobre 50 recién nacidos, veinticinco de cada sexo, y con estos datos somatométricos se obtuvieron los parámetros estadísticos muestrales siguientes:

Media aritmética, moda, varianza y desviación típica, que junto con los factores y datos que sirvieron para su cálculo aparecen en las tablas I y II, en la I para los veinticinco varones y en la II para las veinticinco hembras.

La expresión para el cálculo de varianza es:

$$S^2 = \frac{\sum_{j=1}^n x_j^2}{n} - (\bar{x})^2$$

Siendo  $\bar{x}$  la media aritmética.

La desviación típica corresponde a la raíz cuadrada de la varianza.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n x_j^2}{n} - (\bar{x})^2}$$

### LIMITES DE CONFIANZA DE LAS MEDIDAS SOMATOMETRICAS OBTENIDAS

Tomaremos como nivel de confianza para nuestras conclusiones el 95 %; esto quiere decir que habrá un 0,95 de probabilidad de que los valores medios poblacionales estén comprendidos entre los límites de confianza muestrales correspondientes.



Como el tamaño de la muestra es menor de 30 individuos, se utilizará la distribución de Student, modelo matemático diseñado para muestras pequeñas (5).

$$L_c = \bar{X} \pm t_c \frac{S}{\sqrt{v}}$$

siendo  $t_c$  el valor crítico,  $S$  la desviación típica muestra,  $\bar{x}$  la media muestra, y  $v$  es el número de grados de libertad, que es igual a la diferencia entre el número de valores muestrales (25) y el de parámetros que se estiman en cada caso (1), por lo que resulta

$$v = 25 - 1 = 24$$

El valor crítico de la variable  $t$  se podría obtener, para una probabilidad de 0,95 y con  $v = 24$ , mediante la función de distribución:

$$Y_t = \frac{Y_0}{\left(1 + \frac{t^2}{v}\right) \frac{v+1}{2}}$$

siendo  $Y_0$  función sólo del tamaño de la muestra, o simplemente utilizando las tablas correspondientes que nos dan el valor de  $t_c = 1,71$  (ver tablas (6)).

Aplicando la expresión:

$$L_c = \bar{X} \pm 1,71 \frac{S}{\sqrt{24}}$$

a las distintas medidas antropométricas para los niños y niñas nacidos en Asturias, obtenemos los siguientes valores que aparecen en la Tabla III.

Observando estos resultados, puede comprobarse que hay una diferencia significativa a este nivel ( $p = 0,95$ ) entre el peso de los varones y hembras recién nacidos, ya que el límite de confianza inferior de la media de los varones (3.466) es superior al límite de confianza superior de la media de las hembras (3.453). Lo que no ocurre en las tallas por lo que aún habiendo una mayor probabilidad de tener mayor talla el varón recién nacido, no existe diferencia significativa con un nivel 95 %.

En la medida del perímetro torácico, vemos que hay también una mayor probabilidad de que tenga mayor dimensión el varón recién nacido, pero por existir un pequeño solape en los largos comprendidos entre los límites de confianza de las medias y poblaciones de ambos sexos, no se puede hablar de diferencia significativa a este nivel de confianza.

En las demás medidas antropométricas estudiadas, el solape entre los rangos correspondientes a los límites de confianza de los valores medios poblacionales de ambos sexos es mayor, por lo que hay una menor probabilidad de que se presenten diferencia en dichas medidas entre los individuos recién nacidos de distinto sexo.

## ESTUDIO DE LOS LÍMITES DE CONFIANZA EN VARIANZAS

Independientemente de los valores obtenidos para los límites de confianza en las medias aritméticas poblacionales de las medidas antropométricas estudiadas, vamos a realizar un análisis de los límites de confianza de las varianzas poblacionales de estas mismas medidas en función de los datos muestrales, a partir de estos valores llegaremos con facilidad a los límites de confianza correspondientes a las desviaciones típicas poblacionales.

Comencemos por elegir el nivel de confianza que será como en el caso anterior, del 95 % (nivel usado habitualmente en investigaciones biológicas).

Para el caso de pequeña muestra ( $n \leq 30$ ), es necesario emplear la distribución chi-cuadrado ( $\chi^2$ ), ya que si empleáramos la distribución normal ( $Z$ ) no sería el valor suficientemente preciso por el escaso número de datos muestrales utilizado.

Las expresiones de los límites de confianza de un nivel  $N_c$  para un tamaño de muestra  $n$  y una varianza muestral  $S^2$  vienen dadas por las fórmulas:

$$L_{c_3} = \frac{S^2 n}{\chi^2 \left( \frac{1 + N_c}{2} \right), \nu}$$

para el límite inferior, y

$$L_{c_4} = \frac{S^2 n}{\chi^2 \left( \frac{1 - N_c}{2} \right), \nu}$$

para el límite superior de la varianza poblacional.

Siendo  $\nu$  como en el caso anterior el número de grados de libertad que viene dado en función del tamaño de la muestra por

$$\nu = n - 1$$

La función de distribución  $\chi^2$  viene dada por la fórmula:

$$Y_{\chi^2} = K (\chi^2)^{\frac{1}{2}(\nu - 2)} e^{-\frac{1}{2}\chi^2}$$

en la que  $K$  es función sólo del número de grados de libertad.

$$K = \frac{1}{2^{\frac{\nu}{2}} \left[ \frac{\nu - 2}{2} \right]}$$

Afortunadamente hay tablas preparadas con los valores de  $\chi^2$  para los distintos grados de libertad y para los niveles de confianza más usuales (8) en el caso nuestro en que  $\nu = 24$  y  $N_c = 0,95$ , tenemos unos valores tabulados de

$$x^2 0,975; 24 = 39,4$$

$$x^2 0,025; 24 = 12,4$$

Por lo tanto, las expresiones que hemos de emplear en este estudio son:

$$L_{c_3} = \frac{S^2 25}{39,4} \approx 0,634 S^2 \text{ para el límite inferior}$$

$$L_{c_4} = \frac{S^2 25}{12,4} \approx 2,018 S^2 \text{ para el límite superior}$$

con las que obtenemos la Tabla IV de límites de confianza al nivel del 95 % para los valores poblacionales de las varianzas y de las dimensiones biométricas investigadas en niños nacidos en Asturias.

### ESTUDIO DE LOS LIMITES DE CONFIANZA EN DESVIACIONES TIPICAS

Procediendo de un modo análogo al explicado para los límites de confianza del 95 % de las varianzas poblacionales en las dimensiones biométricas señaladas, podemos obtener los límites del mismo nivel de confianza para las desviaciones típicas poblacionales de estas mismas dimensiones biométricas.

Las expresiones que nos dan estos límites de confianza resultan ser:

$$\text{Para el límite inferior: } L_{c_5} = \frac{S \sqrt{n}}{\sqrt{x^2 \frac{1 + N_c}{2}}} = \frac{S \sqrt{25}}{\sqrt{x^2 0,975,24}}$$

$$\text{y para el límite superior: } L_{c_6} = \frac{S \sqrt{n}}{\sqrt{x^2 \frac{1 - N_c}{2}}} = \frac{S \sqrt{25}}{\sqrt{x^2 0,125,2}}$$

$$\text{Operando resulta: } L_{c_5} = 0,796 \cdot S$$

$$L_{c_6} = 1,420 \cdot S$$

siendo S los valores muestrales de las desviaciones típicas correspondientes a las distintas dimensiones biométricas analizadas, los resultados aparecen en la tabla V. Observando los valores de esta tabla se ve que los intervalos de confianza del 95 % de los pesos en varones y hembras nacidos en Asturias apenas se solapan por lo que es muy probable que las desviaciones típicas en el peso de las niñas sean menores que en el de los niños, en efecto, si tomáramos un nivel de confianza menor, o sea una probabilidad del 90 % de acertar tendríamos que los límites de confianza a este nivel vendrían dados por las expresiones:

$$L'_{c_5} = \frac{S \sqrt{25}}{\sqrt{x^2} \cdot 0,95,24} \quad L'_{c_5} = \frac{5 S}{\sqrt{36,4}} = 0,829 S$$

$$L'_{c_6} = \frac{S \sqrt{25}}{\sqrt{x^2} \cdot 0,05,24} \quad L'_{c_6} = \frac{5 S}{\sqrt{13,8}} = 1,347$$

y en este caso tendríamos para los varones unos límites de confianza de 0,475 y 0,772 y para las hembras 0,285 y 0,463 con lo que quedarían separados ambos intervalos.

De todas las demás dimensiones somatométricas se puede decir que para que se pueda hablar de diferencias significativas entre los sexos habría que reducir el nivel de confianza por debajo del 70 u 80 %, lo que no es admisible científicamente. (7)

### CORRELACIONES ESTUDIADAS

En cuanto a las medidas de correlación se realizó el estudio del coeficiente de correlación y la recta de regresión de mínimos cuadrados, y se comprobó la hipótesis estadística de existencia de correlación entre los datos muestrales del peso en kilogramos y de la talla en centímetros para la totalidad de la muestra (uniendo los datos de varones y hembras), correlación entre la talla en centímetros y el perímetro torácico en centímetros, agrupando también todos los datos, y la correlación entre el peso y el perímetro torácico, también tomando la totalidad de los datos.

#### *Método estadístico utilizado.*

Para este estudio hemos empleado la expresión del coeficiente de correlación.

$$r = \frac{n \sum f u_x u_y - \sum f_x u_x \sum f_y u_y}{\sqrt{[n \sum f_x u_x - (n \sum f_x u_x)^2] [n \sum f_y u_y^2 - (\sum f_y u_y)^2]}}$$

ya que se trata de un estudio de datos agrupados, la amplitud de clase que utilizaremos serán de 300 grs. en el peso, de 1 cm. en la talla y también de 1 cm. en el perímetro, y siguiendo las recomendaciones habituales en muestreos estadísticos.

El ensayo de hipótesis se realizó utilizando también métodos estadísticos de pequeñas muestras, por lo que la expresión usada era:

$$t = \frac{r \sqrt{v}}{\sqrt{1-r^2}}$$

en la que como siempre  $v$  es el número de grados de libertad que viene dado por la diferencia entre el tamaño de la muestra ( $n = 50$ ) y las dimensiones somatométricas que se estudiaban, o sea dos en cada correlación por lo que resultaba  $v = 48$ , en todos los casos.

Como hipótesis nula emplearemos la no existencia de correlación poblacional ( $p = 0$ ) y como hipótesis alternativa, la existencia de una correlación positiva: ( $p > 0$ ), por lo tanto empleamos el ensayo de hipótesis unilateral que es más estricto.

Los valores críticos se obtuvieron de las correspondientes tablas para niveles de confianza del 95 % y del 99 %, por interpolación resultando: para el 95 %  $t_c = 1,675$  y para el 99 %  $t_c = 2,403$ .

En cuanto a las rectas de regresión de mínimos cuadrados que nos permite la relación de dos en dos de las tres características biométricas elegidas, se obtuvieron en función de los coeficientes de correlación, medias y desviaciones típicas muestrales que se calcularon en el presente trabajo, aplicando la expresión:

$$y - \bar{y} = \frac{r S_y}{S_x} (x - \bar{x})$$

Siendo las variables  $x$  e  $y$  las características somatométricas que se considera en cada caso y la  $r$  el coeficiente de correlación muestral que los liga.

### CORRELACION ENTRE LA TALLA Y EL PERIMETRO TORACICO DE NIÑOS NACIDOS EN ASTURIAS

Se calculó el cuadro de correlaciones correspondientes de datos agrupados y con las anchuras de clase indicadas resultando:

$$n = 50, \Sigma f u_z u_y = 117, \Sigma f_z u_z = 21, \Sigma f_y u_y = 40$$

$$\Sigma f_z u_z^2 = 161 \text{ y } \Sigma f_y u_y^2 = 186$$

$$r = \frac{50 \cdot 117 - 40 \cdot 21}{\sqrt{(50 \cdot 186 - 40^2)(50 \cdot 161 - 21^2)}}$$

Para el ensayo de hipótesis se obtuvo el estadístico  $t$  mediante la expresión:

$$t = \frac{0,655 \sqrt{48}}{\sqrt{1 - 0,655^2}} = 6,01$$

Como  $t > t_c$  para ambos niveles de confianza, se rechazan la hipótesis nula y se admite la existencia de una correlación positiva entre estas características biométricas a estos niveles.

En cuanto a la ecuación de la recta de regresión de mínimos cuadrados, aplicando en la fórmula la correspondiente los valores muestrales calculados tenemos para las hembras.

$$z - 31,752 = \frac{0,655 \cdot 2,26}{3,00} (y - 50,782)$$

que se reduce a:

$$z = 0,494 y + 6,647$$

$$\text{Perímetro torácico (cm.)} = 0,494 \text{ talla (cm.)} + 6,647$$

Para el caso de varones tendríamos:

$$z - 32,84 = \frac{0,655 \cdot 2,207}{2,963} (y - 51,12)$$

que se reduce a:

$$z = 0,494 y + 6,647$$

$$\text{Perímetro torácico (cm.)} = 0,494 \text{ talla (cm.)} + 6,647$$

Para el caso de varones tendríamos:

$$z - 32,84 = \frac{0,655 \cdot 2,207}{2,963} (y - 51,12)$$

que se reduce a:

$$z = 0,487 y + 8,741$$

$$\text{Perímetro torácico (cm.)} = 0,487 \text{ talla (cm.)} + 8,741$$

## CORRELACION ENTRE EL PERIMETRO TORACICO Y EL PESO DE NIÑOS NACIDOS EN ASTURIAS:

Se obtuvo el cuadro de correlaciones como en los casos anteriores y los resultados fueron:

$$n = 50, \Sigma f u_z u_y = 117, \Sigma f_z u_z = 21, \Sigma f_y u_y = 40$$

$$\Sigma f_z u_z^2 = 161 \text{ y } \Sigma f_y u_y^2 = 186$$

Como los que obtuvimos el coeficiente de correlación entre estas variables biométricas:

$$r = \frac{50 \cdot 177 - 21 \cdot 31}{\sqrt{(50 \cdot 297 - 31^2)(50 \cdot 161 - 21^2)}} = 0,732$$

El estadístico t para el ensayo de hipótesis resultó ser:

$$t = \frac{0,732 \sqrt{48}}{\sqrt{1 - 0,732^2}} = 7,44$$

Como vemos que  $t > t_c$  para ambos niveles de confianza, se rechaza la hipótesis nula y se admite una correlación positiva entre estas características somatométricas a los niveles del 95 % y 99 % de confianza.

La ecuación de la recta de regresión de mínimos cuadrados para las hembras es:

$$x - 3,3344 = \frac{0,732 \cdot 0,344}{2,26} (x - 31,752)$$

o sea que queda:

$$x = 0,1114 z - 0,2025$$

Peso (Kg.) = 0,1114 Perímetro torácico (cm.) - 0,2025

Para los varones la recta de regresión de mínimos cuadrados es:

$$x - 3,64 = \frac{0,732 \cdot 0,574}{2,207} (z - 32,84)$$

Que se reduce a:

$$x = 0,1895 z - 2,394$$

o también:

Peso (Kg.) = 0,1895. Perímetro torácico (cm.) - 2,394.

## CORRELACION ENTRE EL PESO Y LA TALLA DE NIÑOS NACIDOS EN ASTURIAS

Se preparó el correspondiente cuadro de correlaciones de datos agrupados y con las amplitudes de clase ya indicadas resultando:

$$n = 50, \Sigma f u_z u_y = 117, \Sigma f_z u_z = 21, \Sigma f_y u_y = 40$$

$$\Sigma f_z u_z^2 = 161 \text{ y } \Sigma f_y u_y^2 = 186$$

$$\text{dedonde } r = \frac{50 \cdot 171 - 40 \cdot 31}{\sqrt{(50 \cdot 297 - 31^2)(50 \cdot 186 - 40^2)}}$$

El valor del estadístico del ensayo de hipótesis fue:

$$t = \frac{0,705 \sqrt{48}}{\sqrt{1 - 0,497}} = 6,87$$

Como  $t > t_c$  para el 95 % y 99 % se rechaza la hipótesis nula y se admite la existencia de una correlación positiva entre estas características a estos niveles de confianza.

La ecuación de la recta de regresión de mínimos cuadrados para las hembras será:

$$y - 50,782 = \frac{0,705 \cdot 3}{0,344} (x - 3,334)$$

que operando se reduce a:

$$y = 6,15 x + 30,37$$

o sea: talla (cm.) = 6,15 peso (Kg.) + 30,37

La ecuación de la recta de regresión de mínimos cuadrados que corresponde a los varones es:

$$y - 51,12 = \frac{0,705 \cdot 2,96}{0,574} (x - 3,64)$$

que se reduce a:

$$y = 3,63 x + 37,81$$

o sea: talla (cm.) = 3,63 peso (Kg.) + 37,81

## CONCLUSIONES.

De todo lo expuesto en el presente trabajo se deducen las siguientes conclusiones:

1.<sup>a</sup> Se puede admitir con un nivel de confianza del 95 % que existe diferencia significativa en el peso entre los niños y las niñas nacidas en Asturias, en cuanto a sus valores medios poblacionales.

2.<sup>a</sup> Existe diferencia significativa a nivel del 90 % de confianza entre los valores de las desviaciones típicas de sus pesos, siendo mayor en los varones que en las hembras, en los recién nacidos en Asturias.

3.<sup>a</sup> No existe diferencia significativa a niveles de confianza superiores al 80 % entre los valores medios poblacionales y en sus desviaciones típicas de los recién nacidos en Asturias, de distinto sexo en las siguientes medidas somatométricas: talla, perímetro torácico, perímetro pelviano, perímetro occípito-frontal, perímetro occípito-mentoniano, longitud del miembro superior, longitud del miembro inferior, longitud del dedo medio de la mano derecha, longitud del primer dedo del pie derecho.

4.<sup>a</sup> Existe una correlación positiva entre el perímetro torácico y el peso, a un nivel de confianza del 99 % en ambos sexos de los niños recién nacidos en Asturias.

Existe una correlación positiva entre el peso y la talla en los recién nacidos en Asturias de ambos sexos con un nivel de confianza del 99 %.

Existe una correlación positiva entre la talla y el perímetro torácico de los recién nacidos en Asturias de ambos sexos con un nivel de confianza del 99 %.

5.<sup>a</sup> Se pueden establecer en una primera aproximación las siguientes ecuaciones de regresión de mínimos cuadrados:



Para los varones recién nacidos en Asturias:

Talla (cm.) = 3,6. Peso (Kg.) + 38.

Perímetro torácico (cm.) = 0,48. Talla (cm.) + 8,7.

Peso (Kg.) = 0,19. Perímetro torácico (cm.) - 2,4.

Para las hembras recién nacidas en Asturias:

Talla (cm.) = 6,1. Peso (Kg.) + 30.

Perímetro torácico (cm.) = 0,49. Talla (cm.) + 6,6.

Peso (Kg.) = 0,11. Perímetro torácico (cm.) - 0,20.

Derivadas de las ecuaciones teóricas, teniendo en cuenta el error de medición y el redondeo.

Que nos permiten relacionar entre sí el peso, la talla y el perímetro torácico, teóricos en cada sexo.

6.<sup>a</sup> Los límites de confianza de 95 % de los valores de las medias poblacionales, varianzas y desviaciones típicas de estas características somatométricas comprenden los valores que han sido publicados por distintos autores sobre estas mismas características en recién nacidos, sobre la desviación típica del perímetro craneal accipito-mentoniano que para A. GALDO y M. CRUZ es de 1,2 mientras según nuestros límites del 95 % de confianza sus límites inferiores son 1,68 para varones y 1,63 para hembras.

7.<sup>a</sup> En las medidas somatométricas de la media y la desviación típica del peso en que se encontraron diferencias significativas entre los dos sexos en recién nacidos en Asturias los valores son:

Para los varones:

$$\bar{X} \pm S = 3.640 \pm 514 \text{ (grs.)}$$

Para las hembras:

$$\bar{X} \pm S = 3.334 \pm 344 \text{ (grs.)}$$

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) Dr. ARCADIO SÁNCHEZ LÓPEZ.—«Fisiología Obstetricia».—Ed. Haz, Madrid (1942).
- (2) Dr. JORGE MOTA REVETLLAT.—«Síntesis de constantes en medicina clínica».—Ed. Gea., Barcelona (1972).
- (3) HORST SCHWALM de Wurburgo y GUSTAY DEBERLEIN, Munich.—«Clínica Obstétrico-ginecológica».—Ed. Alhambra, Madrid (1966).
- (4) A. GALDO y M. CRUZ.—«Exploración clínica en pediatría».—Ed. Quesada, Granada (1965).
- (5) K. MATHER «Statistical Analysis in Biology».—Ed. Metheun and C.<sup>a</sup>, Londres (1968).
- (6) R. A. FISHER y F. YATES.—«Statistical Tables for Biological, Agricultural and Medical Research».—Ed. Oliver and Body, Edimburgo (1957).
- (7) M. PASCUA.—«Metología bioestadística».—Ed. Paz Montalvo, Madrid (1967).
- (8) C. M. THOMPSON.—«Table of porcentaje points of de X<sup>2</sup> distribución.—Biometrika Vol. 32 (1941).

TABLA I

VARONES

Número de orden	Peso en gramos	Talla en centímetros	Perímetro torácico en centímetros	Perímetro palmar en centímetros	Perímetro cráneo occipito frontal en centímetros	Perímetro cráneo occipito mentoniano en centímetros	Longitud miembro superior en centímetros	Longitud miembro inferior en centímetros	Longitud dedo medio en centímetros mano	Longitud primer dedo en centímetros pie
$\bar{X}$	3,64	51,12	32,84	26,98	35,42	39,35	21,68	21,28	3,45	1,92
X	3,55	50	32,5	27,0	36,0	39,0	21,0	22	3,50	1,8
X <sup>2</sup>	339,58	65,50	27,0	182,73	31,40	38,72	11,80	11,42	299,9	93,74
$\frac{X^2}{n}$	13,58	2.620,00	1.080,72	730,92	1.257,02	1.548,96	472,20	456,16	11,996	3,751
$\bar{X}^2$	13,25	2.611,21	1.075,84	723,61	1.253,16	1.544,49	470,02	453,69	11,901	3,712
S <sup>2</sup>	0,33	8,79	4,88	7,31	3,86	4,47	1,78	2,27	0,095	0,039
S	0,574	2,963	2,207	2,704	1,965	2,115	1,334	1,508	0,3082	0,197

TABLA II

## HEMBRAS

Número de orden	Peso en gramos	Talla en centímetros	Perímetro torácico en centímetros	Perímetro pelviano en centímetros	Perímetro cráneo occipito frontal en centímetros	Perímetro cráneo occipito mentoniano en centímetros	Longitud miembro superior en centímetros	Longitud miembro inferior en centímetros	Longitud dedo medio en centímetros	Longitud primer dedo en centímetros
$\bar{X}$	33,344	50,782	31,752	26,21	34,680	38,640	21,420	21,140	3,396	1,90
X.	3,45	50,00	31,50	26,0	34,5	38	21	21	3,50	2,00
$\Sigma X^2$	280,2	64,485	25,250	17,427	30,192	37,332	11,504	11,185	287,5	90,69
$\frac{\Sigma X^2 \bar{X}^2}{n}$	11,208	2.579,4	1.010,00	697,08	1.207,59	1.493,28	460,16	447,40	11,50	3,63
$\bar{X}^2$	11,089	2.570,4	1.004,89	691,69	1.204,09	1.489,96	457,96	445,21	11,48	3,61
$S^2 = \frac{\Sigma X^2}{n} - \bar{X}^2$	0,119	9,00	5,11	5,39	3,50	4,22	2,20	2,19	0,02	0,0206
S	0,344	3,00	2,26	2,320	1,87	2,05	1,486	1,47	0,14	0,143

TABLA III

Dimensión biométrica estudiada	VARONES				HEMBRAS			
	Desviación típica muestral	Desviación típica poblacional		Desviación típica muestral	Desviación típica poblacional		Desviación típica poblacional	
		Límite inferior	Límite superior		Límite inferior	Límite superior		
Peso (Kgs.)	3,640	3,466	3,814	3,334	3,215	3,453		
Talla (cm.)	51,120	50,086	52,154	50,782	49,747	51,827		
Perímetro torácico (cm.)	32,84	32,12	33,56	31,752	30,964	32,530		
Perímetro pelviano (cm.)	26,98	26,035	27,925	26,210	25,402	27,018		
P. cráneo occipito-frontal (cm.)	35,42	34,734	36,106	34,680	34,029	35,331		
P. cráneo occipito-mentoniano (cm.)	39,35	38,612	40,088	38,640	37,925	39,355		
Long. miembro superior (cm.)	21,68	21,214	22,146	21,420	20,903	21,937		
Long. miembro inferior (cm.)	21,28	20,755	21,815	21,140	20,628	21,652		
Long. dedo medio de la mano (cm.)	3,456	3,348	3,563	3,396	3,347	3,444		
Long. dedo medio del pie (cm.)	1,924	1,855	1,992	1,900	1,895	1,905		

TABLA IV

Dimensión biométrica estudiada	VARONES				HEMBRAS			
	Varianza muestral	Varianza poblacional		Variación muestral	Varianza poblacional		Límite inferior	Límite superior
		Límite inferior	Límite superior		Límite inferior	Límite superior		
Peso (Kgs.) <sup>2</sup>	0,330	0,260	0,664	0,119	0,076	0,240		
Talla (cm.)	8,79	5,48	17,93	9,01	5,71	18,182		
Perímetro torácico (cm.)	4,88	3,051	6,14	5,11	3,24	10,31		
Perímetro pelviano (cm.)	7,31	4,57	14,72	5,39	3,41	10,87		
P. cráneo occipito-frontal (cm.)	3,86	2,41	7,76	3,50	2,21	7,06		
P. cráneo occipito-mentoniano (cm.)	4,47	2,79	9,01	4,22	2,67	8,51		
Long. miembro superior (cm.)	1,78	1,11	3,58	2,20	1,39	4,43		
Long. miembro inferior (cm.)	2,27	1,41	4,57	2,19	1,38	4,41		
Long. dedo medio de la mano (cm.)	0,095	0,059	0,191	0,020	0,013	0,040		
Long. dedo medio del pie (cm.)	0,039	0,024	0,078	0,020	0,013	0,041		

TABLA V

Dimensión biométrica estudiada	VARONES				HEMBRAS				
	Desviación típica muestral	Desviación típica poblacional		Desviación típica muestral	Desviación típica poblacional		Desviación típica muestral	Desviación típica poblacional	
		Límite inferior	Límite superior		Límite inferior	Límite superior		Límite inferior	Límite superior
Peso Kgs.)	0,574	0,456	0,815	0,344	0,273	0,488			
Talla (cm.)	2,963	2,358	4,207	3,015	2,399	4,281			
Perímetro torácico (cm.)	2,207	1,757	3,133	2,261	1,799	3,211			
Perímetro pelviano (cm.)	2,704	2,152	3,839	2,319	1,845	3,292			
P. cráneo occipito-frontal (cm.)	1,965	1,564	2,790	1,872	1,490	2,658			
P. cráneo occipito-mentoniano (cm.)	2,115	1,683	3,003	2,051	1,632	2,912			
Long. miembro superior (cm.)	1,334	1,062	1,894	1,486	1,182	2,110			
Long. miembro inferior (cm.)	1,508	1,200	2,141	1,479	1,177	2,100			
Long. dedo medio de la mano (cm.)	0,3082	0,245	0,437	0,1414	0,112	0,241			
Longd. dedo medio del pie (cm.)	0,1975	0,157	0,280	0,1435	0,114	0,204			

# COMPOSICION QUIMICA, ESTRUCTURA Y CARACTERISTICAS MECANICAS DE UNA CHAPA DE ACERO ALEADO

Por:

CESAR GARCIA ORTIZ

Departamento de Química Analítica

## RESUMEN

Se realizaron los análisis químicos y los valores obtenidos demuestran que se trata de un acero de 0,30 a 0,38 % de carbono.

Los elementos ordinarios Mn, Si, P y S, en cantidades normales, cromo como impureza y elementos especiales aleados Ni, Mo, que mejoran la calidad de la chapa de acero.

En los ensayos de identificación de macroinclusiones de S, P y óxidos, junto con la observación de las estructuras al microscopio, revelan las características a obtener en la chapa objeto de estudio.

Por otra parte, los ensayos mecánicos hechos sobre la chapa al estado de laminado y posteriormente tratada térmicamente, nos fijan las características y propiedades de la misma.

Los puntos críticos, indican la temperatura a utilizar en los procesos de tratamientos térmicos. El ensayo o Índice Fox, orienta el grado de suciedad del material.

A continuación el ensayo de Plegado nos indica la ductilidad de la chapa.

## INTRODUCCION.

Después de los procesos metalúrgicos de un acero, obtención, colada, solidificación, laminación y enfriamiento, el material no presenta una estructura adecuada para su empleo inmediato. De todo esto se deduce la necesidad de realizar tratamientos térmicos convenientes, antes de su utilización. La composición química y las estructuras obtenidas en los tratamientos justifican las características mecánicas y propiedades de la chapa aleada.

## CHAPA AL ESTADO DE LAMINADO

### *Ensayo de composición química.*

El análisis químico de la chapa de acero aleado se ha hecho en el Departamento de Química Analítica, de acuerdo con los métodos unificados del Instituto del Hierro y del Acero. Se han tomado los resultados de varios análisis, comprendidos dentro de unas tolerancias expresados en %.

TABLA I

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	V
0,30	0,65	0,19	0,023	0,011	0,26	3,56	0,48	Negativo
a	a	a	a	a	a	a		
0,38	0,68	0,27	0,025	0,013	0,28	3,59	0,48	

La composición química, deducida de la Tabla I, nos indica que la chapa pertenece al grupo de aceros de gran resistencia, con impurezas y elementos aleados Níquel-Molibdeno.

*Ensayos de constitución.*

La identificación de los microconstituyentes, se realiza con el microscopio, sobre probetas previamente desbastadas y pulidas mediante alúmina en suspensión.



Figura 1  
x 120  
Chapa laminada sin atacar

En la microfotografía de la figura 1 se observa el estado de la chapa al estado de laminado, sin ataque por algún reactivo químico. La figura 1 representa una muestra de la chapa sin atacar, observada en el sentido del laminado. Las manchas oscuras representan las inclusiones y en el fondo se aprecia ligeramente la estructura de los microconstituyentes.





Figura 2  
x 200  
Estructura de acero laminado  
Ataque con nital 4

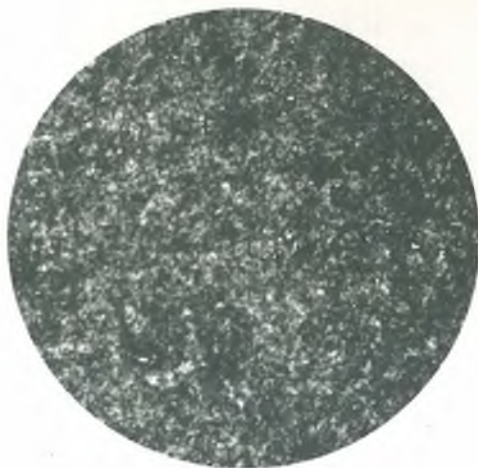


Figura 3  
x 100  
Tamaño de grano

La microfotografía de la figura 2, representa la misma probeta anterior, atacada con el reactivo químico nital n.º 4.

En la microfotografía de la figura 2 se aprecia la estructura propia de los aceros laminados en los que a una temperatura elevada, sigue un enfriamiento al aire, no suficiente para la formación de la *perlita*.

La estructura de la figura 2 representa la cementita (carburo de hierro), y hierro alfa, debido al enfriamiento de la austenita a velocidad inferior a la crítica de temple.

#### *Tamaño de grano*

Con frecuencia ocurre que las coladas de acero de composición química semejante responden generalmente de un modo diferente para un mismo tratamiento térmico.

Aparte de las pequeñas diferencias, debido a la composición química, se atribuye en cierto grado, al tamaño de grano austenítico y ferrítico originados en el tratamiento térmico, en este caso el de un acero hipoteutectoide.

Dada la importancia que representa el «tamaño de grano» de la austenita (solución sólida de carbono en hierro gamma), y la estabilidad de la misma a altas temperaturas, e inestable a las críticas inferiores, se determina el «tamaño de grano» después del tratamiento de normalizado a la temperatura de 900° C. con enfriamiento al aire, a temperatura ambiente. Se preparan probetas apropiadas, pulidas y se observan al microscopio con 100 aumentos, una vez atacadas con el reactivo nital 4. En la microfotografía de la figura 3 aparece la red de ferrita en la masa de perlita de los granos atacados más profundamente.

En aceros, como el que se estudia, hipoeutectoide, los contornos de grano austenítico se encuentran envueltos por la red de ferrita. Según normas A. S. T. M. corresponde al tipo de aceros de grano fino.

### *Macroestructura*

Con el fin de revelar la macroestructura del material, una vez preparada la probeta del modo habitual y atacada con reactivos químicos, se procede a la observación visual.

En primer lugar se ha hecho el *azufre*, que se encuentra generalmente en los aceros en forma de sulfuros de hierro y manganeso.

La influencia del azufre en forma de sulfuro de hierro es perjudicial, porque su inclusión origina un compuesto de bajo punto de fusión ( $980^{\circ}\text{C}$ .), dando lugar a zonas débiles durante el proceso de tratamiento térmico, con las consiguientes grietas y fisuras (acero agrio), por lo que su contenido debe ser mínimo, menor de 0,05 %. No obstante, el azufre puede ser empleado como aditivo en aceros de fácil mecanización. Para conocer la distribución de las inclusiones de azufre, una muestra desbastada con esmeril 00 ó con esmeril 000 y libre de suciedad y grasa, se pone en contacto con una hoja de papel fotográfico que se ha sumergido previamente en solución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al 2 %, y a la que se mantiene unos dos minutos. El ácido sulfúrico reacciona con los sulfuros, desprende sulfuro de hidrógeno que a su vez reacciona con la plata del papel brumorado dando su presencia *sulfuro de plata* gris o negro pardusco.

Inmediatamente se lava, fija y lava nuevamente, quedando impresionadas las inclusiones de azufre que habría en la superficie del acero.

Si el azufre se encuentra agrupado, indica segregación.

En la figura 4, se observan las inclusiones de azufre distribuidas de un modo uniforme, no presentando peligro el material.

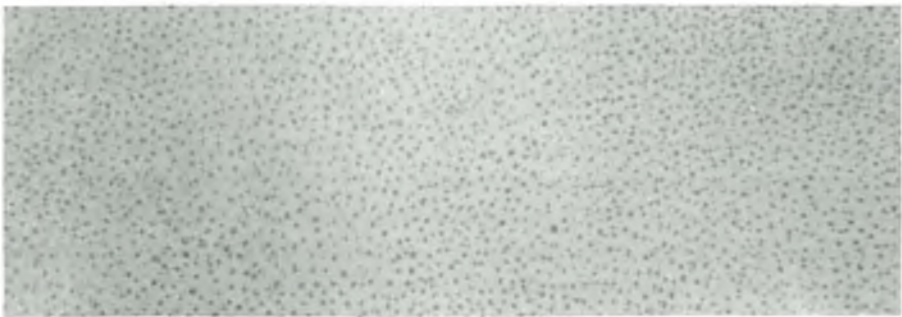


Figura 4  
Inclusiones de azufre sin aumentos

### *Impresión de fósforo*

El fósforo que contiene los aceros procede de los minerales de hierro.



Figura 5  
Inclusiones de fósforo sin aumentos

El fósforo en proporciones superiores al 0,08 %, produce fragilidad, por la tendencia a aumentar el grano y disminuir la plasticidad de la ferrita, también se emplea en ciertos casos para aumentar la dureza, cuyo efecto es parecido a la acción del carbono en los aceros.

Las impresiones de fósforo se hacen de un modo similar al azufre, con el empleo de reactivos diferentes y adecuados al tipo de inclusión.

La superficie de muestra metálica preparada como en el caso de fotografía del azufre se pone en contacto con el papel bromurado de plata, que ha sido introducido previamente en una solución de molibdato amónico y ácido nítrico. Después de unos minutos se separa del contacto con el acero y se revela la impresión de «fósforo», en una solución de ácido clorhídrico, alumbre y cloruro estannoso.

El fósforo del fosfomolibdato se reduce al azul de molibdeno. La intensidad del color azul de las manchas es proporcional a la cantidad de fósforo, y las manchas de la figura 5 nos dan idea de su distribución en el acero.

#### *Impresión de óxidos.*

El método empleado para identificar inclusiones de óxidos es semejante a los empleados en el caso del azufre y fósforo, sólo con el empleo de otros reactivos. Con el procedimiento que se cita obtenemos inclusiones de óxidos de cualquier tipo, excepto las de tamaño muy pequeño y las inclusiones de alúmina muy bajas en óxido ferroso.

Se pone en contacto la superficie metálica preparada con una hoja de papel fotográfico que se ha sumergido en solución diluida de ácido clorhídrico y luego se revela en una solución de ferricianuro potásico, se lava y fija en baño fotográfico. Con el ensayo conocemos el tamaño relativo y distribución de inclusiones en la superficie de la probeta. La figura 6 nos informa del tamaño y distribución de los óxidos.



Figura 6  
Inclusiones de óxidos sin aumentos

*Ensayos mecánicos sobre chapa laminada.*

El ensayo de tracción consiste en someter una probeta del acero de forma y dimensiones determinadas a un esfuerzo de tracción hasta romperlas.



Figura 7  
Barretas de tracción, fractura cristalina

En la figura 7 se muestra la fotografía de la fractura de barretas de tracción en la que se observa su estructura cristalina del material laminado, que indica poca tenacidad.

En ensayos de *resistencia al choque* (resiliencia), se ha empleado probeta *Mesnager*, se ha producido la rotura bruscamente sin deformación aparente en la sección, esto es, sin estricción. Esta clase de rotura se produce cuando los materiales son poco dúctiles, por las tensiones en su estructura.

En la determinación de la dureza se ha empleado máquina de dureza con carga de 150 Kgs., y penetrador con cono de diamante, con resultados de dureza que se expresa en la Tabla II.

TABLA II  
 ENSAYOS SOBRE CHAPA LAMINADA  
 BARRETAS LONGITUDINALES (Núms. 1 y 2).  
 BARRETAS TRANSVERSALES (Núms. 3 y 4).

Barreta	Límite elástico Kgs. mm <sup>2</sup>	Carga rotura Kgs. mm <sup>2</sup>	Alargamiento %	Estricción	Fractura	Dureza	Resiliencia Kgs. cm <sup>2</sup>
Núm.	E	R	A %	Σ %	A, B, C, F,	HRc	P
1	87,3	100,2	11,4	23,1	C	29-30	4,2
2	86,9	100,2	6,2	8,5	C	29-30	4,2
3	85,9	99,2	11,8	24,3	C	29-30	4,0
4	85,9	100,0	15,4	35,8	BC	29-30	4,2

La Tabla II, nos muestra los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos de probetas de acero (barretas), al estado de laminado. Se observa que en todas ellas el estado de la fractura es cristalina con resultados irregulares en los valores de alargamiento y estricción, de acuerdo con la estructura de los aceros calentados y enfriados desigualmente al aire durante el proceso de laminación.

*Características de la chapa tratada térmicamente*

Una vez realizados los ensayos mecánicos de la chapa en estado de laminado, se efectúan una serie de tratamientos térmicos con el objeto de obtener mejores características mecánicas de valores más aceptables originados en el cambio de la estructura de los microconstituyentes. Un trozo de chapa se ha sometido a un tratamiento de normalizado calentando a la temperatura de 900° C. y se ha dejado enfriar al aire tranquilo. Seguidamente se han cortado unos trozos para el tratamiento de temple y revenido, obteniéndose las características mecánicas de la Tabla III, y para barretas longitudinales



Figura 8  
 Fractura buena ductibilidad  
 Copa B, bien formada



Figura 9  
 Copa pico flauta mala  
 Defecto interno (Farra)



y transversales. La barreta n.º 5, ha sido templada al aceite, obteniendo una dureza en el temple de 45-49 HRc. La barreta n.º 6, ha sido templada al agua, obteniendo una dureza de 52-55 HRc.

TABLA III  
ENSAYOS SOBRE CHAPA LAMINADA DESPUES DE TRATAMIENTO TERMICO  
BARRETAS LONGITUDINALES (Núms. 5 y 6)  
BARRETAS TRANSVERSALES (Núms. 7 y 8)

Barreta	Límite elástico Kgs. mm <sup>2</sup>	Carga rotura Kgs. mm <sup>2</sup>	Alargamiento %	Estricción %	Fractura	Dureza	Resiliencia Kgs. cm <sup>2</sup>
Núm.	E	R	A %	Σ %	A, B, C, F,	HRc	P
5	119,0	126,3	Fuera de trazos		F	39-40	6,7 · farra
6	120,3	127,7	17,0	47,4	B	37-39	7,8
7	119,3	128,3	15,0	57,6	B	39-40	7,8
8	118,3	126,3	10,7	35,9	F	37,39	7,4

*Estructura en los tratamientos térmicos.*

En la Tabla I, nos indica que la suma del porcentaje de elementos aleados es ligeramente superior al 3 %. Constituye un acero de gran resistencia que adquiere en su núcleo buena templabilidad debido a los elementos aleados.



Figura 10  
x 600  
Estructura de temple Martensita



Figura 11  
x 600  
Estructura del revenido  
Constituyentes perlíticos

La figura 10 revela la estructura típica de un acero templado a 860° C. y enfriamiento en aceite. La figura 11 está formada de granos más o menos finos de perlita, dando lugar al microconstituyente sorbita.

### *Puntos críticos*

Las temperaturas o puntos críticos que se originan al calentar o enfriar una probeta de acero por la formación de unos determinados microconstituyentes, se determina en este trabajo por medio del aparato Brown o análisis térmico.

Consiste este método, en registrar las variaciones de temperatura que experimenta un cuerpo cuando se calienta o se enfría. Cuando hay un cambio de constitución, al atravesar el punto crítico se produce un desprendimiento de calor, si se enfría, o una absorción si se calienta, lo que se traduce en una anomalía en la curva de temperaturas tiempos de calentamiento o enfriamientos. Se emplea probeta auxiliar que no posee puntos críticos, que son aceros susteníticos Cr-Ni.

En la gráfica n.º 1, se representa los puntos críticos del acero en estudio. El punto crítico  $Ac_1$  corresponde a 815° C.

### *Indice Fox*

Con el objeto de observar las microinclusiones en la chapa, se realiza el ensayo de Fox.

De un trozo de la chapa se corta y deja a las dimensiones un disco de 50 mm. de diametro y 10 mm. de espesor. El disco se corta por un diámetro y en las superficies resultantes de los dos medios discos se ensayan la observación de las microinclusiones.

Los dos medios discos se han templado a la temperatura de 850° C. y enfriamiento agua. A continuación se desbastan y pulen. Se trazan dos rectas paralelas al eje mayor de los rectángulos, originados en el corte de los discos situados a tres mm. de los bordes y esto nos limita al campo de observación en los dos medios discos. La observación de microinclusiones se efectúa a partir del centro del rectángulo, tomando 15 campos a derecha e izquierda y con un número de aumentos de 130.

En total tendremos en cada medio disco 30 campos y en el disco completo 60 campos.

Comparados los campos observados con una muestra que tiene asignados números del uno al cuatro con tres tipos de inclusiones se suman dichos números dándonos el Indice Fox, o número total de microinclusiones.

Los resultados de esta chapa han sido los siguientes:

1.º Medio disco = Campo de la derecha + campo de la izquierda = 33 + 26 = 59.

2.º Medio disco = Campo de la derecha + campo de la izquierda = 24 + 24 = 48.

Suma total de microinclusiones = 107.

Este resultado indica que la chapa de acero está bastante sucia.

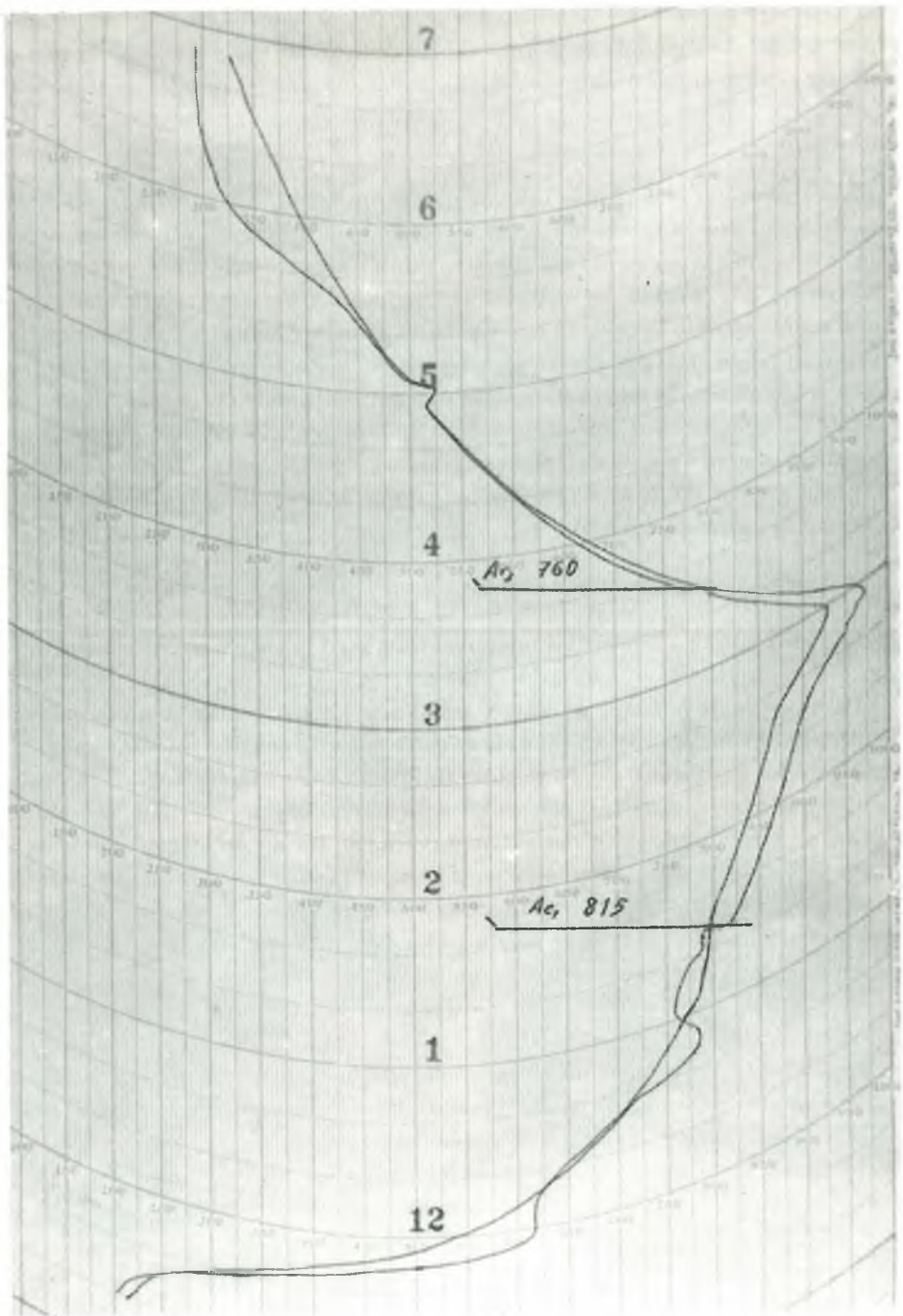


Gráfico n.º 1.  
Determinación puntos críticos  
Aparato Brown



### *Ensayo de plegado*

El ensayo de plegado tiene por objeto determinar la ductilidad o fragilidad del material.

Las probetas de forma prismática se apoyan sobre dos puntos fijos, rodillos, y se ejerce la presión mediante un mandril de forma curva en el extremo, hasta que la probeta se dobla a un ángulo deseado.



Figura 12  
Ensayo de plegado  
Muestra templada-revenida

La figura 12 constituye una probeta transversal, que ha llevado un tratamiento de  $860^{\circ}$  C. como temperatura de temple, y enfriamiento al agua, seguido de un revenido de  $600^{\circ}$  C. y enfriamiento en aceite. En este ensayo de probeta se ha doblado con un ángulo aproximadamente a  $180^{\circ}$ , que indica buena ductibilidad.

## TEXTOS CONSULTADOS

- (1) F. GIOLITTI «*Le traitement thermique preliminaire des Aciers*» (1920).
- (2) L. H. A. «*Análisis químicos unificados*» (1954).
- (3) GEORGE L. KEHL «*Fundamentos de la práctica metalográfica*» (1954).
- (4) J. APRAIZ BARREIRO «*Aceros especiales*» (1956).
- (5) J. M. LASHERAS «*Tecnología del acero*» (1959).
- (6) F. BURRIEL, F. LUCENA, S. ARRIBAS «*Química analítica cualitativa*» (1964).
- (7) D. G. BRANDON «*Modern techniques in metallography*» (1966).
- (8) R. HENRY and HAROLD WRIGHTON «*Metalografía microscópica práctica*» (1966).

# ESTUDIO ANALITICO DE COMPLEJOS DEL Cu (II) CON EL TIRON

por:

M. GONZALEZ ALVAREZ

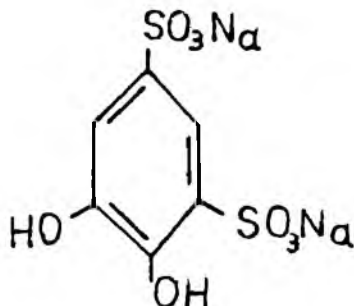
Departamento de Química Analítica.  
Facultad de Ciencias. Universidad de Oviedo

## INTRODUCCION Y ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Hace aproximadamente unos treinta años que apareció en la bibliografía de Química Analítica un nuevo reactivo, al que posteriormente se le denominó «tirón». Sus primeras aplicaciones analíticas, a las que luego se hará referencia, fueron como reactivo colorimétrico del Fe(III). Posteriormente, se amplió su campo de aplicación como indicador ácido-base, metalocrómico, agente enmascarante y reactivo fundamental colorimétrico en diversas determinaciones espectrofotométricas.

Paralelamente a estas aplicaciones surgieron otras con fines terapéuticos, a las que no hacemos alusión por no entrar en los límites de este trabajo.

El «tirón», al que en cierta época se le llamó «tiferrón» —denominación que no ha prosperado y que desea aludir, como la del «tirón», a que una de sus mejores aplicaciones se encuentra en las determinaciones espectrofotométricas del hierro y del titanio— es la «sal disódica del ácido 1-2-dihidroxibenceno-3,5 disulfónico» o «sal disódica del ácido pirocatequina disulfónico, 3-5», cuya fórmula es:



De acuerdo con las ideas de PERRIN (1), la formación de complejos del tirón con algunos cationes se verifica mediante enlaces del grupo fenólico  $-O^-$ , como acon-

tece con otros derivados fenólicos análogos (cupferrón, negro de eriocromo T, glioxalbis (2-hidroxianil), etc.

En el tercer «Symposium» sobre reactivos analíticos orgánicos, en 1942 J. H. YOE (2) dio cuenta de este nuevo reactivo orgánico y de sus aplicaciones a la determinación, en medio ácido o alcalino, del hierro.

A partir de entonces se encuentran en la bibliografía aplicaciones del tirón como formador de complejos en diversos trabajos potenciométricos, polarográficos, o espectrofotométricos, y se utiliza, en su calidad de formador de complejos, en varias determinaciones analíticas bien para enmascarar algún ion interferente (3), (4), (5), (6), (7) o para la determinación directa de algún elemento, como se consignará luego en los antecedentes bibliográficos. También es utilizado como reactivo indicador (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14) debido al cambio de color que experimentan con el pH alguno de sus complejos.

Como una de las finalidades de esta memoria estriba en encontrar nuevas aplicaciones del tirón en el campo de la espectrofotometría de absorción y dilucidar la estequiometría de algún nuevo complejo formado, es por lo que, a continuación, exponemos una recopilación bibliográfica del empleo de este reactivo en determinaciones colorimétricas y espectrofotométricas, citando los trabajos más significativos encontrados en la literatura.

En 1944, J. YOE y A. L. JONES (15) determinan espectrofotométricamente Fe(III) con tirón obteniendo excelentes resultados en muestras que sólo contenían un 0,2 % de hierro.

R. H. GREENBURG (16), en 1946, determina hierro en presencia de grandes concentraciones de cobre y níquel utilizando una técnica distinta a la propuesta por J. YOE y A. L. JONES.

LEÓN VAREILLE (17) describe, entre otros complejos, los que forma el Fe(III) con el tirón, y CHI-TAO LI y CHUNG-LING (18) encuentran que el hierro y el tirón forman cuatro complejos a distintos valores de pH.

MSATOSHI-FUJIMOTO, B. LEHTY y L. SOMMER (19), (20), (21) también se ocupan en sus respectivos trabajos de determinaciones espectrofotométricas de hierro.

J. YOE, en unión de A. ARMSTRONG (22), en 1947, aplican el tirón a la determinación de titanio obteniendo un complejo de color amarillo en la zona de pH de 4,3 a 9,6.

La determinación espectrofotométrica del hierro y del titanio aparece tratada en los trabajos de C. POTTER y C. ARMSTRONG (23) y P. SZARVAS y B. CSISZAR (24), y en años sucesivos son varias las publicaciones que se encuentran en la bibliografía referentes a la determinación espectrofotométrica de titanio con tirón (25), (26), (27), (28), (29), (30).

J. H. y F. VILLI (31) emplean el tirón como reactivo colorimétrico del molibdeno con el que el reactivo origina un color amarillo rojizo, que presenta la máxima absorptividad a 390 mμ y a un pH de 6,6 a 7,5. Los mismos autores, un año más tarde (32), completan el trabajo eliminando los iones interferentes. También es estudiado dicho complejo por B. SARMA (33).

H. BUCHWALD y E. RICHARDSON (34) estudian los complejos que forma el molibdeno con diversos fenoles polihídricos, entre ellos el tirón.

El aluminio ha sido determinado espectrofotométricamente con tirón. Forma con este reactivo tres complejos con relaciones molares Al (III):tirón iguales a  $1/1$ ,  $1/2$  y  $1/3$  respectivamente, a valores de pH superiores a 4,5 (35), (36).

B. SARMA (37) describe un complejo de color violeta que forma el vanadio con el tirón en medio débilmente ácido; obtiene las condiciones óptimas de formación y elimina las interferencias.

En 1966 aparecen dos trabajos (38), (39) en donde se describen complejos de vanadio con tirón y se da el valor de 1 : 2 para la estequiometría del complejo formado.

En 1956, H. FLASCHKA y E. LASSNER (40) aplican el tirón a la determinación colorimétrica de niobio. Encuentran que el Nb(II) forma un complejo coloreado, inestable al aire, y el Nb(V) uno de color amarillo fuerte en medio clorhídrico, que se vuelve verdoso en medio básico por ocurrir un cambio en la composición del complejo. Más adelante se estudia (41) el complejo Nb-tirón-EDTA en el que sus componentes resultan estar en la relación 1 : 1 : 1.

Posteriormente se logra la determinación simultánea de niobio y tántalo (42), (43) describiéndose el procedimiento operatorio en las condiciones óptimas de obtención, así como un estudio de las interferencias.

A. K. MAJUNDAR y C. P. SAVARIAR (44) y Y. OKA, N. NAKARAWA y H. HARADA (45) determinan Cu(II) con tirón a un pH alrededor de 6,5.

El cerio es valorado con tirón por B. SARMA (46), quien describe un complejo violeta, determinando su fórmula empírica y demás características del complejo.

A. K. MAJUNDAR y C. P. SAVARIAR (47) determinan osmio dando también las condiciones óptimas para su obtención.

B. SARMA y C. P. SAVARIAR (48) describen el complejo pardo que el uranio forma con el tirón a pH de 2 a 3,5 y con una absorptividad máxima a 373 nm.

El boro es determinado espectrofotométricamente (49), en 1962, con tirón, ya que forman un complejo en la relación 1 : 1, a pH 7,5.

Se determina espectrofotométricamente escandio con tirón (50) describiéndose los complejos que se obtienen con este reactivo y que están en la relación 1 : 1 y 1 : 3.

En 1964, K. V. TSERKASEVICH y N. S. POLNEKTOV (51) determinan tierras raras con tirón y describen dos complejos, uno en la zona de pH de 6 a 7 y otro en la de 12 a 14.

En 1966 (52) se logra la determinación de wolframio con tirón.

El galio es determinado en presencia de aluminio por espectrofotometría ultravioleta (53). Forma con el tirón un complejo en la relación molar 1 : 1 y presenta a pH 2,5 y longitud de onda 310 nm una absorptividad molar de  $4,9 \cdot 10^3$ .

De la atenta lectura de los resúmenes (u originales cuando ha sido posible) de los trabajos citados, se encuentra que existen ciertas lagunas en la interpretación del quimismo de las reacciones, así como en el campo de aplicación de un reactivo tan sugestivo en Química Analítica.

De la bibliografía anteriormente expuesta, sólo hemos encontrado dos trabajos referentes a la utilización del tirón en la espectrofotometría del Cu(II), el de A. K. MAJUNDAR y C. P. SAVARIAR, y el de YOSHINAGA OKA y NORIMASA NAKAZAWA (44), (45) y ambos determinan el cobre a un pH alrededor de 6,5 en el que tiene lugar la formación de un complejo verde amarillento que tiene su máxima absorbancia a 375 nm y sus componentes en la relación 1 : 2.

Sin embargo el Cu(II) y el tirón también forman complejos a pH más ácidos, en los que la razón de metal a ligando es 1 : 1 y de los que se conocen sus constantes de disociación y sus espectros de absorción (45), que presentan máximos a 430 y 440 nm, pero no están suficientemente estudiados con vistas a sus posibles aplicaciones analíticas, aunque sí existen antecedentes (44), (45) sobre la influencia que el pH ejerce sobre los espectros de absorción de las disoluciones acuosas de Cu(II) y tirón con exceso y defecto de este último.

El complejo que se obtiene a pH alrededor de 4 de color amarillo pensamos que podría ser utilizado en la determinación espectrofotométrica del Cu(II), ya que hemos observado que cumple la ley de BEER, por lo que hemos realizado un estudio espectrofotométrico amplio del mismo con vistas a sus aplicaciones analíticas.

Este estudio abarca influencia de las distintas variables en la formación del mismo cumplimiento de la ley de BEER y estudio de las interferencias, etc. También hemos comprobado la estequiometría del complejo responsable de la absorción radiante, a partir de los datos espectrofotométricos obtenidos. Para establecer esta estequiometría, previamente, se ha hecho una revisión de los métodos espectrofotométricos propuestos en la bibliografía, haciendo un estudio crítico de alguno de ellos y proponiendo una modificación del método de JOB para complejos mononucleares modificación comprobada experimentalmente sobre complejos Fe(III)-tirón, y otros, ya conocidos y estudiados. Finalmente se verifican análisis aplicados sobre aleaciones patrón que contienen cobre para comprobar la posibilidad de utilizar el complejo estudiado en análisis de productos industriales. Este conjunto de estudios y experiencias constituyen la primera parte de esta memoria.

La segunda parte comprende un estudio espectrofotométrico de un posible nuevo complejo de color verde que, a un pH alrededor de 4, se obtiene cuando el complejo amarillo Cu(II)-tirón se intenta formar en presencia de los alcalinotérreos Ca(II), Sr(II), Ba(II), o del Pb(II).

Como en la primera parte, se estudia espectrofotométricamente la influencia sobre el posible complejo de diversas variables, se determina el espectro de absorción y el cumplimiento de la ley de BEER, etc., y se intenta establecer su estequiometría mediante los métodos de JOB, «razones molares», «razón de pendientes» y «línea recta». También se hacen análisis aplicados.

En consecuencia, el estudio realizado comprende dos partes de dos capítulos cada una, que han sido desarrollados paralelamente por la necesidad de relacionar resultados de uno y otro.

## PRIMERA PARTE

### CAPITULO I.

#### ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DE LA REACCION ENTRE EL Cu(II) Y EL TIRON A UN pH ALREDEDOR DE 4.

##### I. 1. PARTE EXPERIMENTAL

Para efectuar la parte experimental se han utilizado los siguientes reactivos y aparatos.

##### *Reactivos.*

Sal disódica del ácido 1-2-dihidroxibenceno-disulfónico (3,5), para análisis (Merck), («tirón»), del que se han preparado disoluciones acuosas de concentración 0,5 M. Estas disoluciones, que son incoloras, se vuelven amarillentas al cabo de unos días por lo que han de ser utilizadas en preparación reciente.

Sulfato de cobre cristalizado, para análisis, (Merck), en disoluciones acuosas valoradas electrolíticamente y a partir de la cual se han preparado otras de concentración 0,05 M.

Acido clorhídrico, para análisis, (Merck).

Hidróxido sódico, para análisis, (Merck).

##### *Aparatos*

Espectrofotómetro UV-VIS n.º 139, de la casa Hitachi Perkin-Elmer y Spectronic 20.

Medidor de pH Titrator TTT 1C n.º 51.758.

I. 1.1. *Estudio de la influencia del pH del medio y del factor tiempo sobre las disoluciones acuosas de tirón y sobre el Cu(II)-tirón.*

I. 1.1.1. *Influencia del pH y del tiempo sobre las disoluciones acuosas de tirón.*

En principio nos ha parecido conveniente establecer la posible influencia que las modificaciones en el valor del pH y del tiempo pudieran ejercer sobre las disoluciones de tirón, a una longitud de onda de 435 nm. Para ello se prepara una serie de muestras que contienen cada una 0,5 ml de disolución acuosa de tirón 0,5 M, se diluyen en vasos graduados hasta unos 20 ml y se ajusta el pH con disoluciones acuosas de ClH y NaOH, según convenga, para cubrir el intervalo de pH estudiado que ha sido de 1 a 7. Esta mezcla se pone en un matraz aforado de 25 ml y se lleva a volumen. Se comprueba que el pH exacto de esta nueva dilución es prácticamente igual que antes de diluir, se observa el color y se mide la absorbancia en función del tiempo en el espectrofotómetro, utilizando células de 1 cm de espesor, a 435 nm.

I. 1.1.1.1. *Resultados:*

Cuando el pH es inferior a 5,2, las disoluciones son incoloras, permaneciendo así tanto más tiempo cuanto menor es el pH. Por ejemplo a pH igual a 3 e inferiores, continúan incoloras incluso 15 días después de su preparación; entre 3,5 y 4,5 no se colorean hasta pasadas 15 horas y aún considerando el caso más desfavorable para que la disolución permanezca incolora, pH igual a 5, el color no aparece hasta dos horas después de haberlas preparado.

Para valores de pH superiores a 5,2 las disoluciones son amarillas, va en el momento de su preparación, y este color se intensifica con el tiempo.

Estas circunstancias se han tenido en cuenta al estudiar la influencia que la variación del pH del medio ejerce sobre el Cu(II)-tirón y solamente se han consignado en este caso aquellos valores de la absorbancia que, para los valores de pH y el intervalo de tiempo estudiado, corresponden a disoluciones incoloras de reactivo.

I. 1.1.2. *Influencia del pH del medio y del tiempo sobre el Cu(II)-tirón.*

En el apartado I. 1.1.1 expusimos el efecto que el pH y el tiempo ejercen sobre una disolución de tirón. En éste estudiaremos la influencia de estas variables sobre mezclas Cu(II)-tirón para ver cuál es la zona de pH más favorable en nuestras condiciones de experiencia para la obtención del color amarillo del complejo, con vistas a sus aplicaciones analíticas.

Para ello se prepara una serie de muestras que contienen cada una 3 ml de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  0,05 M y 0,5 ml de tirón 0,5 M; se diluyen en vasos graduados hasta unos 20 ml, con lo que el pH resultante es de 3,5. Para conseguir en cada muestra el pH deseado al realizar este estudio, se añade a cada una de ellas, según convenga, disoluciones acuosas de ClH o NaOH, en concentración 1 M ó 0,05 M, tal como se expone en la tabla I.



**TABLA I**  
**Estudio de la influencia del pH y del tiempo sobre la reacción Cu(II)-tirón.**

		Color y absorbancia					
Medio	pH	inmediatam. $\lambda$ 435-375	a 1 hora $\lambda$ 435-375	a 2 horas $\lambda$ 435-375	a 15 horas $\lambda$ 435-375	a 9 días $\lambda$ 435-375	a 15 días $\lambda$ 435-375
ClH	1	incoloro	incoloro	incoloro	incoloro	incoloro	incoloro
»	2,5	»	»	»	»	»	»
»	3	amarillo 0,020-0,010	amarillo 0,020-0,010	amarillo 0,022-0,012	amarillo 0,040-0,018	amarillo 0,082-0,068	amarillo 0,160-0,115
el proporciona- do por la disolución	3,5	amarillo 0,065-0,030	amarillo 0,065-0,030	amarillo 0,067-0,032	amarillo 0,085-0,050	amarillo	amarillo
NaOH	4,1	amarillo 0,280-0,170	amarillo 0,280-0,170	amarillo 0,282-0,172	amarillo 0,300-0,192	amarillo	amarillo
»	4,2	amarillo 0,300-0,182	amarillo 0,302-0,182	amarillo 0,304-0,184	amarillo 0,324-0,193	amarillo	amarillo
»	4,3	amarillo 0,295-0,180	amarillo 0,296-0,180	amarillo 0,305-0,185	amarillo 0,330-0,200	amarillo	amarillo
»	4,4	amarillo 0,300-0,182	amarillo 0,302-0,182	amarillo 0,306-0,185	amarillo 0,350-0,220	amarillo	amarillo
»	4,5	amarillo 0,296-0,178	amarillo 0,298-0,178	amarillo 0,300-0,180	amarillo 0,340-0,200	amarillo	amarillo
»	5	amarillo+ 0,330-0,250	amarillo+ 0,333-0,253	amarillo+	amarillo+	amarillo+	amarillo+

(Continuación TABLA I)

Medio	pH	Color y absorbancia					
		inmediatam. $\lambda$	a 1 hora $\lambda$	a 2 horas $\lambda$	a 15 horas $\lambda$	a 9 días $\lambda$	a 15 días $\lambda$
		435-375	435-375	435-375	435-375	435-375	435-375
»	5,2	amarillo++	amarillo++	amarillo++	amarillo++	amarillo++	amarillo++
»	5,4	amarillo++	amarillo++	amarillo++	amarillo++	amarillo++	amarillo++
»	5,5	amarillo++	amarillo++	amarillo++	amarillo++	amarillo++	amarillo++
»	6	verde+++	verde+++	verde+++	verde+++	verde+++	verde+++
»	6,5	verde++++	verde++++	verde++++	verde++++	verde++++	verde++++
»	7	verde++++	verde++++	verde++++	verde++++	verde++++	verde++++

+ ligeramente verdoso

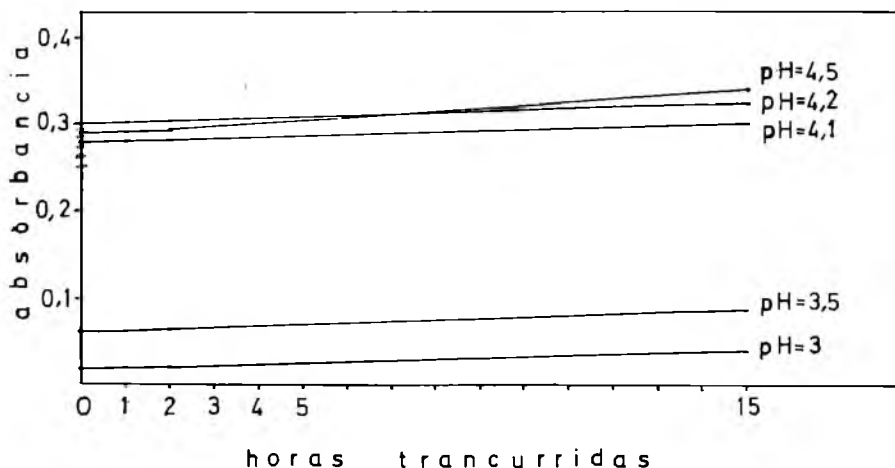
++ verdoso

+++ ligeramente amarillento

++++ muy ligeramente amarillento

Fig. 1

VARIACIÓN DE LA ABSORBANCIA, A  $\lambda=435\text{nm}$ , DEL COMPLEJO AMARILLO  $\text{Cu(II)}$ -TIRÓN, EN FUNCION DEL TIEMPO Y A DISTINTOS VALORES DE pH



Las distintas muestras se llevan a volumen en matraz aforado de 25 ml. Se comprueba el pH exacto de esta nueva dilución, y se observa que es prácticamente igual al que se obtuvo antes de diluir, y se mide la absorbancia, en distintos intervalos de tiempo, a 435 nm. Hemos elegido el valor de 435 nm porque un espectro de absorción previo nos indicó que los mayores valores de absorbancia se obtienen desde 430 a 440 nm. Este espectro discrepa ligeramente de los descritos en la bibliografía a pH análogos (45) diferencias, debidas, seguramente a las distintas condiciones experimentales seguidas. También se miden las absorbancias a 375 nm (máximo que señala la bibliografía (44), (45) para el complejo de color verde amarillento).

Los resultados obtenidos aparecen en la tabla I y fig. 1 en las que sólo se han reseñado aquellos valores que corresponden a disoluciones incoloras de tirón, para los valores de pH y de tiempo señalados en I. 1.1.1.1.

### I. 1.1.3. Resultados y consecuencias:

Cuando el pH es inferior a 5,5 el valor de la absorbancia es mayor a 435 nm. que a 375 nm, mientras que para valores de pH superiores es mayor la obtenida a 375 nm que a 435 nm.

El color amarillo se observa desde pH 3 a 4,5, manteniéndose la absorbancia prácticamente constante de pH 4,2 a 4,5.

Alrededor de pH 5 y hasta 5,5 comienza una zona de transición entre el amarillo y el verde ligeramente amarillento, pero con predominio del color amarillo, como se

deduce de la medida de las absorbancias. Sin embargo, a partir de pH 5,5 empieza a predominar el verde amarillento, color que se desarrolla plenamente alrededor de 6,5 según se describe en la literatura (44) y (45).

También de los resultados obtenidos en la tabla I se deduce que el valor de la absorbancia de la coloración amarilla aumenta con el tiempo. En la fig. 1 se representan gráficamente dichos resultados para los valores de pH en los que el color es amarillo puro. El intervalo de tiempo estudiado ha sido de 15 horas, que es el tiempo a partir del cual el tirón sólo empieza a colorearse levemente de amarillo, a pH 4,5.

Así pues, abordamos a continuación el estudio espectrofotométrico del complejo para llegar a obtener aplicaciones analíticas.

### I. 1.2. *Estudio espectrofotométrico del complejo Cu(II)-Tirón de color amarillo.*

Los ensayos para realizar el estudio espectrofotométrico de este complejo se efectúan a pH 4,3, elegido dentro de la zona que habíamos encontrado como más favorable para el desarrollo del color amarillo pero, según se deduce de los resultados obtenidos en la tabla I. Las medidas de las absorbancias se realizan inmediatamente después de mezclar los reactivos y ajustar el pH, pues el incremento de color que experimentan con el tiempo, a este pH, es pequeño.

#### I. 1.2.1. *Influencia de la concentración de tirón.*

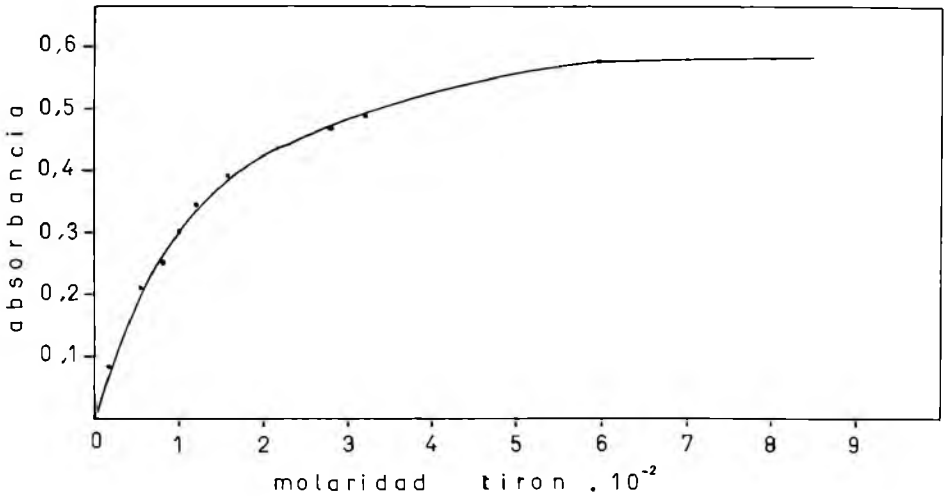
Se han preparado una serie de disoluciones, cada una de las cuales contiene 3 ml de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  0,05 M y las cantidades de tirón 0,5 M que indicamos en la tabla II. Se ajustan a pH 4,3 y se llevan a volumen en matraz aforado de 25 ml; se miden absorbancias a 435 nm. En la tabla II y fig. 2 aparecen los resultados obtenidos.

TABLA II  
Influencia de la concentración de tirón.

ml tirón 0,5 M llevados a 25 ml	Molaridad tirón	Absorbancia 435 nm
0,1	0,002	0,080
0,3	0,006	0,210
0,4	0,008	0,260
0,5	0,010	0,300
0,6	0,012	0,340
0,8	0,016	0,390
1,0	0,020	0,420
1,4	0,028	0,460
1,6	0,032	0,480
2,0	0,040	0,520
3,0	0,060	0,572
3,5	0,070	0,570
4,0	0,080	0,572

Fig. 2

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE TIRÓN EN LA ABSORBANCIA DEL COMPLEJO Cu(II)-TIRÓN DE COLOR AMARILLO



### Consecuencia.

De la tabla II y fig. 2 se deduce que para una concentración de Cu(II) 0,006 M, la absorbancia va aumentando hasta una relación molar tirón: Cu(II) igual a 10, a partir de la cual el valor de la absorbancia permanece constante.

### I. 1.2.2. Espectro de absorción.

Se efectúa teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el apartado anterior. Para ello se prepara una disolución con 3 ml de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  0,05 M y 3 ml de tirón 0,5 M, se ajusta el pH y se lleva a volumen con agua destilada en matraz aforado de 25 ml. Se miden las absorbancias en el espectrofotómetro, utilizando células de cuarzo de 1 cm de espesor. Los resultados que aparecen en la tabla III y fig. 3, indican que los mayores valores de absorbancia, se obtienen desde 430 a 440 nm. Nosotros hemos elegido la longitud de onda de 435 nm para realizar la medida de las absorbancias.

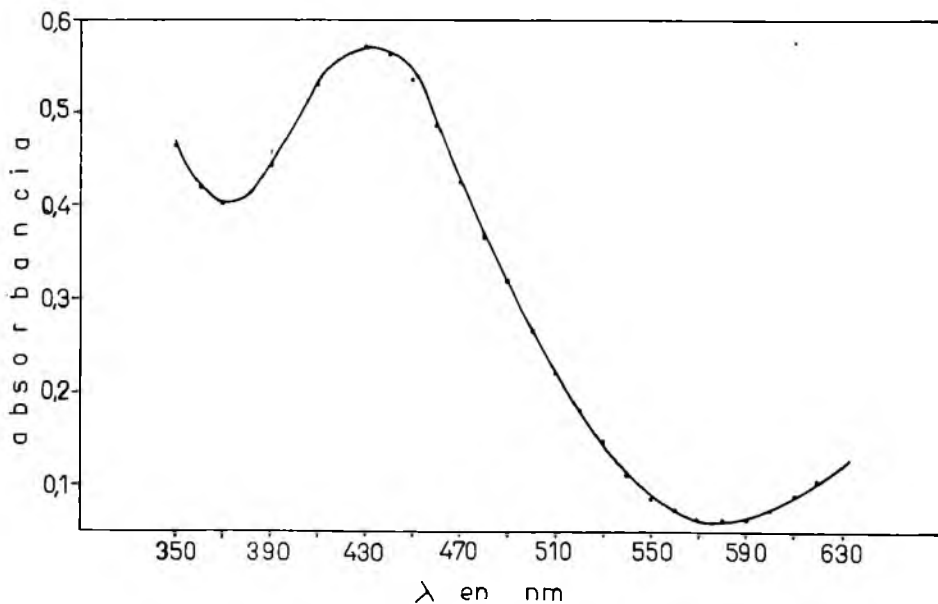
Este espectro discrepa ligeramente de los descritos en la bibliografía a pH análogos (45), diferencias, debidas, seguramente, a las distintas condiciones experimentales seguidas.

TABLA III

Espectro de absorción del complejo de color amarillo (Cu(II)-tirón).

$\lambda$ en nm	Absorbancia
350	0,470
360	0,420
370	0,400
380	0,410
390	0,440
400	0,480
410	0,530
420	0,560
430	0,570
440	0,570
450	0,530
460	0,480
470	0,420
480	0,370
490	0,320
500	0,270
510	0,220
520	0,170
530	0,140
540	0,090
550	0,080
560	0,060
570	0,060
580	0,060
590	0,060
600	0,070
610	0,080
620	0,100
630	0,070

Fig. 3  
 ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL COMPLEJO  
 DE COLOR AMARILLO Cu(II)-TIRÓN



I. 1.2.3. *Cumplimiento de la ley de BEER.*

Se han determinado los límites de cumplimiento de la ley de BEER siguiendo el procedimiento siguiente:

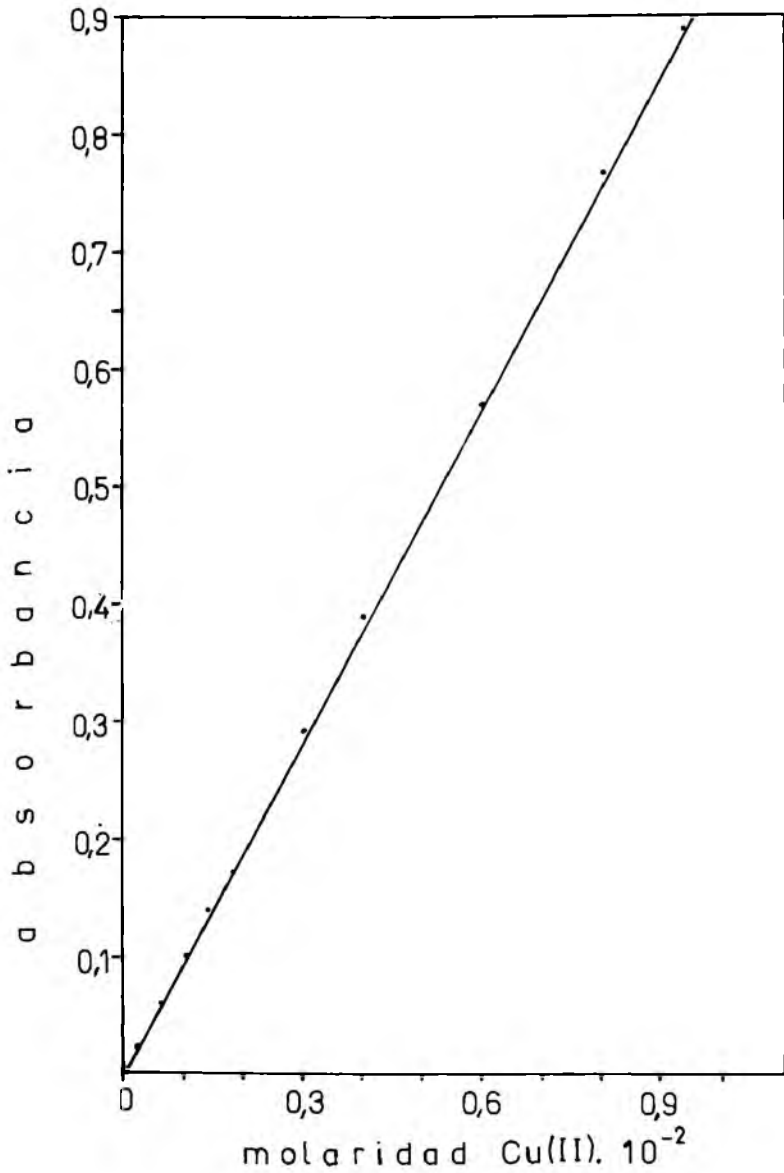
A diferentes muestras conteniendo cantidades variables de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  0,05 M, exactamente valorado, se añaden 5 ml de tirón 0,5 M. Se ajusta el pH a 4,3 y se lleva a volumen en matraz aforado de 25 ml. Por último se miden las absorbancias a 435 nm.

TABLA IV  
 Cumplimiento de la ley de Beer.

ml $\text{SO}_4\text{Cu}$ 0,05 M llevados a 25 ml	Molaridad Cu(II)	Absorbancia 435 nm
0,1	$0,02 \cdot 10^{-2}$	0,020
0,3	$0,06 \cdot 10^{-2}$	0,060
0,5	$0,10 \cdot 10^{-2}$	0,100
0,7	$0,14 \cdot 10^{-2}$	0,140
1,0	$0,20 \cdot 10^{-2}$	0,170
1,5	$0,30 \cdot 10^{-2}$	0,290
2,0	$0,40 \cdot 10^{-2}$	0,390
3,0	$0,60 \cdot 10^{-2}$	0,570
4,0	$0,80 \cdot 10^{-2}$	0,770
4,7	$0,94 \cdot 10^{-2}$	0,880

Fig.4

CUMPLIMIENTO LEY DE BEER  
PARA EL COMPLEJO DE COLOR  
AMARILLO Cu(II)-TIRÓN





Los resultados aparecen en la tabla IV y están representados en la fig. 4, en la que se consigna la concentración de cobre en molaridad.

*Consecuencia.*

La ley de BEER se cumple, dentro de los límites de apreciación del aparato utilizado, desde 12,7 p. p. m. hasta una concentración de cobre, 0,0094 M (concentración máxima que hemos medido).

I. 1.2.4. *Determinación de la absortividad del complejo.*

Hemos seguido los conceptos aprobados por el Comité de Nomenclatura de la División A. C. S. de Química Analítica (54):

«Absortividad,  $a$ ,» es el cociente de la absorbancia y el producto de la concentración de la sustancia (corrientemente se expresa en grs./litro en la determinación de la absorción espectrofotométrica) y la longitud de la célula (en cm),  $a = \frac{A}{c \cdot l}$

«Absortividad molar,  $\epsilon$ ,» es el producto de la absortividad « $a$ » y el peso molecular de la sustancia, lo que equivale al cociente entre la absorbancia y el producto de la concentración (expresada en molaridad) por la longitud de la célula en cm.

Deducimos el valor de la absortividad molar del posible complejo de color amarillo de los datos consignados en la tabla IV, referentes al cumplimiento de la ley de BEER.

Como la relación molar en el complejo es 1 : 1 según hemos comprobado con la aplicación de los métodos espectrofotométricos que exponemos en el capítulo II de esta primera parte, y además, al preparar las disoluciones con suficiente exceso de tirón, se puede considerar que todo el Cu(II) se integra en el complejo, la concentración molar de éste es la misma que la del Cu(II) que figura en la tabla IV.

Así, pues, de los datos (molaridad de cobre, absorbancia), y por aplicación del método de «los mínimos cuadrados», tabla V, obtenemos para la absortividad molar,  $\epsilon$ , el valor 94,52.

En la tabla V se consigna:

$x$  = molaridad Cu(II).

$y$  = absorbancia, de cuyos valores se deduce:

$$\Sigma x = 3,56 \cdot 10^{-2}$$

$$(\Sigma x)^2 = 12,6736 \cdot 10^{-4}$$

$$\Sigma y = 3,39.$$

$$\Sigma x^2 = 22072 \cdot 10^{-8}$$

$$\Sigma x \cdot y = 20958 \cdot 10^{-6}$$

$$\epsilon = \frac{n \cdot \Sigma x \cdot y - (\Sigma x) \cdot (\Sigma y)}{n \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} = 94,52 \text{ (mol. cm.)}^1 \cdot \text{litro}$$

Siendo el número de determinaciones,  $n$ , igual a 10.

TABLA V

x	y	x <sup>2</sup>	x.y
0,02.10 <sup>-2</sup>	0,020	4.10 <sup>-8</sup>	4.10 <sup>-6</sup>
0,06.10 <sup>-2</sup>	0,060	36.10 <sup>-8</sup>	36.10 <sup>-6</sup>
0,10.10 <sup>-2</sup>	0,100	100.10 <sup>-8</sup>	100.10 <sup>-6</sup>
0,14.10 <sup>-2</sup>	0,140	196.10 <sup>-8</sup>	196.10 <sup>-6</sup>
0,20.10 <sup>-2</sup>	0,170	400.10 <sup>-8</sup>	340.10 <sup>-6</sup>
0,30.10 <sup>-2</sup>	0,290	900.10 <sup>-8</sup>	870.10 <sup>-6</sup>
0,40.10 <sup>-2</sup>	0,390	1.600.10 <sup>-8</sup>	1560.10 <sup>-6</sup>
0,60.10 <sup>-2</sup>	0,570	3.600.10 <sup>-8</sup>	3.420.10 <sup>-6</sup>
0,80.10 <sup>-2</sup>	0,770	6.400.10 <sup>-8</sup>	6.160.10 <sup>-6</sup>
0,94.10 <sup>-2</sup>	0,880	8.836.10 <sup>-8</sup>	8.272.10 <sup>-6</sup>

### I. 1.2.5. Estudio de las interferencias.

Se ha estudiado el efecto que diversos iones pueden ejercer sobre el complejo de color amarillo que el Cu(II) forma con el tirón a un pH alrededor de 4 y que presenta el máximo de absorción a 435 nm.

El orden seguido en el estudio de estas interferencias es el que señala S. ARRIBAS en la clasificación de cationes de su «Marcha Analítica de cationes sin precipitaciones de S<sup>2-</sup> y con la introducción de cationes poco frecuentes» (55).

#### I. 1.2.5.1. Procedimiento operatorio.

A 2,5 ml de SO<sub>4</sub>Cu 0,05 M se añaden cantidades variables de los iones a estudiar y a continuación 5 ml de tirón 0,5 M; se ajusta el pH a 4,3, y después de llevar a volumen en matraz aforado de 25 ml (con lo que la concentración de Cu(II) es de 317,7 p. p. m.) se mide la absorbancia a 435 nm.

Para cada ion extraño se parte de una concentración de 2.500 p. p. m. y se va disminuyendo, según sea necesario, hasta una concentración tal que el valor de la absorbancia de la mezcla del Cu(II)-tirón y del ion extraño tenga un valor con un error menor de un 1 % respecto de la absorbancia A = 0,472 (A = ε .c.l = 94,52.0,005) que corresponde al Cu(II)-tirón en ausencia de ión extraño.

Las disoluciones utilizadas para realizar este estudio han sido preparadas con la mayor exactitud posible, pero su concentración no ha sido determinada cuantitativamente.

En el estudio de los iones Pb(II), Ba(II), Sr(II) y Ca(II), el sulfato de cobre ha sido sustituido por nitrato de cobre 0,05 M para evitar la precipitación de estos iones por el anión sulfato.

Los resultados obtenidos aparecen en la tabla VI, así como los fenómenos observados cuando el ion extraño interfiere.

TABLA VI

ión extraño	sal utilizada	p.p.m. ión extraño que produce un error < 1 %	absorb. 435 nm	% error relativo	Observaciones
$WO_4^{2-}$	$WO_4Na_2$	80	0,476	0,84	a concentraciones superiores a 80 p.p.m. se observa un color amarillo verdoso.
$MoO_4^{2-}$	$Mo_7O_{24}(NH_4)_6$	0,5	0,475	0,63	coloración rojo violácea que se produce aún en ausencia de Cu (II).
$UO_2^{2+}$	$(CH_3-COO)_2UO_2$	20	0,475	0,63	coloración pardo rojiza a concentraciones superiores a 20 p.p.m. debida al $UO_2^{2+}$ con el tirón.
$AsO_4^{3-}$	$AsO_4HNa_2$	10	0,472	0,00	se obtiene un color amarillo ligeramente verdoso a concentraciones superiores a 10 p.p.m.
$AsO_2^-$	$AsO_2Na$	1.500	0,476	0,84	se obtiene un color amarillo ligeramente verdoso a concentraciones superiores a 1.500 p.p.m.
$VO_3^-$	$VO_3NH_4$	0,5	0,476	0,84	color pardo oscuro a concentraciones superiores a 0,5 p.p.m. que aparece aún en ausencia de Cu(II).
$SeO_3^{2-}$	$SeO_3Na_2$	100	0,472	0,00	a concentraciones superiores a 100 p.p.m. el color es ligeramente verdoso.
$TeO_3^{2-}$	$TeO_3K_2$	50	0,472	0,00	a concentraciones superiores a 50 p.p.m. se obtiene un precipitado de color blanco verdoso.
$Sb^{3+}$	$Cl_3Sb$	0,5	0,476	0,84	además de la turbidez debida a la hidrólisis, se obtiene un color amarillo oliva ya a 0,5 p.p.m.
$Sn^{2+}$	$Cl_2Sn$	5	0,474	0,42	aparece un precipitado blanco a concentraciones superiores a 5 p.p.m. como efecto de la hidrólisis.
$Ti^{3+}$	$Cl_3Ti$	0,5	0,476	0,84	precipitado gris oscuro en una disolución color rojo amarillento; a pequeña concentración sólo se da color amarillo.

(Continuación TABLA VI)

ión extraño	Sal utilizada	p. p. m. ión extraño que produce un error relativo < 1 %	Absorb. 435 nm	% error relativo	Observaciones
Ti <sup>4+</sup>	SO <sub>4</sub> TiO	0,3	0,474	0,42	se obtiene una coloración amarillo rojiza que interfiere a concentraciones mayores de 0,2 p.p.m.
Ag <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> Ag	0,5	0,475	0,63	precipitado gris brillante, a concentraciones superiores a 0,5 p.p.m., posiblemente debido a una reducción de Ag <sup>+</sup> a Ag.
Pb <sup>2+</sup>	(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pb	10	0,475	0,63	color verde que interfiere a concentraciones superiores a 10 p.p.m. de Pb(II).
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg <sub>2</sub>	5	0,472	0,00	precipitado de color gris oscuro, posiblemente debido a dismutación del Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> por el tirón.
Ba <sup>2+</sup>	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ba	8	0,472	0,00	concentraciones superiores a 8 p.p.m. de Ba <sup>2+</sup> dan coloración verde.
Sr <sup>2+</sup>	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sr	10	0,474	0,42	Coloración verde que interfiere a concentraciones de Sr <sup>2+</sup> superiores a 10 p. p. m.
Fe <sup>3+</sup>	Cl <sub>3</sub> Fe	0,3	0,476	0,84	Interfiere incluso en concentración de 0,3 p. p. m., debido al complejo que forma el Fe <sup>3+</sup> con el tirón.
Cr <sup>3+</sup>	(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cr	30	0,472	0,00	La interferencia del Cr <sup>3+</sup> parece debida únicamente al color del (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cr.
Bi <sup>3+</sup>	(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Bi	2	0,474	0,42	Se obtiene precipitado blanco debido a la hidrólisis que sufre el Bi <sup>3+</sup> a concentraciones mayores a 2 p. p. m.
Al <sup>3+</sup>	(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Al	950	0,470	-0,42	A concentraciones de Al <sup>3+</sup> superiores a 950 p. p. m. se obtiene coloración amarilla con un valor de absorbanza inferior.

(Continuación TABLA VI)

ión extraño	Sal utilizada	p. p. m. ión extraño que produce un error relativo < 1 %	Absorb. 435 nm.	% error relativo	Observaciones
Ca <sup>2+</sup>	(NO <sub>3</sub> )Ca	8	0,474	0,42	Se obtiene color verde que interfiere a concentraciones superiores a 8 p. p. m.
Mg <sup>2+</sup>	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Mg	1.400	0,472	0,00	A concentraciones de Mg <sup>2+</sup> superiores a 1400 la coloración obtenida es amarilla verdosa.
Co <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> Co	50	0,468	-0,84	A concentraciones superiores a 50 p. p. m. disminuye el valor de la absorbancia.
Mn <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> Mn	100	0,472	0,00	A concentraciones superiores a 100 p. p. m. se obtiene un color verde musgo.
Ni <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> Ni	200	0,472	0,00	La interferencia del Ni <sup>2+</sup> parece ser debida únicamente al color del (SO <sub>4</sub> )Ni.
Cd <sup>2+</sup>	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cd	2.500	0,472	0,00	No interfiere
Hg <sup>2+</sup>	Cl <sub>2</sub> Hg	2.500	0,472	0,00	No interfiere
Zn <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> Zn	2.500	0,472	0,00	No interfiere

## I. 2. CONSECUENCIAS.

De los resultados obtenidos en el apartado I. 1 se deduce:

1.—Las disoluciones acuosas de tirón, que son incoloras recientemente preparadas, se colorean de amarillo con el tiempo por lo que han de ser utilizadas en preparación reciente. Desde un valor de pH 5,2 ya son amarillas incluso en el momento de su preparación y el color se intensifica al aumentar el pH.

2.—El pH óptimo para el desarrollo del color amarillo es de 4,2 a 4,5.

3.—La exaltación del color es máxima cuando la relación molar tirón : Cu(II) es igual o mayor que 10.

4.—El espectro de absorción obtenido en las condiciones óptimas de pH y de concentración de reactivo, presenta un máximo a 435 nm.

5.—La ley de BEER se cumple desde una concentración de Cu(II) de 12,7 p. p. m. hasta  $0,94 \cdot 10^{-2}$  M (valor máximo que hemos utilizado).

6.—Se han estudiado las interferencias que producen 29 iones sobre el complejo amarillo en una relación molar ion extraño : Cu(II) aproximadamente 8.

Hemos encontrado que interfieren seriamente los iones  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , pues lo hacen a concentraciones inferiores a 1 p. p. m.

$\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{TeO}_3^{2-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  interfieren a concentraciones superiores a 50 p. p. m.

No perturban  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ .

El límite de interferencia del resto de los iones está señalado en la tabla VI.

### I. 3. APLICACIONES ANALÍTICAS.

Hasta ahora, como es natural, hemos trabajado con disoluciones puras de sales de cobre (MERCK). Al objeto de comprobar si la determinación espectrofotométrica del cobre es posible en materiales complejos, a partir de las medidas de las absorbancias dadas por el complejo amarillo que hemos estudiado, hemos aplicado el método a dos latones cuyo contenido en cobre, analizado electrolíticamente, es de 68,36 % y 65,67 % respectivamente. Hemos utilizado estas muestras por no disponer de otras en el laboratorio con un contenido más bajo en cobre, que las haría más adecuadas para ser analizadas espectrofotométricamente.

Antes de efectuar estas determinaciones estimamos oportuno realizar unas consideraciones previas acerca de los errores que pueden cometerse si la toma de muestra no es adecuada, los condicionamientos que deben tenerse en cuenta en el procedimiento operatorio, y el estudio de la precisión del método.

En principio, y en lo que respecta a las posibles interferencias, el hecho de que el complejo que estudiamos se desarrolle en medio ácido es ventajoso, ya que la formación de complejos con el tirón de diferentes cationes tiene lugar generalmente en medio alcalino.

La toma de muestra ha de realizarse de tal manera que su concentración proporcione un valor de la absorbancia que esté comprendido entre 0,200 y 0,700, pues si los resultados obtenidos están muy alejados de este intervalo, los errores que se cometen son mucho mayores (56).

Para que se cumplan lo mejor posible estas condiciones, y teniendo en cuenta que la absorbancia es una función de la concentración, del camino óptico y de la absorbtividad, puede hacerse una modificación combinada de estos tres factores a fin de que la medida de las absorbancias se verifique dentro de los límites óptimos.

#### I. 3.1. *Estudio estadístico. Precisión del método.*

Para comprobar la reproductividad del método, se preparan 11 muestras análogas, tomando para cada una 2,5 ml de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  0,05 M y 5 ml de tirón 0,5M y después de ajustar el pH 4,3 se llevan a volumen en matraz aforado de 25 ml, con lo que la concentración de  $\text{Cu(II)}$  es de 317,7 p. p. m. Se mide la absorbancia de cada muestra a 435 nm.

Los resultados se hallan en la tabla VII, en la que figuran:

$x$  = valor de la absorbancia de cada muestra.

$\bar{x}$  = media aritmética de las absorbancias

$x - \bar{x}$  = desviación de cada absorbancia respecto de la media.

De éstos valores, y teniendo en cuenta que la desviación típica es:

$$s = \sqrt{\frac{(x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

se obtiene para  $s$  el valor  $\pm 1,54 \cdot 10^{-3}$ , y para la desviación típica de la media,

$$s_m = \frac{\pm s}{\sqrt{n}} = 0,46 \cdot 10^{-3}.$$

Teniendo en cuenta que el % de error es:

$$\pm 100t \cdot \frac{s_m}{\bar{x}}, \text{ en donde } t \text{ vale } 2,23 \text{ para } 10 \text{ grados de libertad y el } 95 \% \text{ como}$$

límite de confianza, obtenemos el valor de 0,22 en la medida de 11 determinaciones; así pues, el valor de la absorbancia de las 11 muestras que anteriormente citábamos será  $0,473 \pm 0,001$ .

TABLA VII  
Estudio estadístico del método fotométrico.

$x$	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$
0,475	0,002	$4 \cdot 10^{-6}$
0,474	0,001	$1 \cdot 10^{-6}$
0,472	-0,001	$1 \cdot 10^{-6}$
0,475	0,002	$4 \cdot 10^{-6}$
0,474	0,001	$1 \cdot 10^{-6}$
0,472	-0,001	$1 \cdot 10^{-6}$
0,472	-0,001	$1 \cdot 10^{-6}$
0,470	-0,003	$9 \cdot 10^{-6}$
0,473	0,000	$0 \cdot 10^{-6}$
0,474	0,001	$1 \cdot 10^{-6}$
0,472	-0,001	$1 \cdot 10^{-6}$
$\bar{x} = 0,473$	$\Sigma (x - \bar{x})^2 = 24 \cdot 10^{-6}$	

### I. 3.2. Determinación del cobre en una aleación.

Hemos determinado el cobre en dos muestras, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el estudio espectrofotométrico del complejo amarillo Cu(II)-tirón.

#### *Procedimiento operatorio.*

Se pesa exactamente alrededor de medio gramo de la aleación y se trata, en un Erlenmeyer, con unos 20 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$  1 : 1 y se calienta. Si queda algún residuo se añade con precaución alrededor de unos 5 ml más de  $\text{NO}_3\text{H}$  1 : 1 y se hierve hasta disolución total de la muestra. Se deja enfriar y se lleva a volumen de 250 ml en matraz aforado.

A una parte alícuota de la disolución anterior se añaden 5 ml de tirón 0,5 M y se ajusta el pH a 4,3. Se lleva a volumen en matraz aforado de 25 ml y se mide la absorbancia a 435 nm en células de 1 cm de espesor. La cantidad de cobre presente se calcula a partir de la absorbancia obtenida y de los datos proporcionados por la ley de Beer, en estas condiciones de pH y de longitud de onda.

#### *Muestras de comprobación.*

El procedimiento operatorio anteriormente expuesto ha sido aplicado a la determinación de cobre en dos latones cuyo contenido en cobre ha sido determinado electro-líticamente. Los resultados obtenidos han sido satisfactorios.

#### *Observación.*

Para determinar el cobre en las dos muestras anteriormente citadas se han pesado respectivamente 0,5103 grs, y 0,5007 grs, y se han disuelto en 250 ml, tal como indicábamos en el procedimiento operatorio. De las disoluciones obtenidas se tomó en todos los casos 5 ml que fueron llevados a 25 ml en las condiciones que se fijaron en el procedimiento operatorio.



## CAPITULO II

### DETERMINACION DE LA FORMULA EMPIRICA Y CONSTANTE DE DISOCIACION DEL COMPLEJO Cu(II)-TIRON DE COLOR AMARILLO, PREVIO ESTUDIO DE METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS PARA LA DETERMINACION DE LAS FORMULAS EMPIRICAS DE COMPLEJOS EN DISOLUCION

#### INTRODUCCION

Con objeto de comprobar si la fórmula empírica del complejo que estudiamos entre el Cu(II) y el tirón era 1 : 1 tal como se describe en la bibliografía (45) para pH análogos, hemos revisado los distintos métodos propuestos para determinar la estequiometría de complejos en disolución a partir de datos espectrofotométricos, haciendo un estudio crítico y experimental del método de Job y determinando la fórmula del complejo objeto de estudio por distintos métodos.

Todos ellos tienen de común en que emplean medidas de la absorbancia de mezclas de diferente concentración de disoluciones del metal y del ligando. El fundamento general de tales métodos es el siguiente (57):

Una mezcla de disoluciones de metal M y de ligando L puede estar formada por M, L, y los sucesivos complejos  $ML_1$ ,  $ML_2$ , .....  $ML_n$ , siendo la absorbancia de dicha mezcla la suma de las absorbancias de los distintos componentes,

$$A = l(\epsilon_M \cdot [M] + \epsilon_L \cdot [L] + \epsilon_{ML_1} \cdot [ML_1] + \dots + \epsilon_{ML_n} \cdot [ML_n]);$$

l representa el camino óptico y  $\epsilon_L$ ,  $\epsilon_M$ ,  $\epsilon_{ML_1}$ ,  $\epsilon_{ML_2}$ , ...  $\epsilon_{ML_n}$  las correspondientes absorptividades molares.

Si en unas condiciones determinadas existe una mezcla M L, y  $ML_n$ , a la que corresponde una absorbancia  $A = l \cdot (\epsilon_M \cdot [M] + \epsilon_L \cdot [L] + \epsilon_{ML_n} \cdot [ML_n])$ , al restar a este valor total de la absorbancia la parte correspondiente a las concentraciones totales de metal y de ligando puestas en la mezcla  $A' = l(\epsilon_M \cdot [M] + \epsilon_L \cdot [L])$ , el valor de la diferencia será  $\Delta A = A - A' = l \cdot \epsilon_{ML_n} \cdot [ML_n]$ .

$$\epsilon_{ML_n} \cdot [ML_n] - \epsilon_L ([L]_t - [L]) - \epsilon_M ([M]_t - [M]) = 1 \cdot [\epsilon_{ML_n}]$$

$$[ML_n] - \epsilon_L \cdot n [ML_n] - \epsilon_M [ML_n] = 1 \cdot (\epsilon_{ML_n} - n \cdot \epsilon_L - \epsilon_M)$$

$[ML_n]$ , lo que indica que  $\Delta A$  es directamente proporcional a la concentración de complejo formado.

## II. 1. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.

El «METODO DE LAS VARIACIONES CONTINUAS» es presentado por J. OSTROMISLENSKI (57) en 1910, y aplicado en 1928 por JOB (58) a numerosos sistemas complejos; de aquí que el método se conozca generalmente con el nombre de «Job».

El fundamento de este método (57), considerando el caso más simple  $M + nL = ML_n$ , consiste en mezclar  $v$  volúmenes de disolución de metal  $M$ , de concentración  $m_0$  con  $1-v$  volúmenes de disolución de ligando  $L$  de concentración  $r \cdot m_0$  (corrientemente se toma  $r = 1$ ). Variando  $v$  de 0 a 1 se obtiene una serie de mezclas en las que  $[M]_t = m_0 \cdot v$ ;  $[L]_t = r \cdot m_0 (1 - v)$ . De todas las mezclas así preparadas, aquella que dé la mayor concentración de complejo será la que presente las concentraciones totales de ligando y de metal en la relación  $n$ , es decir:

$$\frac{[L]_t}{[M]_t} = \frac{r \cdot m_0 \cdot (1 - v)}{m_0 \cdot v} = n; \text{ para } r = 1 \text{ es}$$

$$n = \frac{r \cdot m_0 \cdot (1 - v)}{m_0 \cdot v} = \frac{(1 - v_m)}{v_m}.$$

Esta mayor concentración de complejo queda traducida en un máximo o mínimo de  $A$  (máximo cuando  $\epsilon_{ML_n} > n \epsilon_L + \epsilon_M$ , y mínimo cuando  $\epsilon_{ML_n} < n \epsilon_L + \epsilon_M$ ), y por tanto representando  $A$  frente a  $v$ , de la abscisa,  $v_m$ , correspondiente al máximo (o mínimo) de la absorbancia, se deduce el valor de  $n$  según las expresiones citadas anteriormente.

También se puede determinar  $n$  preparando las distintas disoluciones de tal manera que el n.º de moles de  $M$  más el de  $L$  sea siempre el mismo ( $N$ ) en todas ellas. Si es  $X$  el n.º de moles de  $M$ , será  $(N - X)$  el correspondiente de  $L$ , y en las distintas disoluciones  $X$  varía de 0 a  $N$ . El valor de  $n$  será entonces:

$$n = \frac{N - X_m}{X_m} = \frac{1 - \frac{X_m}{N}}{\frac{X_m}{N}}, \text{ en donde } \frac{X_m}{N}$$

es la abscisa correspondiente al máximo de absorbancia en la gráfica obtenida al representar absorbancias frente a  $\frac{X}{N}$  correspondientes a las distintas disoluciones.

Si M y L tienen la misma concentración molar, la razón de moles de M y L existentes en cada disolución es igual a la razón de volúmenes de M y L, y las disoluciones se preparan de forma que el número de volúmenes de M más el de L sea siempre el mismo,  $c$ , en todas ellas (expresado por ejemplo en ml). Si es  $x$  el volumen total de M, será  $(c - x)$  el de L, y en las distintas disoluciones  $x$  toma valores de 0 a  $c$ . Entonces el valor de  $n$  se determinará de la expresión.

$$n = \frac{c - x_m}{x_m}$$

siendo  $x_m$  la abscisa correspondiente al máximo de absorbancia en la gráfica que representa A frente a  $x$ .

En el estudio que exponemos más adelante, en el apartado II-2, en relación con el método de Job, hemos considerado la aplicación de este método en esta última forma.

En 1941, VOSBURG y COOPER (59) estudian la aplicación del método de JOB a los casos en que se forman varios complejos.

En 1955, FLEMMING WOLDBYE (60) examina la aplicación del método de las variaciones continuas y compara diferentes métodos, aplicados a los resultados encontrados en numerosas referencias. Concluye que los resultados obtenidos por el método de JOB no deben de ser tomados como seguros sino sólo como orientadores.

Las constantes de estabilidad del complejo, obtenidas por este método, no son exactas en los casos en que la relación molar ligando: metal es mayor que 1.

En 1956, S. A SHCHUKAREV y O. LOBANEVA (61) revisan diversos métodos para la investigación de complejos en solución.

En 1958, M. M. JONES y K. KEITH INNES (62) hacen un estudio sobre el método de JOB y encuentran que presenta fundamentalmente dos restricciones. La primera debida al efecto que los coeficientes de actividad pueden tener sobre la razón molar en la que la concentración del complejo presenta un máximo. La segunda procede de una limitación en la elección de las propiedades físicas que pueden ser utilizadas.

También en 1958, L. P. ADAMOVICH, E. I. NEFEDOVA y I. M. VETROVA (63) hacen un estudio del método de JOB. Deducen que la posición del máximo de la curva depende no solamente de la concentración inicial de las soluciones sino también de un número de parámetros que caracteriza el equilibrio en estudio.

En 1959, L. SOMMER y M. HNILICKOVA (64), estudian el método de Job y discuten los resultados de un gran número de experiencias.

En 1960, J. F. TATE y M. M. JONES (65) utilizan datos de conductividad eléctrica con el método de Job.

E. ASMÚS (66) en 1961 hace un estudio de la aplicabilidad del método de las variaciones continuas.

K. KLAUSEN y F. LANGMYHR (67) en 1963 utilizan el método de las variaciones continuas para clasificar complejos del tipo  $M_pL_n$ , para los que  $n/p = 1$  en dos grupos, uno en el que  $n = p = 1$ , y un segundo en el que  $n = p > 1$ .

En 1964, S. BUKATA y J. A. MARINSKY (68) utilizan los sistemas Cu(II)-AEDT, Ca(II)-AEDT y Ca(II)-citrato para estudiar el método de Job.

También en 1964, P. K. MATHUR, R. M. SATHE y Ch. VENKATESWARLU (69) determinan la composición del complejo Ti(IV)-ácido salicílico por el método de Job utilizando como ligandos auxiliares ácido oxálico, ácido malónico y EDTA.

«EL METODO LOGARITMICO» es estudiado en 1941 por BENT y FRENCH (70). En complejos del tipo  $MpLn$ , para determinar  $n$  se prepara una serie de disoluciones con una concentración constante de  $M$  y una variable de  $L$ ; al trabajar con disoluciones muy diluidas, y en complejos relativamente poco estables,  $n$  será la pendiente de la recta obtenida al representar los logaritmos de las absorbancias de dichas disoluciones frente al logaritmo de la concentración variable de  $L$ . Igualmente se obtendría el valor de  $p$  de las absorbancias correspondientes a una serie de disoluciones en las que es constante la concentración de  $L$  y variable la de  $M$ .

En el año 1944, YOE y JONES (71) presentan el método llamado «LAS RAZONES MOLARES» para complejos del tipo  $pM + nL = MpLn$ . Los autores miden la absorbancia de distintas disoluciones preparadas mezclando una cantidad constante de  $M$  (o de  $L$ ) y una cantidad variable de  $L$  (o de  $M$ ), y al representar su valor frente a la razón molar de componente variable a componente constante, obtienen una recta que cambia de pendiente cuando los componentes  $L$  y  $M$  están en la relación molar  $n : p$  correspondiente a la estequiometría del complejo.

En 1950, E. HARVEY y L. MANNING (72) aplican el método de las razones molares al complejo Fe(III)-tirón con una modificación ventajosa. Esta consiste en disminuir la disociación del complejo, lo que perfecciona la aplicación del método de las razones molares, mediante la adición de un electrolito inerte; en el caso del complejo Fe(III)-tirón añaden sulfato potásico. Las gráficas correspondientes presentan un ángulo mucho más brusco que cuando no se añade electrolito.

MEYERS y AYRES (73) hacen en 1957 un estudio teórico matemático de la aplicabilidad del método de «las razones molares» a sistemas en los que se forman varios complejos.

El método de «LA RAZON DE PENDIENTES» es presentado en 1950 por E. HARVEY y L. MANNING para complejos del tipo  $MpLn$ . Se miden las absorbancias de distintas disoluciones que contienen concentraciones variables de  $L$  y constante de  $M$ ; ésta en exceso suficiente para que prácticamente toda la cantidad puesta de  $L$  quede complejada. Igualmente se mide la absorbancia de otra serie de disoluciones que tienen constante la concentración de  $L$ , y en suficiente exceso, y variable la de  $M$ . Representadas las absorbancias frente a la concentración del componente variable, se obtienen dos rectas de cuyas pendientes se deducen los valores de  $n$  y  $p$ . (72).

En 1955, VENKATESWARLU, R. S. y RAHGAVA-RAO (74) hacen una modificación de este método. El fundamento es el mismo que el dado por HARVEY y MANNING. Cambia en lo referente a la representación gráfica de los datos obtenidos experimentalmente que conducen a la fórmula empírica del complejo. Estos autores representan la concentración de componente variable en el eje de abscisas, tomando en éste dos *orígenes*,

O y O'; a partir de O y hacia la derecha se representa la concentración del componente variable cuando es la de M constante y en exceso, y desde O' hacia la izquierda se lleva el componente variable cuando es L constante y en exceso. Si las dos rectas se cortan en un punto de abscisas X será  $n : p = OX' : OX$ .

El método de «LA LINEA RECTA» es desarrollado en 1960 por E. ASMÚS (75) para determinar la composición de complejos débiles del tipo  $M + nL \rightleftharpoons ML_n$ . Dicho método consiste en medir absorbancias de distintas disoluciones, preparadas con un volumen constante  $v_0$  de M, de concentración  $m_0$ , y un volumen variable  $v$  de L, de concentración  $b_0$  (en exceso respecto de M), y diluidos todos a un volumen V. Al representar  $1/A$  ( $A =$  absorbancia) frente a  $1/v^n$ , para  $n = 1, 2, 3$ , etc., se obtiene una recta cuando  $n$  toma el valor correspondiente a  $ML_n$ .

K. KLAUSEN y F. LANGMYHR (76), en 1963, extienden el método de «la línea recta, de ASMÚS» a complejos polinucleares  $M_pL_n$ . Para la aplicación del método, miden absorbancias de distintas disoluciones cada una de las cuales contiene un volumen constante de M y un volumen variable  $v$  de L. Representando  $1/v^n$  frente a  $1/A$ , obtienen el valor de  $n$  cuando la gráfica es una recta. Para hallar  $p$  se repite el procedimiento anterior, pero ahora  $v$  corresponde al volumen variable de M y es L quién se mantiene constante; al representar  $1/v^n$  frente a  $1/A$  para  $p$  igual a 1, 2, 3, etc obtienen el valor de  $p$  correspondiente al complejo.

En 1966, A. HOLME y F. LANGMYHR (77) hacen un estudio de la aplicabilidad del método de la línea recta al complejo polinuclear  $M_pL_n$ , llegando a las mismas conclusiones que en el trabajo de 1963, que citábamos anteriormente, en cuanto a mantener M constante y en exceso para determinar  $n$ , y mantener L constante y en exceso al hallar  $p$ .

Para evitar el pasar de un exceso de M a un exceso de L, A. HOLME y F. LANGMYHR, siguen el procedimiento siguiente:

En el complejo  $M_pL_n$  determinan  $n$  como indican K. KLAUSEN y F. LANGMYHR (76), es decir, se mantiene M constante y en exceso y L variable. Para calcular  $m$  se mantiene constante L y se toma M variable y en exceso; representando  $1/v \frac{m}{n}$  frente a  $1/A$ , se obtiene  $m/n$  cuando la gráfica sea una recta, y de aquí se deduce  $m$ , puesto que  $n$  ya se había hallado.

## II. 2. ESTUDIO TEÓRICO MATEMÁTICO DEL MÉTODO DE JOB.

De la literatura consultada se deduce claramente que el método de Job no ofrece demasiadas garantías para la determinación de la fórmula empírica de los complejos en disolución. Este hecho nos ha inducido a realizar un estudio teórico de los errores que pueden cometerse en la determinación de  $n$ , en el complejo  $ML_n$ , motivados por la apreciación a veces incorrecta del valor de la abscisa, valor del que se va a deducir  $n$ .

Como ya dijimos en el apartado II-1 de esta memoria, en la determinación de las fórmulas de complejos del tipo  $ML_n$ , si trabajamos con soluciones equimolares

de M y de L, las distintas muestras preparadas han de contener un volumen total c (de M + L) constante, tomando x, para cada muestra, valores de 0 a c. La medida de la absorbancia de cada una nos proporciona una serie de datos A correspondientes a los distintos valores de x, y la representación de las parejas (x, A) conduce a una curva con un máximo (o mínimo).

Si  $x_m$  es la abscisa correspondiente al máximo de absorbancia, del valor  $x_m$  se deduce el de n según la expresión:

$$n = \frac{c - x_m}{x_m}$$

Si al apreciar el valor de  $x_m$  cometemos un error  $|\Delta x_m|$ , el error con que se obtiene n, lo que designaremos  $|\Delta n|$ , será:

$$|\Delta n| = \frac{c}{x_m^2} \cdot |\Delta x_m|$$

Representamos, en fig. 5, la función  $|\Delta n| = f(|\Delta x_m|)$  para determinados valores de  $|\Delta x_m|$ . Para ello, previamente hallamos los valores de  $|\Delta n|$  correspondientes a una serie de valores de  $x_m$ , para distintos valores de  $|\Delta x_m|$ , como consignamos en la tabla VIII.

Podemos observar en la fig. 5 que el error  $|\Delta n|$  aumenta considerablemente a medida que  $x_m$  disminuye.

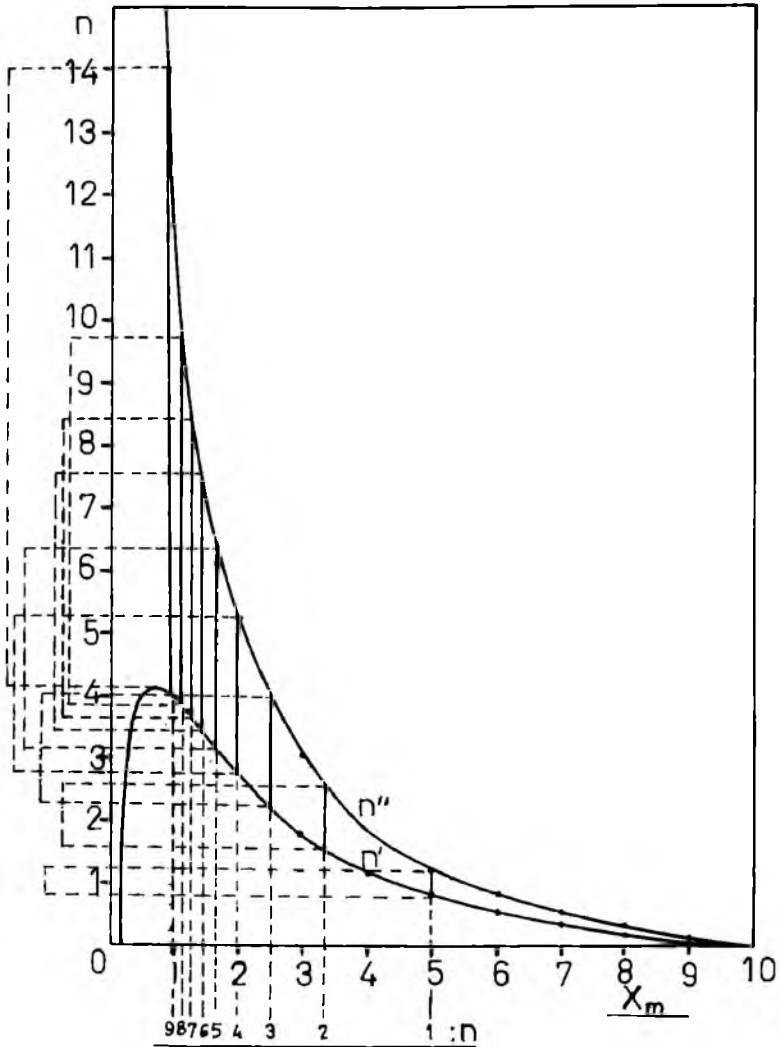
Como  $x_m$  y n están relacionados por  $n = \frac{c - x_m}{x_m}$ , lo que equivale a que, a medida que  $x_m$  disminuye, n aumenta, podemos concluir que el mencionado  $|\Delta x_n|$  aumenta al hacerlo el valor de n. Efectivamente, se comprueba en la fig. 5, en que también indicamos qué valores de  $x_m$  conducen a los valores de n 1, 2, 3... (calculados en el supuesto de que c sea 10), cómo el error  $|\Delta x_n|$  aumenta considerablemente con n.

TABLA VIII

$x_m$	$ \Delta n $			
	$ \Delta x_m  = 0,2$	$ \Delta x_m  = 0,5$	$ \Delta x_m  = 0,7$	$ \Delta x_m  = 1,0$
$\rightarrow 0$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$
1	2,00	5,00	7,00	10,00
2	0,50	1,25	1,75	2,50
3	0,22	0,55	0,77	1,11
4	0,12	0,31	0,43	0,62
5	0,08	0,20	0,28	0,40



Fig. 6



También podemos observar estas conclusiones en la fig. 6 realizada con los datos que aparecen en la tabla VIII y considerando  $|\Delta x_m| = 0,5$ . Puesto que en este caso

$|\Delta n| = \frac{10}{x^2} \cdot 0,5$ , podemos expresar que el valor de n verificará  $n' \leq n \leq n''$ ,

siendo:

$$n' = \frac{10 - x_m}{x_m} - \frac{5}{x_m^2} \text{ y } n'' = \frac{10 - x_m}{x_m} + \frac{5}{x_m^2}$$



así, pues, representadas las funciones  $n''=f(x_m)$  y  $n'=\varphi(x_m)$ ,  $n$  puede tomar todos los valores enteros comprendidos entre  $n'$  y  $n''$ , que son numerosos cuando el complejo  $ML_n$  tiene un valor de  $n$  elevado.

En consecuencia, en cualquier forma que expresemos el error, para un mismo error de apreciación de la abscisa,  $\Delta n$  crece a medida que  $n$  (valor correspondiente al complejo) aumenta.

Por consiguiente, este método sólo ofrece garantías suficientes cuando  $n$  es pequeño.

#### *Observación.*

Así como el error con que se determina  $n$ , como hemos visto, aumenta con el valor de  $n$  cuando se aplica el método de Job, resulta ser independiente de  $n$  con el de las «razones molares», como explicamos a continuación:

En este último método, y en complejos del tipo  $M + nL = ML_n$ , al representar la absorbancia frente a la concentración de componente variable, se obtiene el valor de  $n$  de la razón  $x/c$  ( $x$  y  $c$  representan las concentraciones molares del componente variable y del componente constante respectivamente) a la que tenga lugar el cambio de pendiente de la recta  $A = f(x)$ .

De aquí deducimos que si el valor de  $x$  se aprecia con un error máximo  $|\Delta x|$ , a  $n$  le corresponderá un error  $|\Delta n| = 1/c \cdot |\Delta x|$ . Y por tanto, en la aplicación del método de «las razones molares», el error  $|\Delta n|$ , para un  $|\Delta x|$  dado, es independiente de  $x$ , y por lo tanto también de  $n$ , siendo  $|\Delta n|$  tanto menor cuanto mayor sea  $c$ .

### II. 3. UNA MODIFICACIÓN DEL MÉTODO DE JOB PARA LOS COMPLEJOS MONONUCLEARES.

Como ya hemos visto en el apartado anterior, los errores que pueden cometerse en la determinación de las fórmulas empíricas de complejos en disolución por el método de Job, son debidos, principalmente, a la medida inexacta de la abscisa  $x_m$  que corresponde al máximo de absorbancia en la gráfica que representa  $A$  frente a  $x$  (volumen de disolución de  $M$ ).

Nosotros proponemos dar a  $x$  unos valores tales que la razón  $(c - x) : x$ , que nos permite deducir el valor de  $n$  correspondiente al complejo  $ML_n$ , sea igual a 1, 2, 3, 4... en las distintas disoluciones preparadas, y  $n$  será el valor de  $(c - x) : x$  de aquella disolución que dé máxima absorbancia. (En caso de existir una mezcla de complejos  $ML_1, ML_2, ML_3 \dots ML_n$ , el valor de  $n$  obtenido sería el correspondiente al complejo predominante.)

Esto es consecuencia deducida del método de Job, en el que se considera la función  $A = f(x)$ , cuyo único máximo (o mínimo), deducido gráficamente, conduce al valor de  $n$ . Nosotros consideramos la función  $A = f(x)$  con una restricción al campo de los valores de  $x$ , que después determinaremos, y cuyo  $A$  máximo da directamente el valor de  $n$  sin que sea necesario obtenerlo a partir de una gráfica.

Elegiremos los volúmenes de M y de L, de la misma concentración molar, de la forma más conveniente teniendo en cuenta que de  $n = \frac{c - x}{x}$  se deduce que  $nx = c - x$ ,  $x = \frac{c}{n + 1}$ , es decir, c ha de ser múltiplo de n + 1.

Así pues si queremos garantizar el que n valga 1 ó 2 ó 3 ó 4..... ó n, habrá de ser c simultáneamente múltiplo de 2, 3, 4, ... (n + 1).

En la tabla IX hemos dado el n.º de volúmenes de x y de (c-x) convenientes para garantizar todos los posibles valores de n inferiores a 10. Se ha determinado c como el mínimo común múltiplo de 2, 3, 4...10, obteniéndose el valor de 2.520, del que se deducen los correspondientes de x y (c-x) teniendo en cuenta que x ha de valer  $\frac{c}{n + 1}$ . Este

número de volúmenes se puede expresar en la unidad de volumen que convenga, por lo que podemos considerar que en dicha tabla se representan centésimas de ml y en la tabla X aparecen los correspondientes valores en ml que son los que utilizaremos. Estas cantidades que resultan siguen cumpliendo las condiciones exigidas en cuanto a suma constante y razones iguales a 1, 2, 3, ... etc.

Midiendo la absorbancia de cada disolución, así preparada, tomaremos como valor de n el correspondiente a aquella que dé máxima absorbancia, lo que se deduce de la simple observación de la tabla X, sin necesidad de acudir a una gráfica.

El número de disoluciones que se han de preparar suele ser muy reducido porque en la serie de absorbancias correspondientes a la serie de valores de n 1, 2, 3, 4, ... etcétera, cuando se encuentra un valor de la absorbancia inferior al anterior, ya se puede asegurar que este valor anterior corresponde al valor de n del complejo ML<sub>n</sub>. Esta última conclusión se deduce simplemente de considerar la función A = f(x) que, siendo continua, tiene un sólo máximo (o mínimo).

La absorbancia máxima, que conduce al conocimiento del valor de n, se aprecia tanto mejor cuanto más estable sea el complejo. Esto es debido a que si el complejo es relativamente inestable no tenemos en la mezcla, que debe dar máxima absorbancia, el suficiente exceso de ligando para complejar todo el metal y por consiguiente la absorbancia que proporciona se diferencia poco de la de la mezcla siguiente que, aunque tiene menos cantidad de M, está favorecida en cuanto a la cantidad de ligando.

En caso de complejos muy estables podemos garantizar las siguientes consecuencias:

Si en el complejo existente n vale 1 en toda la serie de disoluciones de la tabla X hay suficiente cantidad de ligando para complejar todo el metal, luego las cantidades puestas de M son las que rigen la cantidad de complejo formado. Entonces, desde la primera mezcla las cantidades de complejo que se forman son decrecientes y en consecuencia también las absorbancias.

Si en el complejo formado n es igual a 2, sólo sería complejo en la primera mezcla 6,30 ml de M como máximo, inferior a la puesta en la segunda mezcla. Desde ésta hay suficiente ligando para complejar todo el metal existente, y entonces es la can-

tividad puesta de M la que rige la cantidad de complejo que se forme. En consecuencia, si  $n = 2$ , la absorbancia aumenta hasta la segunda mezcla y desde ésta va decreciendo.

Razonando análogamente, la absorbancia aumenta hasta la tercera mezcla y desde ésta va decreciendo si  $n$  es igual a 3. Del mismo modo, el máximo de absorbancia corresponde a la cuarta mezcla si  $n$  es igual a 4, etc.

*Observación.*

La modificación propuesta del método de Job para complejos del tipo  $ML_n$  es igualmente aplicable a complejos del tipo  $MpL$ .

Para ello, las cantidades que señalábamos en la tabla X, referentes al metal y al ligando, han de invertirse.

Si el complejo existente es del tipo  $MpL$  y tomamos cantidades de M y L en la forma expuesta en la tabla X, obtendremos la mayor absorbancia para  $n = 1$ , pues esta mezcla es más favorable que cualquiera de las restantes para cualquier complejo  $MpL$ . Entonces, si al aplicar la tabla X sale  $n = 1$ , y existe la posibilidad de que se trate de un complejo  $MpL$ , hemos de continuar con las mezclas 2, 3, 4, etc., con las cantidades de M y L invertidas, hasta encontrar el máximo de absorbancia que, ahora, nos indicará el valor de  $p$ .

TABLA IX

TABLA X

n	x volúmenes de M	(2.520 - x) volúmenes L		
			$\frac{x}{100}$ ml M	$\frac{2520 - x}{100}$ ml L
1	1.260	1.260	12,60	12,60
2	840	1.680	8,40	16,80
3	630	1.890	6,30	18,90
4	504	2.016	5,04	20,16
5	420	2.100	4,20	21,00
6	360	2.160	3,60	21,60
7	315	2.205	3,15	22,05
8	280	2.240	2,80	22,40
9	252	2.268	2,52	22,68

II. 3.1. *Comprobación experimental de la modificación del método de Job con complejos ya descritos en la bibliografía.*

Para comprobar las consideraciones teóricas del apartado II.3, utilizamos los complejos Fe(III)-tirón (72), Cu(II)-tirón a pH 6,5 (44), y Fe(III)-SCNK (78), (79), ya estudiados por otros autores.

Se han utilizado los siguientes reactivos, disoluciones y aparatos:

## *Reactivos y disoluciones.*

Cloruro férrico, para análisis (Merck), en disolución acuosa 0,002 M.

Sal disódica del ácido 1,2-dihidroxibenceno, (3,5) disulfónico, «tirón», del que se han preparado disoluciones acuosas 0,05 y 0,002 M.

Sulfato de cobre cristalizado, para análisis, (Merck), en disoluciones acuosas, 0,05 M.

Tiocianato potásico cristalizado, para análisis (Merck), en disolución acuosa 0,002 M.

Mezcla reguladora ácido acético-acetato sódico de pH 4,3, 6 y 6,5.

Mezcla reguladora cloruro potásico-ácido ortobórico de pH 9,4.

## *Aparatos.*

Espectrofotómetro UV-VIS n.º 139, de la casa Hitachi Perkin-Elmer y Spectronic 20.

Medidor de pH Titrator TTT1C n.º 51.758.

### II. 3.1.1. *Complejos que forma el Fe(III) con el tirón.*

Los complejos que forma el Fe(III) con el tirón fueron estudiados por L. HARVEY y L. MANNING (72), los cuales, aplicando distintos métodos espectrofotométricos para determinar su fórmula empírica, llegaron a las siguientes conclusiones:

A pH 4,3 se forma un complejo azul en la relación molar tirón : Fe(III) igual a 1 : 1, y cuyo máximo tiene lugar a 610 nm.

A pH igual a 6 un complejo violeta con un máximo de absorción a 560 nm y relación molar 2 : 1.

A pH 9,4 se forma un complejo rojo con un máximo de absorción a 480 nm y 3 : 1 de relación molar.

Nosotros para comprobar las consideraciones teóricas del apartado II-3 hemos utilizado los complejos descritos que el Fe(III) forma con el tirón.

Para efectuar la parte experimental, en matraces aforados de 100 ml hemos preparado una serie de disoluciones cada una de las cuales contiene las cantidades de  $\text{Cl}_3\text{Fe}$  0,002 M y tirón 0,002 M que indicamos en la tabla XI, se añade a cada disolución 5 ml de la correspondiente disolución reguladora para lograr el pH indicado en la tabla XI; se enrasa con agua destilada y se miden absorbancias a la longitud de onda correspondiente. Los resultados de las absorbancias que aparecen en la tabla XI, interpretados tal como hemos expuesto en el apartado II-3 de esta primera parte, conducen claramente a las relaciones molares 1, 2 y 3 para los complejos azul, violeta y rojo respectivamente, resultados que concuerdan con los obtenidos por E. HARVEY y L. MANNING (72).

TABLA XI

Determinación de las fórmulas empíricas de los complejos que el Fe(III) forma con el tirón.

n	ml Cl <sub>3</sub> Fe 0,002 M	ml tirón 0,002 M	Absorbancia		
			610 nm pH = 4,3	560 nm pH = 6	480 nm pH = 9,4
1	12,6	12,6	0,500	0,620	0,460
2	8,4	16,8	0,440	0,880	0,630
3	6,3	18,9	0,360	0,640	0,750
4	5,04	20,16		0,50	0,680
5	4,2	21,0		0,410	0,580
6	3,6	21,6			

II. 3.1.2. *Complejo que forma el Cu(II) con el tirón a pH igual a 6,5.*

En la bibliografía consultada se indica que (44), (45) a pH alrededor de 6,5 el Cu(II) forma con el tirón un complejo de color verde amarillento en la relación molar tirón : Cu(II) igual a 2 : 1 y que presenta un máximo de absorción alrededor de 375 nm.

Hemos comprobado experimentalmente el valor de esta relación molar de acuerdo con la modificación propuesta en el apartado II-3, preparando distintas disoluciones cada una de las cuales contiene las cantidades de SO<sub>4</sub>Cu 0,05 M y de tirón 0,05 M que figuran en la tabla XII. Se añaden a cada disolución 20 ml de disolución reguladora a pH 6,5; se enrasa con agua destilada a 250 ml y se miden absorbancias a 375 nm. (Fue necesario enrasar a 250 ml para obtener valores de absorbancia favorables a partir de la disolución de SO<sub>4</sub>Cu 0,05 M que teníamos valorada electrolíticamente.)

Al observar las absorbancias que figuran en dicha tabla, se deduce que a pH 6,5 la relación molar tirón : Cu(II) es igual a 2, resultado que concuerda con el descrito en la bibliografía.

TABLA XII

Determinación de la fórmula empírica del complejo que forma el Cu(II) con el tirón a pH 6,5.

n	ml SO <sub>4</sub> Cu 0,05 M	ml tirón 0,05 M	Absorbancia pH = 6,5; 375 nm
1	12,60	12,60	0,470
2	8,40	16,80	0,620
3	6,30	18,90	0,530

### II. 3.1.3. Complejos que forma el Fe(III) con el SCN<sup>-</sup>

En la bibliografía (78), (79) se describen los diversos complejos que el Fe(III) forma con el SCN<sup>-</sup>, y se indica que en disoluciones diluidas predomina el complejo que tiene la relación molar 1 : 1

Para comprobarlo experimentalmente mediante la modificación del método de Job, que propusimos en el apartado II-3, hemos procedido de la siguiente manera:

Se preparan distintas disoluciones conteniendo cada una Cl<sub>3</sub>Fe 0,002 M y SCNK 0,002 M en las cantidades que indicamos en la tabla XIII. Se enrasan a 50 ml en matraz aforado con agua destilada y se miden absorbancias a 450 nm.

De las absorbancias que aparecen en la citada tabla se deduce que el complejo predominante es el Fe(SCN)<sup>2+</sup>, tal como queríamos comprobar.

TABLA XIII  
Determinación del complejo predominante en la reacción Fe(III)-SCNK.

n	ml Cl <sub>3</sub> Fe 0,002 M	ml SCNK 0,002 M	Absorbancia 450 nm.
1	12,60	12,60	0,420
2	8,40	16,80	0,384
3	6,30	18,90	0,342

### II. 4. DETERMINACIÓN DE LA FÓRMULA EMPÍRICA DEL COMPLEJO Cu (II)-TIRÓN DE COLOR AMARILLO.

Hemos querido comprobar la estequiometría del complejo, y los resultados obtenidos indican que el Cu(II) y el tirón a pH 4,3 se encuentran en la relación molar 1 : 1 tal como se describe en la bibliografía (45) a pH análogos.

En principio nos ha parecido conveniente determinar los espectros de absorción del complejo de color amarillo, correspondientes a distintas mezclas de SO<sub>4</sub>Cu y de tirón, con el fin de ver si al cambiar la relación molar tirón : Cu(II) en las muestras utilizadas se obtienen espectros de absorción con la misma forma o diferente, lo que nos indicaría la existencia de un solo complejo o de varios respectivamente.

Para ello se preparan dos muestras con distintas relaciones molares tirón : Cu(II). Una con 5 ml de SO<sub>4</sub>Cu 0,05 M y 5 ml de tirón 0,05 M con lo que la relación molar es 1 : 1, y otra con 10 ml de SO<sub>4</sub>Cu 0,05 M y 5 ml de tirón 0,05 M que proporcionan la relación molar Tirón : Cu(II) 1 : 2. En ambas muestras se ajusta el pH a 4,3 y se lleva a volumen en matraz aforado de 25 ml. Los resultados, que aparecen en la tabla XIV, están representados en la fig. 7 en la que también aparece el espectro correspondiente a una relación molar tirón : Cu(II) igual a 10, que hemos determinado en el apartado I.1.2.2.

TABLA XIV

Espectros de absorción del complejo Cu(II)-tirón de color amarillo obtenidos de dos mezclas que contienen tirón y Cu(II) en las relaciones molares 1 : 1 y 1 : 2.

$\lambda$	Absorbancia	
	Tirón : Cu(II) = 1 : 1	Tirón : Cu(II) = 1 : 2
350	0,430	0,660
360	0,390	0,590
370	0,360	0,540
380	0,390	0,560
390	0,430	0,600
400	0,470	0,660
410	0,530	0,740
420	0,550	0,790
430	0,580	0,820
440	0,560	0,810
450	0,560	0,780
460	0,500	0,720
470	0,480	0,660
480	0,380	0,570
490	0,360	0,480
500	0,260	0,400
510	0,250	0,330
520	0,180	0,260
530	0,150	0,200
540	0,110	0,160
550	0,090	0,130
560	0,060	0,110
570	0,060	0,090
580	0,060	0,080
600	0,070	0,100
610	0,080	0,110

De la observación de los espectros se deduce que el complejo formado es el mismo en todas las muestras estudiadas.

Hemos aplicado, para la determinación de la fórmula de este complejo, los métodos de «modificación del método de Job», «razones molares», «razón de pendientes» y «línea recta».

#### II. 4.1. *Modificación del método de Job*

Se preparan distintas muestras, cada una de las cuales contiene las cantidades de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  0,05 M que indicamos en la tabla XV. Se ajustan todas a pH 4,3 y se llevan a volumen en matraz aforado de 50 ml; se miden absorbancias a 435 nm. De los resultados obtenidos se deduce la relación molar tirón : Cu(II) igual a 1 : 1

#### II. 4.2. *Método de las razones molares.*

Al estudiar la influencia de la concentración de tirón en el complejo amarillo, apartado I.1.2.1, obtuvimos la absorbancia de distintas muestras con una concentración

Fig. 7

ESPECTROS DE ABSORCIÓN DEL COMPLEJO AMARILLO Cu(II)-TIRÓN, A DISTINTOS VALORES DE LA RELACIÓN MOLAR TIRÓN: Cu(II).

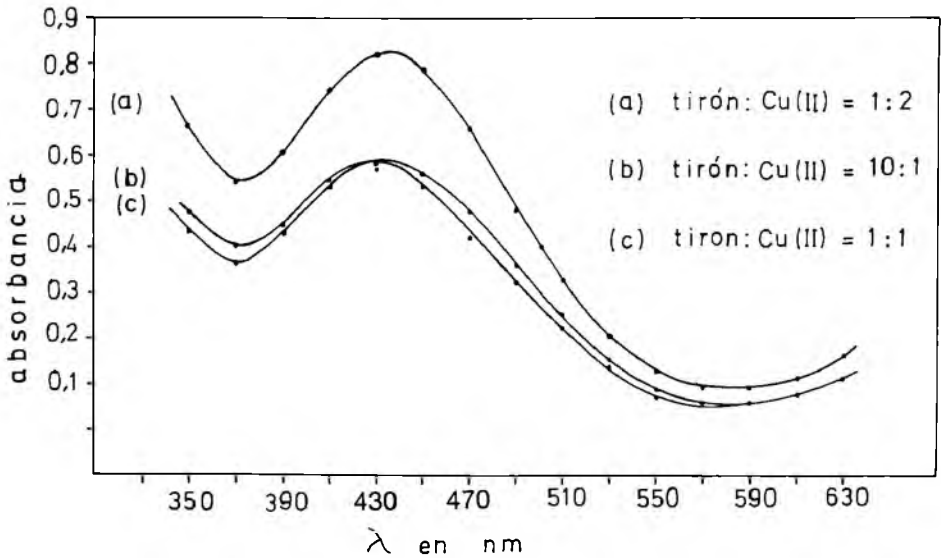


TABLA XV

Determinación de la fórmula empírica del complejo de color amarillo Cu(II)-tirón.

n	ml SO <sub>4</sub> Cu 0,05 M	ml tirón 0,05 M	Absorbancia 435 nm.
1	12,6	12,6	0,500
2	8,4	16,8	0,440
3	6,3	18,9	0,395

constante de Cu(II) igual a 0,006 M y concentraciones variables de tirón desde 0,002 M hasta 0,008 M. De la gráfica obtenida al representar las absorbancias frente a la concentración variable de tirón, deberíamos obtener la relación molar tirón : Cu(II) correspondiente al complejo, según el método de las razones molares.

No se deduce esta relación con garantía debido a que, al estar el complejo muy disociado, la gráfica es una curva en la zona correspondiente a la estequiometría del complejo.

Estos resultados están de acuerdo con la bibliografía que señala que este método no es aconsejable para complejos disociados.



#### II. 4.3. Método de la razón de pendientes.

Para aplicar este método hemos preparado distintas muestras con 2,5 ml de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  0,5 M (fue necesario utilizar  $\text{Cu(II)}$  de esta concentración para disponer de un exceso suficiente de  $\text{Cu(II)}$  respecto del tirón, condición exigida en este método) y cantidades variables de tirón 0,05 M, tal como indicamos en la tabla XVI. En todas se ajusta el pH a 4,3 y se llevan a volumen en matraz aforado de 25 ml. Se miden las absorbancias a 435 nm frente a un blanco de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  de concentración 0,05 M.

También hemos utilizado los datos que figuran en el apartado I.1.2.3. en que se obtienen las absorbancias para cantidades variables de  $\text{Cu(II)}$  manteniendo la cantidad de tirón constante y en exceso.

Al representar gráficamente, en el mismo sistema de coordenadas, los valores de las absorbancias expuestas en las tablas IV y XVI frente a las correspondientes concentraciones variables de  $\text{Cu(II)}$  y de tirón se deduce la relación de 1 : 1 aproximadamente en la estequiometría del complejo  $\text{Cu(II)}$ -tirón.

TABLA XVI

Aplicación del método «razón de pendientes» al complejo  $\text{Cu(II)}$ -tirón de color amarillo.

ml tirón 0,05 M llevados a 25 ml.	Molaridad tirón	Absorbancia 435 nm.
0,1	0,02	0,015
0,3	0,06	0,055
0,5	0,10	0,090
0,7	0,14	0,130
1,0	0,20	0,170
1,5	0,30	0,280
2,0	0,40	0,375
3,0	0,60	0,510
4,0	0,80	0,640

#### II. 4.4. Método de «la línea recta».

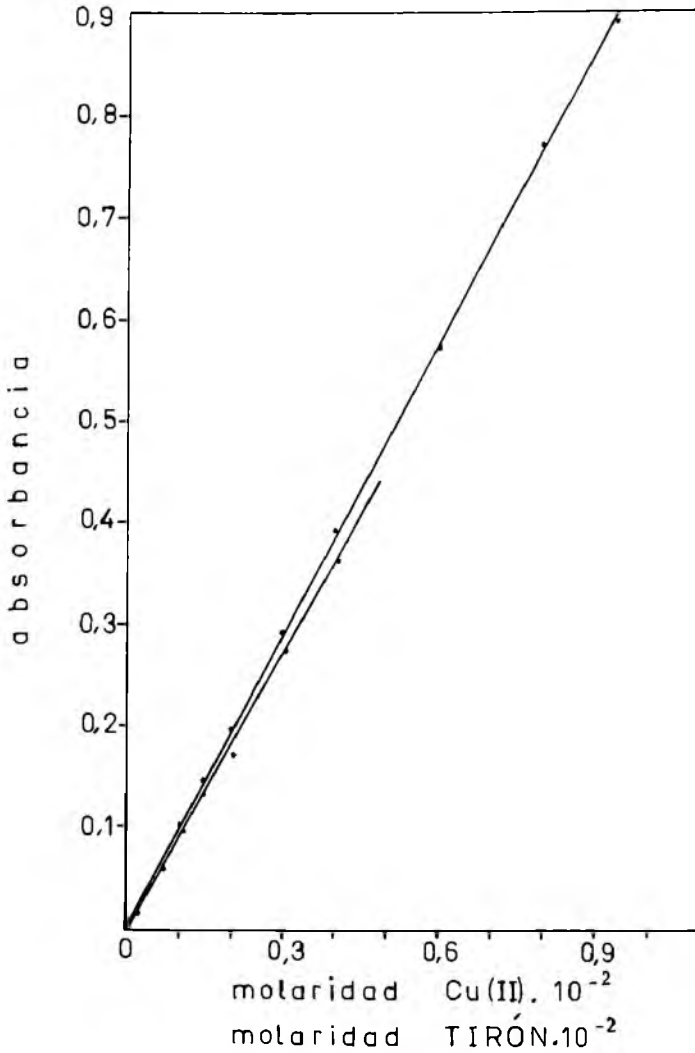
Es el método más adecuado para el tipo de complejo que estudiamos.

Dadas las condiciones teóricas de aplicación de dicho método, según las cuales hemos de tomar en diferentes muestras, cantidades variables de ligando en exceso respecto a una cantidad constante de  $\text{Cu(II)}$ , hemos utilizado los datos expuestos en la tabla II, apartado I.1.2.1.

Para que la escala utilizada en la representación de  $1/\sqrt{v}^n$  frente a  $1/A$  sea la más favorable a efectos de diferenciar claramente la recta de las curvas, hemos multiplicado por 2,5 los volúmenes señalados en la tabla II.

Fig. 8

METODO DE LA "RAZÓN DE PEN-  
DIENTES" APLICADO AL COMPLE-  
JO AMARILLO Cu(II)-TIRÓN



Los cálculos correspondientes aparecen en la tabla XVII y están representados en la fig. 9, en la que se observa que  $n = 1$  es el valor correspondiente al complejo estudiado.

Fig. 9

METODO DE "LA LINEA RECTA" APLICADO AL COMPLEJO AMARILLO Cu (II)-TIRÓN

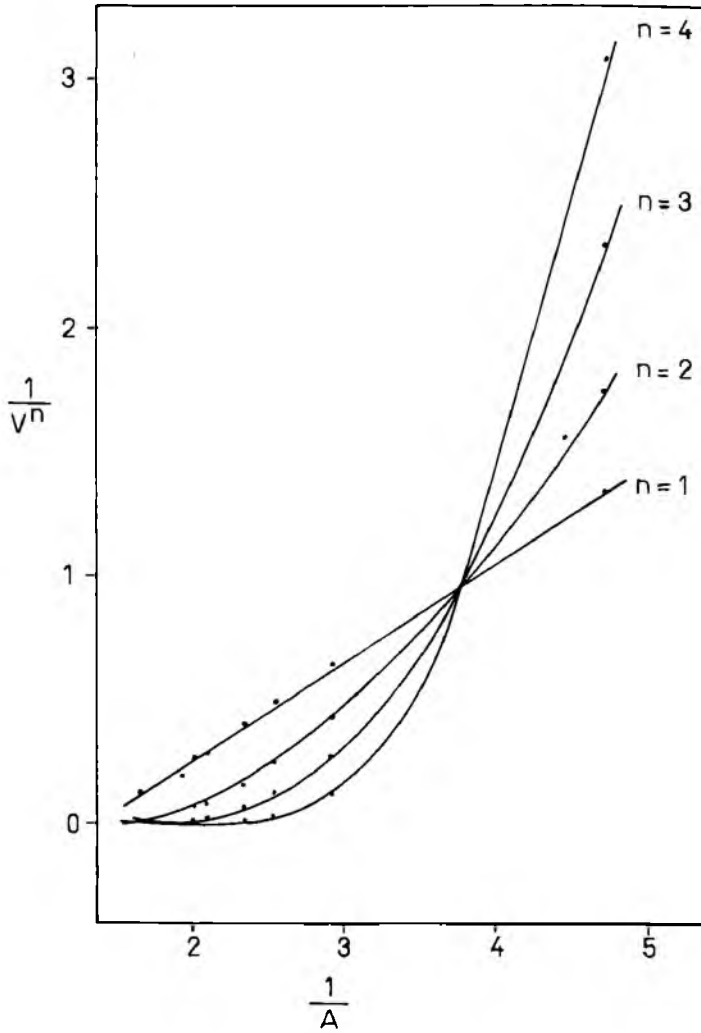


TABLA XVII

Método de «la línea recta» aplicado al complejo Cu(II)-tirón de color amarillo.

A	1/A	ml tirón 0,5 M llevados a 25 ml.	1/v <sup>n</sup>				
			v	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4
0,210	4,76	0,3	0,75	1,33	1,76	2,34	3,09
0,260	3,84	0,4	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,340	2,94	0,6	1,50	0,66	0,43	0,28	0,12
0,390	2,56	0,8	2,00	0,50	0,25	0,12	0,03
0,420	2,38	1,0	2,50	0,40	0,16	0,06	0,00
0,460	2,18	1,4	3,50	0,28	0,07	0,01	0,00
0,480	2,08	1,6	4,00	0,25	0,06	0,01	0,00
0,520	1,92	2,0	5,00	0,20	0,04	0,00	0,00
0,570	1,75	3,0	7,50	0,13	0,01	0,00	0,00

II. 5. DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE DISOCIACIÓN DEL COMPLEJO Cu(II)-TIRÓN DE COLOR AMARILLO, OBTENIDO A pH 4,3.

Hemos determinado la constante de disociación del complejo en nuestras condiciones experimentales, mediante los dos procedimientos siguientes:

1.º *Procedimiento.*

Utilizamos el método de HAGENMULLER, tal como se describe en el trabajo titulado «Química Física de los complejos» de E. Casassas (57), y que es sólo aplicable a los casos en que forma únicamente el complejo 1 : 1,  $M + L = ML$ .

La constante de disociación será:

$$K = \frac{[M] [L]}{[ML]} = \frac{[M]^2}{[ML]}$$

En una muestra se toma un volumen  $v_0$  de M e igual de L, ambos de la misma concentración molar  $c_0$ , y llevados a un volumen V, con lo que la molaridad resultante de M y de L será  $c_1 = \frac{v_0 \cdot c_0}{V}$ .

En el equilibrio,  $[M] = [L] = c_1 - [ML]$ , con lo que:

$$K = \frac{(c_1 - [ML])^2}{[ML]}$$

En una segunda muestra se toma un volumen  $v'_0$  de M e igual de L, de la misma concentración molar,  $c'_0$ , y se lleva a un volumen V con lo que la molaridad resultante de M y de L será  $c'_1 = \frac{v'_0 \cdot c'_0}{V}$ , siendo en el equilibrio:

$$[M] = [L] = c_1' - [ML]' \quad K = \frac{(c_1' - [ML]')^2}{[ML]'}$$

Combinando la relación

$$K = \frac{(c_1 - [ML])^2}{[ML]} = \frac{(c_1' - [ML]')^2}{[ML]'} \quad \text{con la} \quad \frac{A}{A'} = \frac{[ML]}{[ML]'}$$

que indica el cumplimiento de la ley de BEER, en la que A y A' representan las absorbancias proporcionadas por las dos muestras anteriores, se puede obtener el valor de K.

Nosotros hemos preparado dos muestras con distintas cantidades de Cu(II) y tirón. Una contiene 5 ml de SO<sub>4</sub>Cu 0,05 M y 5 ml de tirón 0,05 M, y otra 3 ml de SO<sub>4</sub>Cu 0,05 M y 3 ml de tirón 0,05 M. Se ajusta en ambas el pH a 4,3 y se lleva a volumen en matraz aforado de 25 ml. La concentración de las dos muestras en tirón y Cu(II) es 0,01 en la primera y 0,006 en la segunda, y las absorbancias respectivas 0,422 y 0,210.

Resolviendo el sistema:

$$K = \frac{(0,01 - [ML])^2}{[ML]} = \frac{(0,006 - [ML]')^2}{[ML]'}$$

$$\frac{[ML]}{[ML]'} = \frac{0,422}{0,210}$$

obtenemos el valor  $K = 4,4 \cdot 10^{-3}$ .

## 2.º Procedimiento.

Sea el complejo  $M + nL \rightleftharpoons ML_n$ . Si llamamos c a la concentración inicial de ML<sub>n</sub> en moles/l y α el grado de disociación, en el equilibrio habrá c(1 - α) moles/litro de ML<sub>n</sub>, cα de M y ncα de L. Así pues, la constante de inestabilidad será:

$$K = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[ML_n]} = \frac{\alpha \cdot (nc\alpha)^n}{1 - \alpha}$$

Para el caso del complejo del cobre con tirón a pH 4,4 es n = 1, luego

$$K = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Determinemos previamente el valor de α para una concentración de SO<sub>4</sub>Cu = 6.10<sup>-3</sup> M.

$$\text{Calculamos } \alpha \text{ de la relación } \alpha = \frac{E_m - E_s}{E_m}$$

donde E<sub>m</sub> es la absorbancia máxima para una cantidad dada de cobre en presencia de un gran exceso de reactivo, y E<sub>s</sub> es la absorbancia que proporciona igual cantidad de cobre con la cantidad de tirón correspondiente a la estequiometría del complejo. De la tabla II y fig. 2 se deduce E<sub>m</sub> = 0,572, medida obtenida de la disolución que contenía 3 ml de SO<sub>4</sub>Cu 0,05 M llevados a 25 ml. También se deduce que E<sub>s</sub> = 0,210 medida

obtenida de la disolución que contenía 3 ml de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  0,05 M y 3 ml de tirón 0,05 M llevados a 25 ml. Se obtiene  $\alpha = 0,630$ .

Conocido el grado de disociación  $\alpha = 0,630$  para una disolución  $6 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{SO}_4\text{Cu}$ , la constante de inestabilidad del complejo será:

$$K = \frac{6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,630^2}{0,370} = 6,43 \cdot 10^{-3}$$

## SEGUNDA PARTE

### CAPITULO I

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL Cu(II)-TIRON-Ca(II), Cu(II)-TIRON-Ba(II), Cu(II)-TIRON-Sr(II), Y Cu(II)-TIRON-Pb(II).

#### INTRODUCCION

En la primera parte de esta memoria y en el apartado I.1.2.5 dedicado al estudio de la influencia que en el complejo Cu(II)-tirón, de color amarillo obtenido a pH 4,3, producían diversos iones extraños, se encontró que en presencia de Ca(II) o Sr(II) o Ba(II) o Pb(II) aparecía un color verde que se intensificaba al aumentar la concentración del ion extraño y que interfería en la determinación espectrofotométrica del cobre con tirón, al utilizar el complejo amarillo, para concentraciones superiores a 8, 10, 8 y 10 p. p. m. respectivamente. La coloración verde aparece tanto si se usan las sales como nitratos que como cloruros.

En la literatura consultada no existe antecedente bibliográfico alguno que haga referencia a esta coloración verde que se observa al añadir Ca(II) o Ba(II) o Sr(II) o Pb(II) al cobre con tirón, y al valor de pH citado, por lo que hemos realizado un amplio estudio espectrofotométrico de este fenómeno para tratar de averiguar si se trata de un nuevo complejo y ver, además, si es posible determinar concentraciones pequeñas de Cu(II) con tirón en presencia de los elementos citados, ya que la sensibilidad de la reacción, a este valor de pH, se hace mayor en presencia de aquellos cationes.

#### I. 1. PARTE EXPERIMENTAL.

Tras las consideraciones expuestas en la introducción anterior, hemos procedido a realizar el estudio espectrofotométrico de esta coloración verde utilizando los siguientes reactivos y aparatos:

### *Reactivos:*

Sal disódica del ácido 1,2-dihidroxibenceno disulfónico-3,5), «tirón», (Merck).

Nitrato de cobre cristalizado, para análisis (Merck) en disolución acuosa valorada electrolíticamente. A partir de ésta se han preparado disoluciones 0,020 M.

Cloruro de calcio, para análisis, (Merck).

Cloruro de bario, para análisis, (Merck).

Cloruro de estroncio, para análisis, (Merck).

Nitrato de plomo, para análisis, (Merck).

De los reactivos anteriores, excepto del  $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ , se han preparado disoluciones acuosas 0,5 M.

Acido clorhídrico (Merck).

Hidróxido sódico (Merck).

Acetato sódico (Merck).

### *Aparatos.*

Espectrofotómetro UV-VIS n.º 139, de la casa Hitachi Perkin-Elmer y Spectronic 20.

Medidor de pH Titrator TTT 1C n.º 51.758.

En principio hemos elegido el valor de pH 4,3 al que en experiencias anteriores nunca hemos obtenido color verde entre el Cu(II) y el tirón. Por tanto el observado ahora en presencia de Ca(II) o Ba(II) o Sr(II) o Pb(II) parece ser debido a un fenómeno diferente al que motiva la aparición del verde amarillento que en la bibliografía (44), (45) se describe para valores de pH más elevados.

El pH ha sido ajustado en cada medida con disolución de hidróxido sódico (la mezcla de Cu(II)-tirón-alcalinotérreo proporciona un valor de pH menor que 4,3), pues la utilización de una disolución reguladora no en todas las ocasiones conducía al pH deseado. En el caso del Pb(II) se utilizó disolución acuosa de acetato sódico para evitar la precipitación.

Un estudio previo del espectro de absorción nos ha demostrado que el máximo para el Cu(II)-tirón-Ca(II) se obtiene a 380 nm y a este valor de longitud de onda hemos realizado el estudio espectrofotométrico. También hemos comprobado que la coloración verde es independiente del anión de la sal de cobre por lo que hemos elegido nitrato de cobre y no sulfato de cobre, como habíamos utilizado en la primera parte de esta memoria, para así evitar la precipitación, como sulfatos, de los alcalinotérreos y del Pb(II).

Para llevar a cabo la parte experimental de este capítulo lo dividiremos en los apartados siguientes:

I.1.1.—Estudio absorciométrico de la reacción Cu(II)-tirón-Ca(II).

I.1.2.—Estudio absorciométrico de las reacciones Cu(II)-tirón-Ba(II), Cu(II)-tirón-Sr(II), y Cu(II)-tirón-Pb(II), y comparativo con la de Cu(II)-tirón-Ca(II).



En cada uno de ellos hemos comprobado la influencia de la concentración de alcalinotérreos o del Pb(II), la concentración de tirón y el pH del medio. También hemos hallado el espectro de absorción y los límites de cumplimiento de la ley de BEER.

I. 1.1. *Estudio absorciométrico de la reacción Cu(II)-tirón-Ca(II).*

I.1.1.1. *Influencia de la concentración de Ca(II).*

Para estudiar el efecto de la concentración de Ca(II) en la formación de la coloración verde entre este catión, el Cu(II) y el tirón se procedió de la siguiente manera:

A distintas muestras conteniendo 2 ml de  $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$  0,020 M, se añaden cantidades variables de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  0,5 M y 2 ml de tirón 0,5 M (exceso suficiente). Se ajusta el pH a 4,3 y se lleva a volumen en matraz aforado de 25 ml con lo que la molaridad del Cu(II) es 0,0016 y la del tirón 0,04. Se mide la absorbancia a 380 nm.

Los resultados obtenidos se hallan consignados en la tabla I y fig. 1.

TABLA I  
Influencia de la concentración de Ca(II).

ml $\text{Cl}_2\text{Ca}$ 0,5 M llevados a 25 ml.	Molaridad $\text{Cl}_2\text{Ca}$	Absorbancia 380 nm.
0,2	$0,4 \cdot 10^{-2}$	0,210
0,5	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,280
1,0	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,340
2,0	$4,0 \cdot 10^{-2}$	0,400
3,0	$6,0 \cdot 10^{-2}$	0,425
4,0	$8,0 \cdot 10^{-2}$	0,440
5,0	$10,0 \cdot 10^{-2}$	0,440
7,0	$14,0 \cdot 10^{-2}$	0,440

*Consecuencia.*

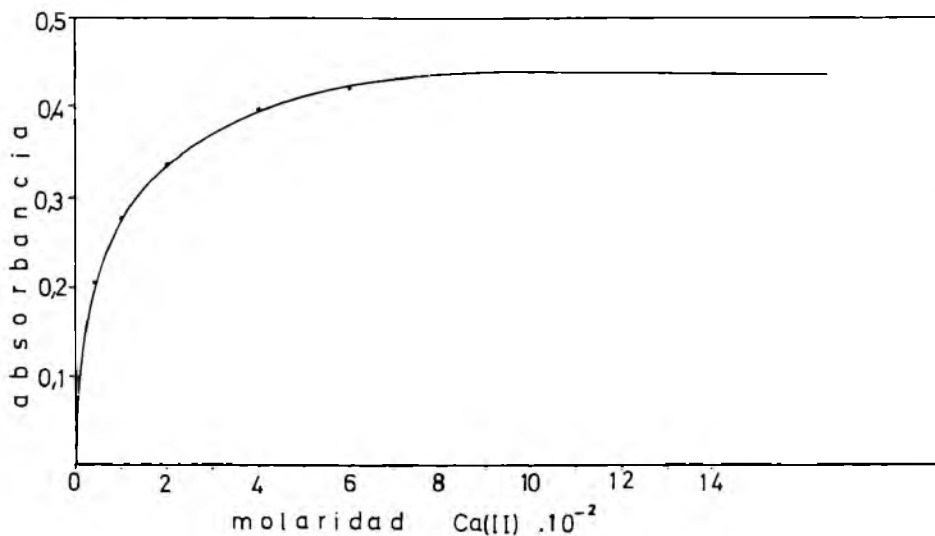
De la tabla I y fig. 1 se deduce que para una concentración de Cu(II) 0,0016 M, en presencia de un exceso suficiente de tirón, la absorbancia aumenta hasta que la concentración de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  es 0,08 M desde cuyo valor permanece constante. Es decir, en suficiente exceso de tirón la absorbancia permanece constante para una relación molar  $\text{Cl}_2\text{Ca} : (\text{NO}_3)_2\text{Cu}$  igual o mayor a 50.

I. 1.1.2. *Influencia de la concentración de tirón.*

Se han tenido en cuenta los resultados del apartado I.1.1.1 para estudiar la influencia de la concentración de tirón en el valor de la absorbancia.

Fig. 1

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE Ca(II)  
EN LA REACCIÓN Cu(II)-TIRÓN-Ca(II).



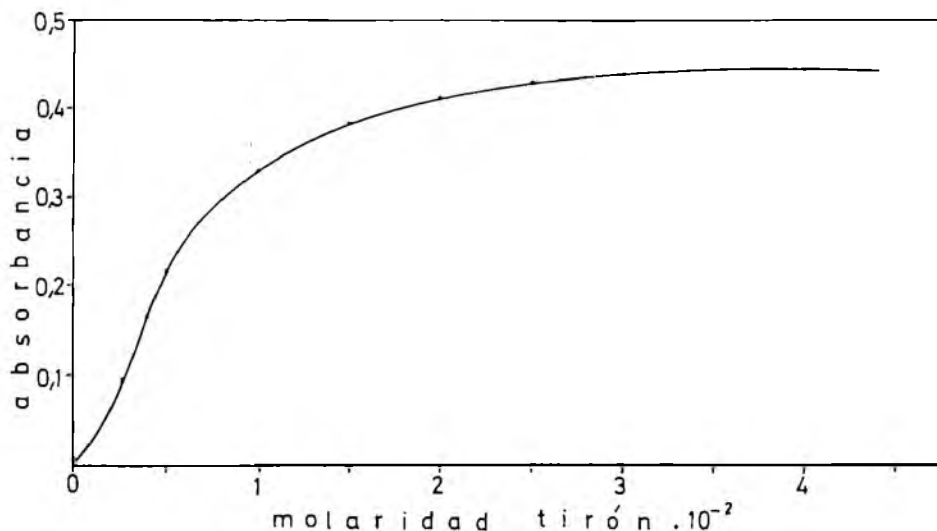
Se preparan distintas muestras con 2 ml de nitrato de cobre 0,020 M y 4 ml de cloruro de calcio 0,5 M a las que se añaden cantidades variables de tirón 0,5 M. Se ajusta el pH a 4,3 y se lleva a volumen en matraz aforado de 25 ml. Se mide la absorbancia a 380 nm. Los resultados aparecen en la tabla II y fig. 2.

TABLA II  
Influencia de la concentración de tirón.

ml tirón 0,5 M llevados a 25 ml.	Molaridad tirón	Absorbancia 380 nm.
0,20	$0,40 \cdot 10^{-2}$	0,150
0,25	$0,50 \cdot 10^{-2}$	0,200
0,30	$0,60 \cdot 10^{-2}$	0,250
0,50	$1,00 \cdot 10^{-2}$	0,330
0,75	$1,50 \cdot 10^{-2}$	0,400
1,25	$2,50 \cdot 10^{-2}$	0,430
1,40	$2,80 \cdot 10^{-2}$	0,435
1,50	$3,00 \cdot 10^{-2}$	0,440
2,00	$4,00 \cdot 10^{-2}$	0,440

Fig. 2

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE TIRÓN  
EN LA REACCIÓN Cu(II)-TIRÓN-Ca(II).



*Consecuencia.*

De la tabla II y fig. 2 se deduce que los valores de la absorbancia van aumentando hasta una relación molar tirón :  $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$  igual o mayor a 18,7, para un exceso suficiente de Ca(II), el cual ha sido determinado en el apartado anterior.

De la relación tirón :  $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$  igual a 18,7 y  $\text{Cl}_2\text{Ca} : (\text{NO}_3)_2\text{Cu}$  igual a 50, que dan la máxima absorbancia para la reacción Cu(II)-tirón-Ca(II), se deduce que el posible complejo está muy disociado.

I. 1.1.3. *Influencia del pH del medio.*

Se ha hecho un estudio sobre la posible influencia del pH en el valor de la absorbancia de la coloración verde obtenida, objeto de nuestro estudio. Para ello se ha medido la absorbancia de soluciones preparadas con las concentraciones de Cu(II) de tirón y de Ca(II), deducidas de los estudios precedentes, y a diferentes valores de pH.

Las distintas muestras contienen 2 ml de  $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$  0,020 M, 4 ml de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  0,5 M y 1,5 ml de tirón 0,5 M. Se ajusta el pH con disoluciones de ácido clorhídrico e hidróxido sódico a los valores que indicamos en la tabla III, se lleva a volumen en matraces aforados de 25 ml y se mide la absorbancia a 380 nm. En fig. 3 viene representada esta influencia del pH.

TABLA III

Influencia del pH en el valor de la absorbancia de la reacción Cu(II)-tirón-Ca(II).

pH	Absorbancia
2,0	0,030
3,2	0,160
3,7	0,430
3,8	0,442
4,0	0,440
4,2	0,443
4,3	0,440
4,4	0,440
4,5	0,440
4,7	0,430
5,5	0,420

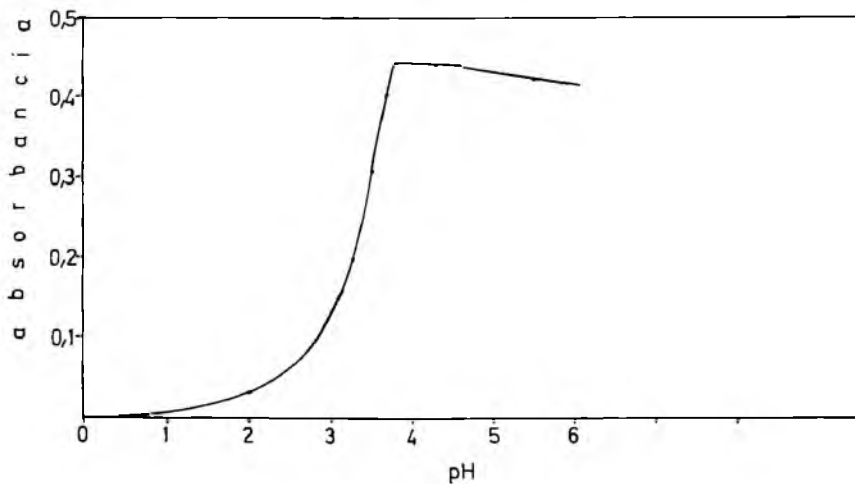
*Consecuencia.*

El pH comprendido entre 3,8 y 4,5 es el más adecuado para la formación de la coloración verde debida a la reacción entre el Cu(II), tirón y Ca(II).

En experiencias sucesivas trabajaremos a pH 4,2.

Fig. 3

INFLUENCIA DEL pH EN EL VALOR DE LA ABSORBANCIA DE LA REACCIÓN Cu(II)-TIRÓN-Ca(II).



#### I. 1.1.4. *Espectro de absorción.*

En la fig. 4 se consigna el espectro de absorción del complejo verde Cu(II)-tirón-Ca(II), en la zona de longitud de onda comprendida entre 350 y 625 nm y a un pH 4,2.

Se ha seguido el procedimiento que seguimos a continuación y que garantiza, según experiencias precedentes, una máxima exaltación del color.

Se prepara una muestra mezclando 2 ml de  $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$  0,020 M, 4 ml de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  0,5 M y 1,5 ml de tirón 0,5 M; se ajusta el pH a 4,3 y se lleva a volumen en matraz aforado de 25 ml. Los datos obtenidos se hallan consignados en la tabla IV.

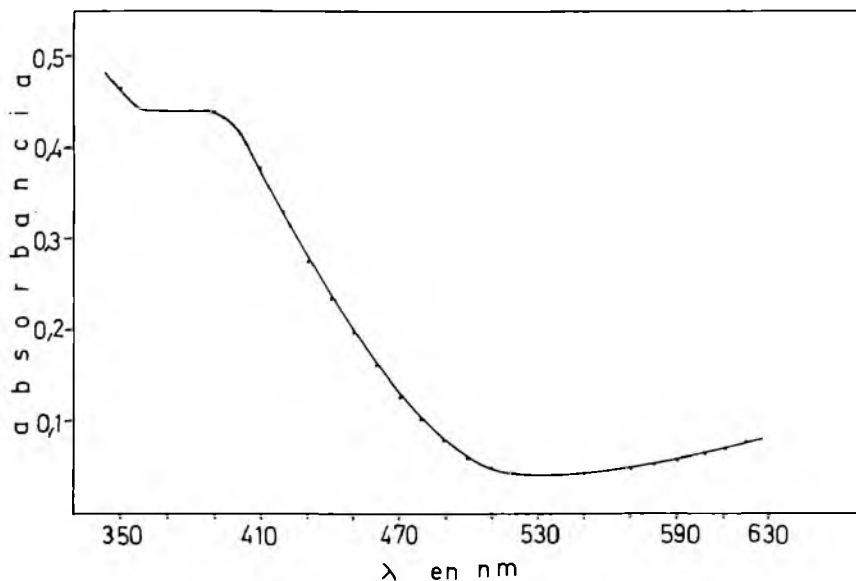
#### *Consecuencia.*

De acuerdo con los datos obtenidos en la tabla IV hemos elegido la longitud de onda 380 nm, pues como entre 360 y 390 nm no se modifica el valor de la absorbancia, un ligero desplazamiento en la longitud de onda elegida para realizar las experiencias no causará error en el valor de la misma.

TABLA IV  
Espectro de absorción de la reacción Cu(II)-tirón-Ca(II).

$\lambda$ en nm	Absorbancia
350	0,460
360	0,440
370	0,440
380	0,440
390	0,440
400	0,420
410	0,380
420	0,330
430	0,270
440	0,230
450	0,195
460	0,160
470	0,120
480	0,105
490	0,080
500	0,060
510	0,050
520	0,045
530	0,045
540	0,045
550	0,045
560	0,050
570	0,055
580	0,055
590	0,065
600	0,70
625	0,095

Fig. 4  
 ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE LA  
 REACCIÓN Cu(II)-TIRÓN-Ca(II).



I. 1.1.5. *Cumplimiento de la ley de Beer.*

Se han determinado los límites de cumplimiento de la ley de BEER siguiendo el procedimiento siguiente:

A diferentes muestras conteniendo cantidades variables de  $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$  0,020 M se añaden 8 ml de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  0,5 M y 3 ml de tirón 0,5 M, cantidad suficiente para que cubra

TABLA V  
 Cumplimiento de la ley de Beer.

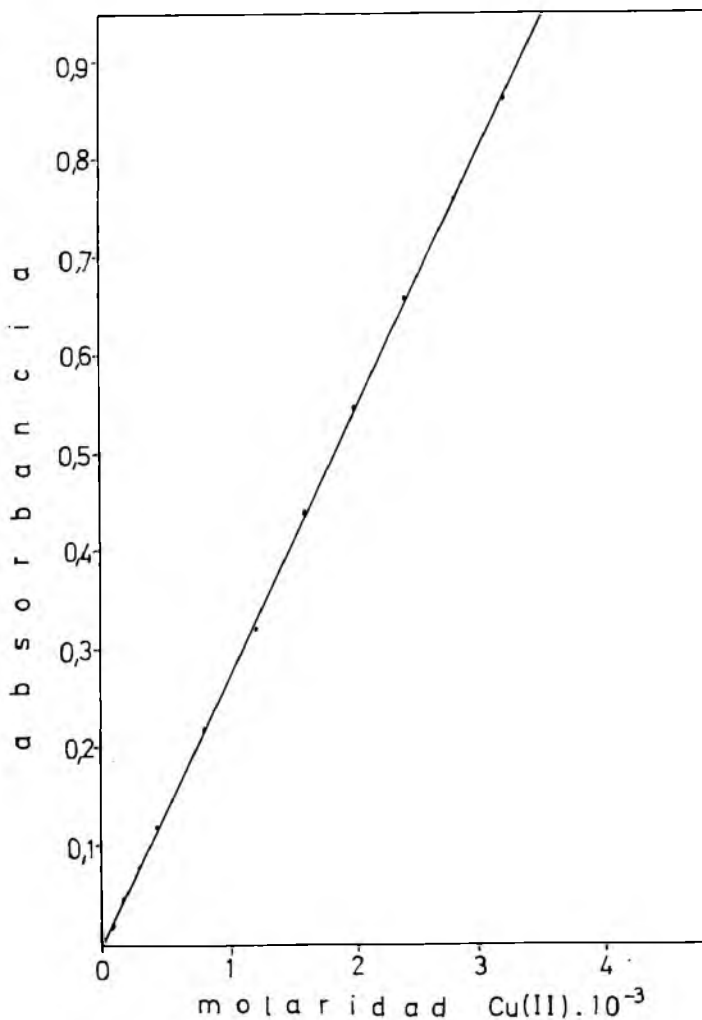
ml $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ 0,020 M en 25 ml.	Molaridad Cu(II)	Absorbancia 380 nm.
0,1	$0,08 \cdot 10^{-3}$	0,020
0,3	$0,24 \cdot 10^{-3}$	0,055
0,5	$0,40 \cdot 10^{-3}$	0,120
1,0	$0,80 \cdot 10^{-3}$	0,220
1,5	$1,20 \cdot 10^{-3}$	0,320
2,0	$1,60 \cdot 10^{-3}$	0,440
2,5	$2,00 \cdot 10^{-3}$	0,550
3,0	$2,40 \cdot 10^{-3}$	0,660
3,5	$2,80 \cdot 10^{-3}$	0,760
4,0	$3,20 \cdot 10^{-3}$	0,860

el intervalo de concentración de Cu(II) estudiado. Se ajusta el pH a 4,2 y se lleva a volumen en matraz aforado de 25 ml. Se mide la absorbancia a 380 nm.

Los resultados obtenidos aparecen en la tabla V y fig. 5, y de ellos se deduce que la ley de BEER se cumple en un intervalo de concentración de cobre de 5 p. p. m. hasta  $3,2 \cdot 10^{-3}$  M (concentración máxima que hemos utilizado).

Fig. 5

CUMPLIMIENTO LEY DE BEER  
PARA LA REACCIÓN Cu(II)-TIRÓN-Ca(II)



I. 1.1.6. *Cálculo de la absortividad molar.*

Si se aplica a los valores de las absorbancias correspondientes a distintas concentraciones molares de Cu(II), que figuran en la tabla V, el método de «los mínimos cuadrado» se obtiene, a 380 mm, el valor de la absortividad molar,  $\epsilon$ , calculada teniendo en cuenta que la absorbancia es  $A = \epsilon \cdot c \cdot l$  ( $c$ =concentración en moles/litro y  $l$  = camino óptico en cm).

Se obtiene para  $\epsilon$  el valor 271,42 a 380 nm, según los cálculos que presentamos en la tabla VI, en la que figura:

$x$  = molaridad Cu(II).

$y$  = absorbancia, de cuyos valores se deduce:

$$\Sigma x = 14,72 \cdot 10^{-3}$$

$$(\Sigma x)^2 = 216,6784 \cdot 10^{-6}$$

$$\Sigma y = 4,005.$$

$$\Sigma x^2 = 327,040 \cdot 10^{-10}$$

$$\Sigma x \cdot y = 88,908 \cdot 10^{-7}$$

$$\epsilon = \frac{n \cdot \Sigma x \cdot y - (\Sigma x) \cdot (\Sigma y)}{n \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} = 271,42 \text{ (mol.cm)}^{-1} \cdot \text{litro.}$$

TABLA VI  
Cálculo de la absortividad molar del complejo Cu(II)-tirón-Ca(II).

x	y	x <sup>2</sup>	x.y
0,08.10 <sup>-3</sup>	0,020	64.10 <sup>-10</sup>	16.10 <sup>-7</sup>
0,24.10 <sup>-3</sup>	0,055	576.10 <sup>-10</sup>	132.10 <sup>-7</sup>
0,40.10 <sup>-3</sup>	0,120	1.600.10 <sup>-10</sup>	480.10 <sup>-7</sup>
0,80.10 <sup>-3</sup>	0,220	6.400.10 <sup>-10</sup>	1.760.10 <sup>-7</sup>
1,20.10 <sup>-3</sup>	0,320	14.400.10 <sup>-10</sup>	3.840.10 <sup>-7</sup>
1,60.10 <sup>-3</sup>	0,440	25.600.10 <sup>-10</sup>	7.040.10 <sup>-7</sup>
2,00.10 <sup>-3</sup>	0,550	40.000.10 <sup>-10</sup>	11.000.10 <sup>-7</sup>
2,40.10 <sup>-3</sup>	0,660	57.600.10 <sup>-10</sup>	15.840.10 <sup>-7</sup>
2,80.10 <sup>-3</sup>	0,760	78.400.10 <sup>-10</sup>	21.280.10 <sup>-7</sup>
3,20.10 <sup>-3</sup>	0,860	102.400.10 <sup>-10</sup>	27.520.10 <sup>-7</sup>

I. 1.1.7. *Resultados.*

De los datos consignados en las tablas I, II, III, IV, V y VI se deducen los siguientes resultados:

1.—La cantidad de Cl<sub>2</sub>Ca necesaria para que la exaltación del color en el complejo Cu(II)-tirón-Ca(II) sea máxima es aquella que proporciona una relación Cl<sub>2</sub>Ca : (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cu igual o mayor a 50.

2.—La cantidad de tirón necesaria para que la exaltación del color sea máxima es la que da una relación molar tirón : (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cu igual o mayor a 18,7.



3.—De estas dos relaciones que dan la máxima absorbancia para la reacción Cu(II)-tirón-Ca(II), se deduce que el posible complejo formado está muy disociado.

4.—El valor de pH óptimo para la obtención del complejo estudiado está comprendido entre 3,8 y 4,5.

5.—La longitud de onda más adecuada para la determinación espectrofotométrica del Cu(II) con tirón y Ca(II) es de 360 a 390 nm. Nosotros hemos elegido la de 380 nm en las experiencias realizadas.

6.—A esta longitud de onda, el complejo cumple la ley de BEER desde 5 p. p. m. hasta una concentración de cobre de  $3,2 \cdot 10^{-3}$  M (máximo comprobado).

7.—Se obtuvo para la absorptividad el valor 271,42.

#### I. 1.2. *Estudio de las reacciones Cu(II)-tirón-Ba(II), Cu(II)-tirón-Sr(II), Cu(II)-tirón-Pb(II), y su relación con la reacción Cu(II)-tirón-Ca(II).*

Realizando un estudio análogo al del apartado I.1.1. hemos comprobado la influencia que la concentración de Ba(II) o Sr(II) o Pb(II), según el caso, ejercen sobre la coloración verde observada, así como la influencia del tirón y la del pH del medio. También hemos realizado el espectro de absorción y los límites de cumplimiento de la ley de BEER.

Hemos encontrado que el Ba(II) y el Sr(II) presentan un comportamiento análogo al del Cu(II)-tirón-Ca(II). Los resultados obtenidos aparecen en las tablas VII, VIII, IX, X y XI para el Cu(II)-tirón-Ba(II), y en las XII, XIII, XIV, XV y XVI las correspondientes al Cu(II)-tirón-Sr(II).

Al estudiar la reacción Cu(II)-tirón-Pb(II), que también da coloración verde, hemos encontrado irregularidades en su comportamiento.

Se obtienen resultados análogos al caso de los alcalinotérreos en cuanto a la influencia de la concentración de Pb(II) y de tirón. Pero el espectro de absorción, como puede observarse en la tabla XVII y fig. 6, al no presentar un máximo ni una zona de absorbancia constante, conduce a errores importantes para una pequeña modificación de la longitud de onda elegida. Nosotros hemos trabajado a 380 nm por ser la adecuada en el caso del Ca(II), Ba(II) y Sr(II).

Al estudiar el efecto del pH tampoco se obtuvo una zona en la que se mantuviera constante la absorbancia, lo que también conduce fácilmente a errores si, en todas las medidas, el pH no está perfectamente ajustado. (Hemos utilizado acetato sódico para obtener la acidez deseada, pues con hidróxido sódico ya a un pH 3,5 se obtiene turbidez.)

No se cumple la ley de BEER por lo que se descarta la posibilidad de determinar el cobre con tirón y Pb(II).

En las figuras 7, 8, 9, 10 y 11 presentamos un estudio comparativo de los complejos verdes Cu(II)-tirón-alcalinotérreo en las que se muestra respectivamente el efecto de la concentración de alcalinotérreo, de tirón, influencia del pH, espectro de absorción y cumplimiento de la ley de BEER.

De estos resultados puede deducirse un comportamiento análogo al observado en el apartado I.1.1 para el Cu(II)-tirón-Ca(II), en cuanto se refiere a espectros de absorción, intervalo de pH, o concentración de alcalinotérreo o de tirón más adecuados para obtener la máxima exaltación del color verde. Sin embargo, aunque no muy grandes, se obtienen algunas diferencias según el alcalinotérreo utilizado. La absorbancia es mayor cuando se usa Sr(II), le sigue en orden decreciente el Ca(II) y por último el valor menor se obtiene cuando se añade Ba(II). No obstante, las diferencias son tan pequeñas que la sensibilidad de la reacción es prácticamente igual cualquiera que sea el alcalinotérreo utilizado para la formación del complejo verde.

TABLA VII  
Influencia de la concentración de Ba(II) en la reacción Cu(II)-tirón-Ba(II).

ml Cl <sub>2</sub> Ba 0,5 M llevados a 25 ml.	Molaridad Cl <sub>2</sub> Ba	Absorbancia 380 nm.
0,2	0,4 · 10 <sup>-2</sup>	0,150
0,5	1,0 · 10 <sup>-2</sup>	0,250
1,0	2,0 · 10 <sup>-2</sup>	0,320
2,0	4,0 · 10 <sup>-2</sup>	0,380
3,0	6,0 · 10 <sup>-2</sup>	0,400
4,0	8,0 · 10 <sup>-2</sup>	0,405
5,0	10,0 · 10 <sup>-2</sup>	0,405
7,0	14,0 · 10 <sup>-2</sup>	0,405

TABLA VIII  
Influencia de la concentración de tirón en la reacción Cu(II)-tirón-Ba(II).

ml tirón 0,5 M llevados a 25 ml.	Molaridad tirón	Absorbancia 380 nm.
0,20	0,4 · 10 <sup>-2</sup>	0,160
0,25	0,5 · 10 <sup>-2</sup>	0,240
0,50	1,0 · 10 <sup>-2</sup>	0,340
0,75	1,5 · 10 <sup>-2</sup>	0,370
1,00	2,0 · 10 <sup>-2</sup>	0,390
1,25	2,5 · 10 <sup>-2</sup>	0,400
1,50	3,0 · 10 <sup>-2</sup>	0,405
1,75	3,5 · 10 <sup>-2</sup>	0,405
2,00	4,0 · 10 <sup>-2</sup>	0,405

TABLA IX

Influencia del pH en el valor de la absorbancia de la reacción Cu(II)-tirón-Ba(II).

pH	Absorbancia
2,0	0,020
3,2	0,150
3,5	0,310
3,8	0,402
4,0	0,400
4,2	0,405
4,4	0,400
4,5	0,400
4,7	0,390
5,5	0,390

TABLA X

Espectro de absorción de la reacción Cu(II)-tirón-Ba(II).

$\lambda$ en nm.	Absorbancia
350	0,440
360	0,405
370	0,405
380	0,403
390	0,405
400	0,380
410	0,340
420	0,300
430	0,250
440	0,200
450	0,160
460	0,120
470	0,090
480	0,060
490	0,040
500	0,030
510	0,025
520	0,020
530	0,030
540	0,020
550	0,020
560	0,025
570	0,030
580	0,035
590	0,038
600	0,040
610	0,045
620	0,050

**TABLA XI**  
Cumplimiento de la ley de BEER para la reacción Cu(II)-tirón-Ba(II).

ml (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu 0,020 M llevados a 25 ml.	Molaridad Cu(II)	Absorbancia 380 nm.
0,1	0,08.10 <sup>-3</sup>	0,020
0,3	0,24.10 <sup>-3</sup>	0,060
0,5	0,40.10 <sup>-3</sup>	0,105
1,0	0,80.10 <sup>-3</sup>	0,210
1,5	1,20.10 <sup>-3</sup>	0,300
2,0	1,60.10 <sup>-3</sup>	0,405
2,5	2,00.10 <sup>-3</sup>	0,510
3,0	2,40.10 <sup>-3</sup>	0,620
3,5	2,80.10 <sup>-3</sup>	0,720
4,0	3,20.10 <sup>-3</sup>	0,810

**TABLA XII**  
Influencia de la concentración de Sr(II) en la reacción Cu(II)-tirón-Sr(II).

ml Cl <sub>2</sub> Sr 0,5 M llevados a 25 ml.	Molaridad Cl <sub>2</sub> Sr	Absorbancia 380 nm.
0,2	0,4.10 <sup>-2</sup>	0,220
0,5	1,0.10 <sup>-2</sup>	0,290
1,0	2,0.10 <sup>-2</sup>	0,360
2,0	4,0.10 <sup>-2</sup>	0,420
3,0	6,0.10 <sup>-2</sup>	0,450
4,0	8,0.10 <sup>-2</sup>	0,470
5,0	10,0.10 <sup>-2</sup>	0,470
7,0	14,0.10 <sup>-2</sup>	0,470

**TABLA XIII**  
Influencia de la concentración de tirón en la reacción Cu(II)-tirón-Sr(II).

ml tirón 0,5 M llevados a 25 ml.	Molaridad tirón	Absorbancia 380 nm.
0,10	0,25.10 <sup>-2</sup>	0,080
0,20	0,40.10 <sup>-2</sup>	0,170
0,25	0,50.10 <sup>-2</sup>	0,200
0,50	1,00.10 <sup>-2</sup>	0,350
0,75	1,50.10 <sup>-2</sup>	0,385
1,00	2,00.10 <sup>-2</sup>	0,420
1,25	2,50.10 <sup>-2</sup>	0,428
1,50	3,00.10 <sup>-2</sup>	0,435
1,75	3,50.10 <sup>-2</sup>	0,450
2,00	4,00.10 <sup>-2</sup>	0,465
2,5	5,00.10 <sup>-2</sup>	0,465

TABLA XIV

Influencia del pH en el valor de la absorbancia de la reacción Cu(II)-tirón-Sr(II).

pH	Absorbancia
2,0	0,030
3,3	0,200
3,5	0,325
3,8	0,465
4,1	0,465
4,2	0,465
4,3	0,462
4,5	0,465
4,7	0,455
5,5	0,430

TABLA XV

Espectro de absorción de la reacción Cu(II)-tirón-Sr(II).

$\lambda$ en nm.	Absorbancia
350	0,500
360	0,470
370	0,468
380	0,470
390	0,470
400	0,450
410	0,415
420	0,370
430	0,315
440	0,260
450	0,210
460	0,165
470	0,125
480	0,100
490	0,075
500	0,065
510	0,050
520	0,048
530	0,045
540	0,045
550	0,045
560	0,050
570	0,050
580	0,058
590	0,065
600	0,070
610	0,072
620	0,080

**TABLA XVI**  
Cumplimiento de la ley de BEER para la reacción Cu(II)-tirón-Sr(II).

ml (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu 0,020 M llevados a 25 ml.	Molaridad Cu(II)	Absorbancia 380 nm.
0,1	0,08.10 <sup>-3</sup>	0,020
0,3	0,24.10 <sup>-3</sup>	0,160
0,5	0,40.10 <sup>-3</sup>	0,130
1,0	0,80.10 <sup>-3</sup>	0,240
1,5	1,20.10 <sup>-3</sup>	0,340
2,0	1,60.10 <sup>-3</sup>	0,465
2,5	2,00.10 <sup>-3</sup>	0,560
3,0	2,40.10 <sup>-3</sup>	0,670
3,5	2,80.10 <sup>-3</sup>	0,800
4,0	3,20.10 <sup>-3</sup>	0,890

**TABLA XVII**  
Espectro de absorción de la reacción Cu(II)-tirón-Pb(II).

λ en nm.	Absorbancia
350	1,500
360	1,200
370	0,840
380	0,630
390	0,520
400	0,440
410	0,400
420	0,350
430	0,300
440	0,270
450	0,220
460	0,180
470	0,150
480	0,120
490	0,095
500	0,070
510	0,060
520	0,050
530	0,045
540	0,040
550	0,040
560	0,045
570	0,045
580	0,050
590	0,060
600	0,065
610	0,070
620	0,075

Fig. 6

ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE LA REACCIÓN  
Cu (II) - TIRÓN - Pb (II)

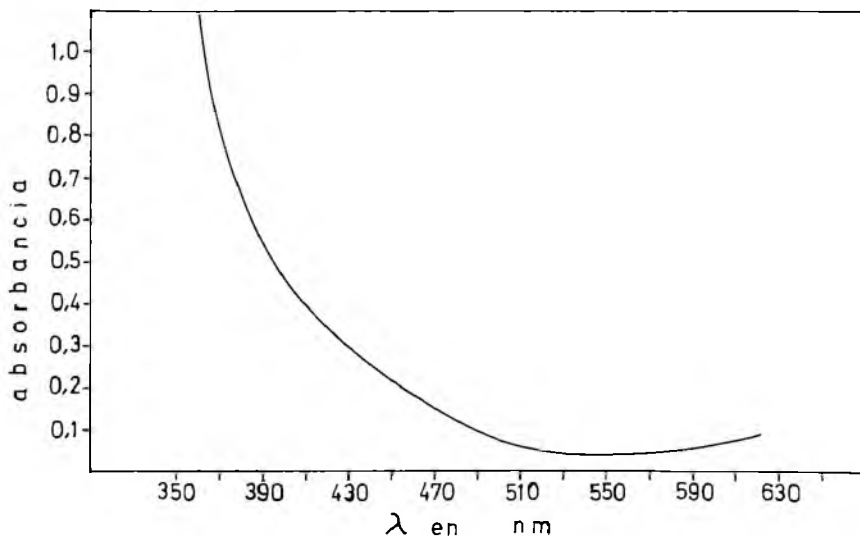


Fig. 7

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE ALCALINOTÉRREO EN LA REACCIÓN Cu(II)-TIRÓN-ALCALINOTÉRREO

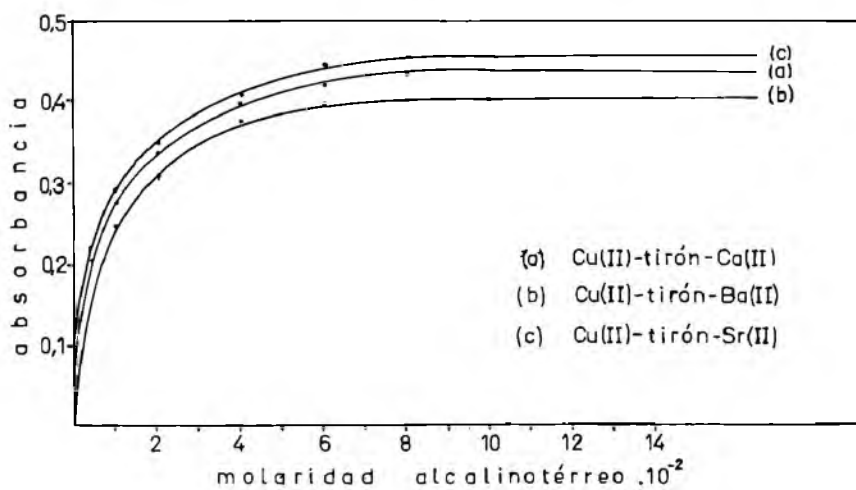


Fig. 8

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE TIRÓN  
EN LA REACCIÓN Cu(II)-TIRÓN-ALCALINOTÉRREO

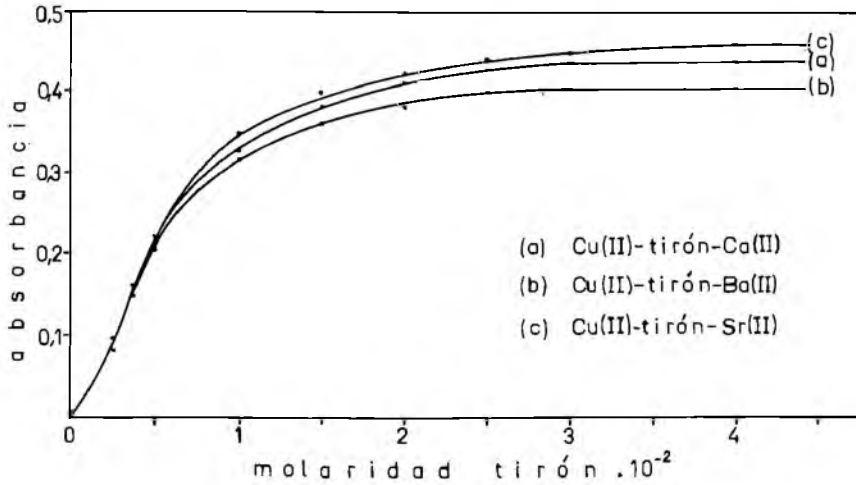
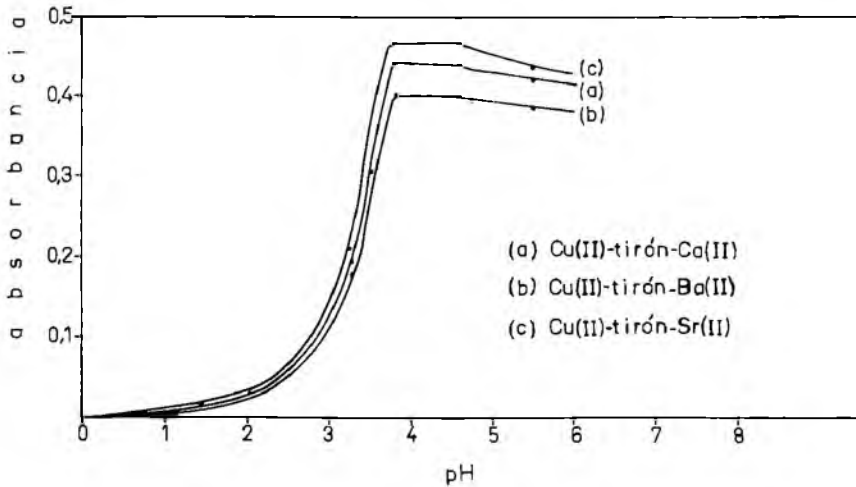


Fig. 9

INFLUENCIA DEL pH EN EL VALOR DE  
LA ABSORBANCIA PARA Cu(II)-TIRÓN-ALCALINOTÉRREO

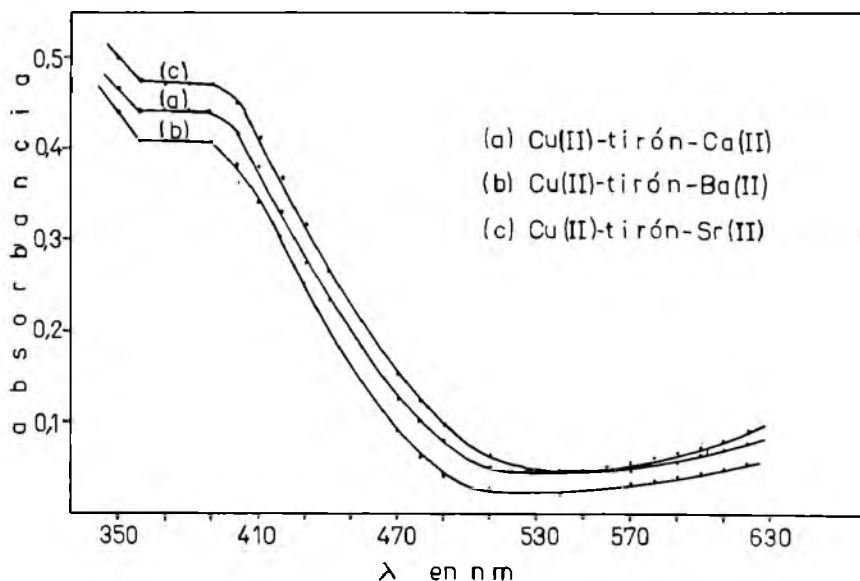


I. 2. CONSECUENCIAS.

1.—En presencia de Ca(II) o Ba(II) o Sr(II) o Pb(II), a pH alrededor de 4 e independientemente del anión de la sal estudiada, el complejo Cu(II)-tirón cambia su color amarillo por otro verde que se intensifica al aumentar la concentración del ion extraño.



Fig. 10  
ESPECTROS DE ABSORCIÓN



2.—Se hace un estudio absorciométrico completo de esta coloración verde obtenida entre el Cu(II), el tirón y el alcalinotérreo. Se descarta la observada al añadir Pb(II) porque con este catión no se han obtenido resultados satisfactorios.

3.—Se ha encontrado que el mínimo valor de la relación alcalinotérreo : Cu(II), expresada en molaridad, que da la máxima absorbancia en la coloración verde obtenida, es 50 para todos los alcalinotérreos.

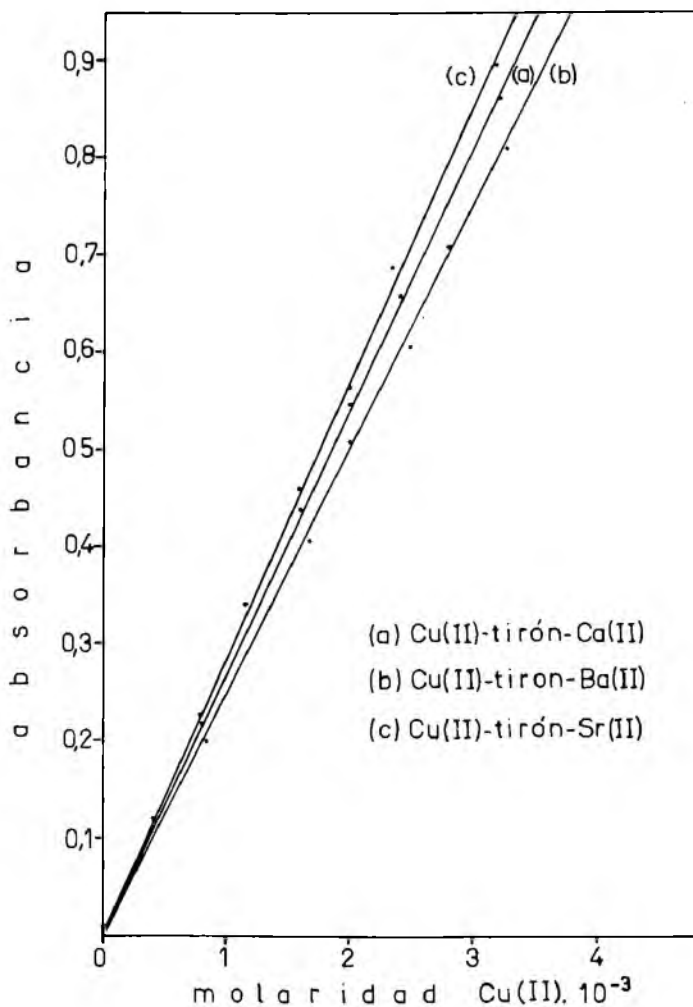
4.—La relación tirón : Cu(II), expresada en molaridad, que da la máxima absorbancia, es igual o mayor a 18,7 para el Ca(II) y el Ba(II) y ligeramente superior en el caso del Sr(II).

5.—El intervalo de pH más adecuado para formar estos complejos está comprendido entre 3,8 y 4,5 y es igual para los tres alcalinotérreos.

6.—Se hallan los espectros de absorción y se encuentra que la zona de longitud de onda más adecuada para la determinación espectrofotométrica del Cu(II) con tirón y Ca(II) o Ba(II) o Sr(II) es de 360 a 390 nm. El valor de la absorbancia es algo mayor cuando se forma el complejo con Sr(II), siguiendo en orden decreciente Ca(II) y Ba(II).

7.—La ley de BEER, para los tres complejos Cu(II)-tirón-Ca(II), Cu(II)-tirón-Ba(II) y Cu(II)-tirón-Sr(II), se cumple desde 5 p. p. m. de Cu(II) hasta  $3,2 \cdot 10^{-3}$  M (límite superior que hemos fijado).

Fig. 11  
CUMPLIMIENTO LEY DE BEER



### I. 3. APLICACIONES ANALÍTICAS.

Para comprobar si la determinación espectrofotométrica del cobre es posible en materiales complejos, a partir de las medidas de las absorbancias dadas por el complejo verde estudiado, hemos determinado el cobre en dos latones, cuyo contenido en cobre, analizado electrolíticamente es 68,36 % y 65,67 % respectivamente.

Antes de efectuar estas determinaciones, estimamos oportuno, tal como hemos realizado en el apartado I-3 de la primera parte de esta memoria, realizar un estudio estadístico de la precisión del método.

### I. 3.1. Estudio estadístico. Precisión del método.

Se realiza un estudio para comprobar la reproductividad del método. Se preparan 11 muestras análogas, tomando para cada una 2 ml de  $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$  0,02 M, 8 ml de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  0,5 M y 3 ml de tirón 0,5 M; después de ajustar el pH a 4,2 se llevan a volumen en matraz aforado de 25 ml, con lo que la concentración de Cu(II) es 101,66 p. p. m. Se mide la absorbancia de cada muestra a 380 nm frente a un blanco correspondiente.

Los resultados aparecen en la tabla XVIII, en la que se consigna:

$x$  = absorbancia de cada muestra.

$\bar{x}$  = media aritmética de las absorbancias.

$x - \bar{x}$  = desviación de la absorbancia respecto de la media.

De los valores que figuran en la tabla XVIII se obtiene para  $\bar{x}$  el valor 0,435, y  $25 \cdot 10^{-6}$  para  $\sum(x - \bar{x})^2$ , valores que conducen a una desviación típica,  $s$ , igual a  $1,58 \cdot 10^{-3}$ , y a una desviación típica de la media,  $s_m$ , igual a  $0,47 \cdot 10^{-3}$ .

El % de error, calculado de la expresión  $100t \cdot \frac{s_m}{\bar{x}}$  en donde  $t$  vale 2,23 para 10 grados de libertad y el 95 % como límite de confianza, es 0,24. Así pues, el valor de la absorbancia correspondiente al 95 % de la serie de 11 medidas estará comprendido entre  $0,435 + 0,001$  y  $0,439 - 0,001$ .

TABLA XVIII  
Estudio estadístico del método fotométrico.

$x$	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$
0,434	-0,001	$1 \cdot 10^{-6}$
0,435	0,000	$0 \cdot 10^{-6}$
0,438	0,003	$9 \cdot 10^{-6}$
0,434	-0,001	$1 \cdot 10^{-6}$
0,433	-0,002	$4 \cdot 10^{-6}$
0,436	0,001	$1 \cdot 10^{-6}$
0,435	0,000	$0 \cdot 10^{-6}$
0,438	0,003	$9 \cdot 10^{-6}$
0,435	0,000	$0 \cdot 10^{-6}$
0,435	0,000	$0 \cdot 10^{-6}$
0,435	0,000	$0 \cdot 10^{-6}$

### I. 3.2. Determinación del cobre en una aleación.

Hemos determinado el cobre en dos latones con un contenido en Cu(II) 67,36 % y 65,67 %, y que son los mismos que hemos utilizado en el apartado I.3.3. de la primera parte de esta memoria, siguiendo el procedimiento operatorio allí descrito en lo que se refiere a la disolución de la muestra. Una vez disuelta se lleva a volumen en matraz aforado de 250 ml y a 2 ml de la misma se añaden 8 ml de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  0,5 M y 3 ml de tirón 0,5 M. Se enrasa a 25 ml en matraz aforado y se mide la absorbancia a 380 nm en células de un cm de espesor después de ajustar el pH a 4,2.

Los valores obtenidos han sido satisfactorios.

## CAPITULO II

DETERMINACION DE LA FORMULA EMPIRICA DEL COMPLEJO Cu(II)-TIRON-Ca(II), MEDIANTE LOS METODOS DE «JOB», (CON LA MODIFICACION PROPUESTA), «RAZONES MOLARES», «RAZON DE PENDIENTES», Y «LINEA RECTA».

### INTRODUCCION

Hemos visto en el primer capítulo de esta memoria que el Cu(II), tirón y los alcalinotérreos, en unas condiciones determinadas, que allí hemos fijado, producen una coloración verde; hemos hecho un estudio completo de esta coloración y creemos que hay dos posibilidades que expliquen este fenómeno:

Una, es la formación de un complejo mixto entre el Cu(II), tirón y uno de los alcalinotérreos, y otra que el Ca(II) o el Ba(II) o el Sr(II) provoquen la formación de un complejo de color verde entre el Cu(II) y el tirón a pH alrededor de 4, que pudiera ser el ya descrito en la bibliografía a pH 6,5 entre el Cu(II) y el tirón solos, y que debido a la presencia de un alcalinotérreo se forme también a un pH aproximadamente 4.

Para dilucidar si el color verde se debe efectivamente al complejo ya conocido de Cu(II)-tirón, descrito bibliográficamente y que se forma a un pH superior a 5,5 y que, por circunstancias desconocidas (inducción etc.), pudiera aparecer también a pH aproximadamente 4 en presencia de alcalinotérreos, o bien que se trate de otro complejo distinto en el que alguno de los alcalinotérreos pudiera entrar en la esfera coordinativa del mismo, dentro de nuestras limitaciones experimentales, y siguiendo las directrices marcadas en esta memoria, hemos efectuado un estudio espectrofotométrico amplio para, a partir de los datos obtenidos, poder aplicar distintos métodos que nos permitan establecer la posible fórmula empírica del supuesto complejo formado.

Bien entendemos que, con un estudio espectrofotométrico sólo es aventurado establecer conclusiones definitivas acerca de la composición, fórmula estequiométrica etcétera del posible o posibles complejos y que serían necesarias otras determinaciones, por otros métodos analíticos para asegurar las conclusiones. Sin embargo, estimamos que las deducciones aquí obtenidas pueden servir de base para contribuir al acervo definitivo.

Con el fin de determinar la fórmula empírica del posible complejo Cu(II)-tirón-

Ca(II), previamente exponemos la aplicación a complejos mixtos de los métodos espectrofotométricos utilizados en el capítulo II de la primera parte de esta memoria.

## II. 1. «MODIFICACIÓN DEL MÉTODO DE JOB», APLICADO A COMPLEJOS MIXTOS.

En la bibliografía se encuentran numerosos trabajos en que se determina la fórmula empírica de complejos mixtos aplicando el método de «las variaciones continuas» en la forma siguiente:

Si el complejo tiene los componentes M, L y T, se miden las absorbancias de una serie de disoluciones que continene  $x$  volúmenes de la mezcla ML (mezcla en la que M y L figuran en una razón fija) y  $(c - x)$  volúmenes de T (y tomando la mezcla ML y T de la misma concentración molar), deduciendo del máximo de la gráfica que da absorbancias frente a  $x$ , la relación entre T y la mezcla ML correspondiente al complejo.

En 1963, K. O. WATKINS y M. M. JONES (80), (81), formulan el método de «las variaciones continuas» generalizado a complejos que contienen más de un ligando. Deducen que la razón molar a la que la concentración de un complejo mixto presenta un máximo, tiene generalmente un desplazamiento respecto de la razón molar de los reactivos en el mismo, debido a que se pueden formar otros distintos, además del principal, y cuando esto ocurre la concentración máxima del predominante se encuentra en una solución que contiene los reactivos en una razón molar distinta a la que poseen en el complejo. Realizan un estudio teórico y experimental con diversos compuestos.

Nosotros proponemos determinar la fórmula empírica de complejos mixtos del tipo  $ML_nT_s$  siguiendo el criterio que desarrollamos en el apartado II-3 de esta memoria, primera parte, referente a la modificación del método de Job, siempre que tengamos garantía de que al utilizar exceso de algún componente no obtengamos otro complejo diferente al estudiado. (Previamente hemos de hacer espectros de absorción con mezclas que tengan respectivamente exceso de M o de L o de T, para asegurarnos, en el caso de que los espectros sean iguales, de que el complejo existente es el mismo en todas las mezclas.)

En este caso, para obtener la relación molar  $n$  de L a M correspondiente a la estequiometría del complejo, se toman cantidades de M y de L en la forma que habíamos indicado en el apartado II-3 citado y una cantidad de T en suficiente exceso para complejar todo el M que permite la cantidad puesta de L. Realizadas las medidas de las absorbancias,  $n$ , será el valor correspondiente a la mayor. Para obtener el valor de  $s$ , correspondiente al complejo, se toman análogamente al caso anterior las cantidades de M y de T acompañadas de un exceso suficiente de L.

### II. 1.1. *Aplicación al Cu(II)-tirón-Ca(II).*

Hemos tomado para cada muestra las cantidades de  $(NO_3)_2Cu$  y de tirón, que señalamos en la tabla XIX, y 5 ml de  $(NO_3)_2Ca$  0,5 M y se llevan a volumen en matraces aforados de 50 ml después de ajustar el pH a 4,2.

Hemos hecho el espectro de una de las disoluciones utilizadas y comprobado que es de la misma forma que el obtenido en el apartado I.1.1.4 de esta segunda parte en que presentamos el espectro de absorción correspondiente a la coloración verde obtenida en las condiciones óptimas. Los valores de las absorbancias halladas, tabla XIX, asignan a n el valor 2.

Igualmente, para determinar s, hemos preparado las soluciones con las cantidades de  $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$  y de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  que señalamos en la tabla XX, conteniendo además cada una 5 ml de tirón 0,20 M. Después de ajustar el pH y diluir a 50 ml se miden las absorbancias que asignan a s el valor 1.

También en este caso hemos hecho el espectro de absorción, comprobando que es como el del apartado I.1.1.4.

TABLA XIX

n	ml $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ 0,020 M	ml tirón 0,020 M	Absorbancia 380 nm.
1	12,6	12,6	0,520
2	8,4	16,8	0,600
3	6,3	18,9	0,560
4	5,04	20,16	0,490

TABLA XX

s	ml $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ 0,020 M	ml $\text{Cl}_2\text{Ca}$ 0,020 M	Absorbancia 380 nm.
1	12,6	12,6	1,100
2	8,4	16,8	0,760
3	6,3	18,9	0,720

## II. 2. APLICACIÓN DEL MÉTODO DE LAS RAZONES MOLARES A COMPLEJOS MIXTOS.

El método de «las razones molares» se puede aplicar a complejos  $\text{M}_p\text{L}_n\text{T}_s$ .

Manteniendo M constante y en exceso respecto de L y de T, se preparan distintas disoluciones que contienen L constante y T variable (pasando T de una cantidad inferior a la necesaria para complejar todo el L, a otra superior); al cambiar la pendiente de la recta, al vértice del ángulo le corresponderá una abscisa que proporciona la razón  $r = \frac{s}{n}$ .

Manteniendo L constante y en exceso respecto de M y de T, se preparan distintas disoluciones que contienen M constante y T variable (pasando T de una cantidad inferior a la necesaria para complejar todo el M, a otra superior); al cambiar la pendiente de la recta, al vértice del ángulo le corresponderá una abscisa que da la razón  $r' = \frac{s}{p}$ .

De los valores  $r = \frac{s}{n}$  y  $r' = \frac{s}{p}$  se deduce  $s = r.n = r'.p = \frac{n}{1/r} = \frac{p}{1/r'}$ , es decir, los números  $s$ ,  $n$  y  $p$  han de ser enteros inversamente proporcionales a  $1$ ,  $r$  y  $r'$ .

## II. 2.1. Aplicación al Cu(II)-tirón-Ca(II).

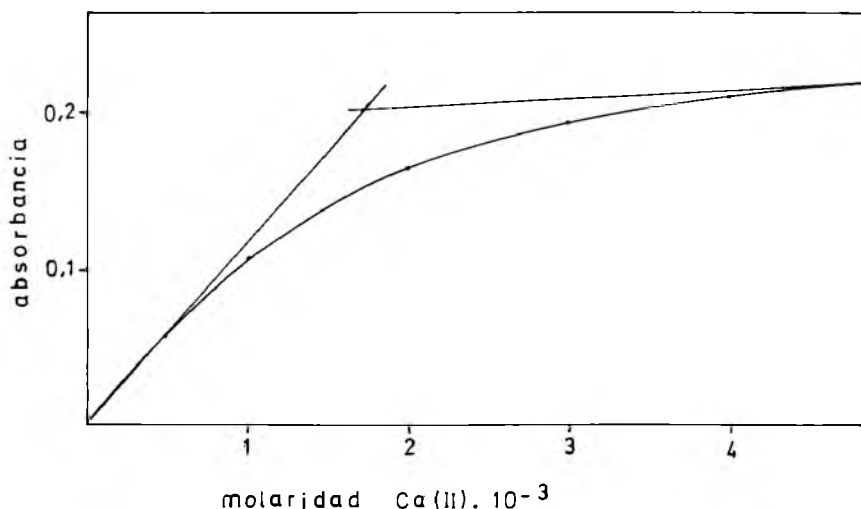
En el apartado I.1.1.1 de la segunda parte de esta memoria habíamos estudiado la influencia de la concentración de Ca(II). Para ello se habían medido absorbancias de distintas disoluciones, conteniendo cada una, una concentración constante de Cu(II) 0,0016 M, una concentración también constante de tirón igual a 0,04 M y una concentración variable de Ca(II); éstas, para las distintas soluciones, pasan de una molaridad 0,004 a 0,14.

Para completar los datos que figuran en la tabla I del apartado I.1.1.1, hemos hecho nuevas medidas de absorbancias de disoluciones que contienen Cu(II) en concentración 0,0016 M, Ca(II) en concentraciones variables desde 0,0005 M hasta la 0,004 M, y tirón en concentración 0,04 M.

Los valores de las absorbancias frente a la concentración variable de Ca(II) se representan en la fig. 12 en la que no se obtiene un ángulo para deducir de su vértice la razón molar Ca(II) : Cu(II) correspondiente a la estequiometría del complejo, sino una curva de la que se obtendría la razón molar sin ninguna garantía.

Para determinar la razón molar tirón : Cu(II) correspondiente al complejo estudiado hemos utilizado los datos que figuran en la tabla II del apartado I.1.1.2 completándolos con nuevas medidas de absorbancias de mezclas con concentraciones de tirón desde 0,0005 M hasta 0,004, valor éste que ya aparece en la tabla II. Las concen-

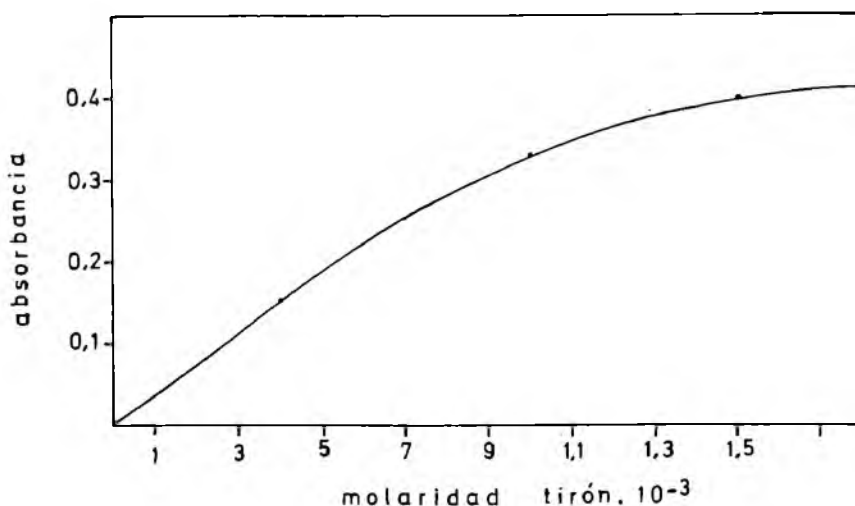
Fig. 12



traciones de Cu(II) y Ca(II) utilizadas en todas las disoluciones estudiadas son respectivamente 0,0016 M y 0,08 M.

En la fig. 13 se han representado las absorbancias frente a la concentración variable de tirón y se llega a conclusiones análogas a las deducidas en la fig. 12. Es decir, tampoco aquí se puede obtener con seguridad la razón molar tirón : Cu(II) que presentan los componentes en el complejo, debido a que no se observa un ángulo definido, en la representación gráfica, que permita deducir de su vértice la estequiometría del complejo.

Fig. 13



### II. 3. APLICACIÓN DEL MÉTODO «RAZON DE PENDIENTES» A COMPLEJOS MIXTOS

El método de «la razón de pendientes», deducido por E. HARVEY y L. MANNING para complejos de dos componentes, también puede aplicarse a complejos del tipo  $M_pL_nT_s$ .

Sean  $[M]_t$ ,  $[L]_t$ , y  $[T]_t$  las concentraciones totales puestas de M, L, y T respectivamente, y  $[M]$ ,  $[L]$ , y  $[T]$  las concentraciones de M, L y T que no pasan a formar parte del complejo. Se verificará:

$$[M]_t = [M] + p. [M_pL_nT_s]$$

$$[L]_t = [L] + n. [M_pL_nT_s]$$

$$[T]_t = [T] + s. [M_pL_nT_s]$$



1.º Se mantiene  $[L] t$  y  $[T] t$  constante y en exceso respecto de  $[M] t$ , y  $[M] t$  variable, con lo que prácticamente  $[M] t = p \cdot [MpLnTs]$ ;  $[MpLnTs] = \frac{[M] t}{p}$ .

2.º Se mantiene  $[M] t$  y  $[T] t$  constante y en exceso respecto de  $[L] t$ , con lo que  $[MpLnTs] = \frac{[L] t}{n}$ .

3.º Se mantiene  $[M] t$  y  $[L] t$  constante y en exceso respecto de  $[T] t$ , con lo que  $[MpLnTs] = \frac{[T] t}{s}$ .

Representando la absorbancia de una serie de disoluciones, preparadas como indican los apartados 1.º, 2.º y 3.º, frente a  $[M] t$ ,  $[L] t$  y  $[T] t$ , se obtienen tres rectas cuyas pendientes son  $\frac{1 \cdot \epsilon}{p}$ ,  $\frac{1 \cdot \epsilon}{n}$  y  $\frac{1 \cdot \epsilon}{s}$ .

Llamándolas respectivamente:

$$a = \frac{1 \cdot \epsilon}{p}, \quad b = \frac{1 \cdot \epsilon}{n} \quad \text{y} \quad c = \frac{1 \cdot \epsilon}{s}$$

se deduce que  $1 \cdot \epsilon = ap = bn = cs$ ;

$\frac{p}{1} = \frac{n}{1} = \frac{s}{1}$ , es decir,  $p$ ,  $n$  y  $s$  son proporcionales a los valores inversos de las tres pendientes. (82).

Cada pendiente puede ser determinada numéricamente aplicando el método de los «mínimos cuadrados» a la serie de datos ([componente variable], absorbancia).

También se puede realizar la determinación directa de  $p$ ,  $n$  y  $s$  de la gráfica que proporciona las tres rectas:

Sen las tres rectas (1), (2) y (3), fig. 14, cuyas pendientes son respectivamente  $\frac{y}{x_1}$ ,  $\frac{y}{x_2}$ ,  $\frac{y}{x_3}$ , y sus valores inversos  $\frac{x_1}{y}$ ,  $\frac{x_2}{y}$ ,  $\frac{x_3}{y}$ .

Al ser  $y$  constante, se pueden tomar  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$  como valores proporcionales a  $p$ ,  $n$  y  $s$ .

Así pues, una vez representadas las tres rectas, se cortan por una paralela al eje de abscisas en puntos  $M$ ,  $L$  y  $T$ , cuyas abscisas  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$  son valores proporcionales a  $p$ ,  $n$  y  $s$  como ya hemos señalado.

Sería cómodo tomar como concentraciones del componente variable, valores proporcionales a 1, 2, 3... etc., siendo entonces estos números los que representaríamos en el eje de abscisas. Por la abscisa 1 levantamos una perpendicular a la recta que resulta de mantener  $[M] t$  variable, fig. 15; desde el punto de corte se traza una paralela al eje de las  $x$  que corta a las otras dos rectas en puntos de abscisas  $x_2$  y  $x_3$ . Si éstas

Fig. 14

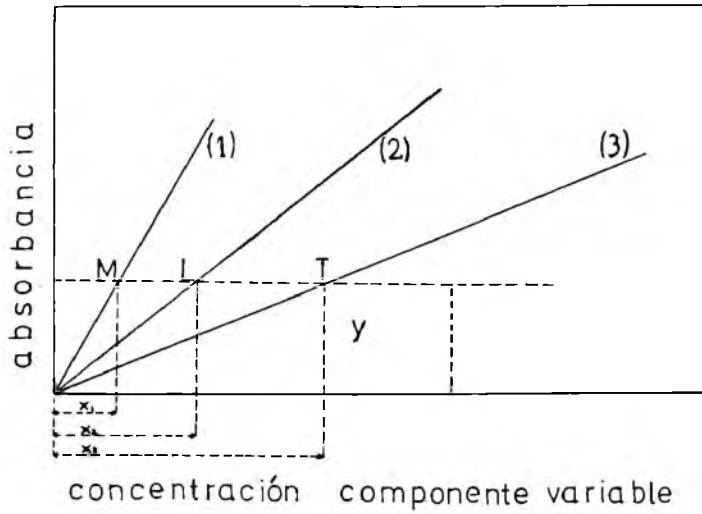
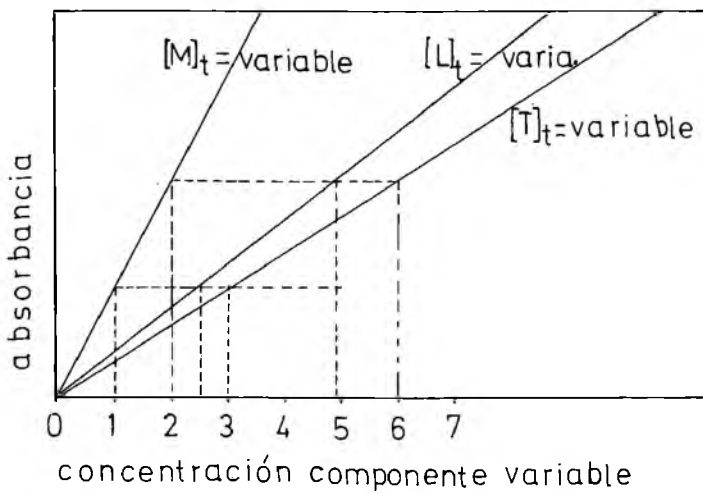


Fig. 15



no coinciden con alguno de los valores 2,3... etc., la perpendicular que antes trazamos saliendo de la abscisa 1, hemos de representarla ahora a partir de la abscisa 2 ó de la 3 etc. hasta que  $x_2$  y  $x_3$  correspondan a números enteros.

### II. 3.1. Aplicación al Cu(II)-tirón-Ca(II).

En el apartado I.1.1.5 y para realizar la comprobación de la ley de BEER, hemos obtenido diversos valores de la absorbancia para concentraciones variables de Cu(II), en presencia de una concentración de tirón 0,06 M y de Ca(II) 0,08 M, excesos que previamente habíamos determinado en los apartados I.1.1.1 y I.1.1.2 de esta segunda parte y que con su presencia la disociación del complejo queda disminuido hasta tal punto que se puede suponer que todo el Cu(II) puesto pasa a integrarse en el complejo. Estos datos proporcionan la primera parte de la aplicación del método y aparecen también representados en la fig. 16.

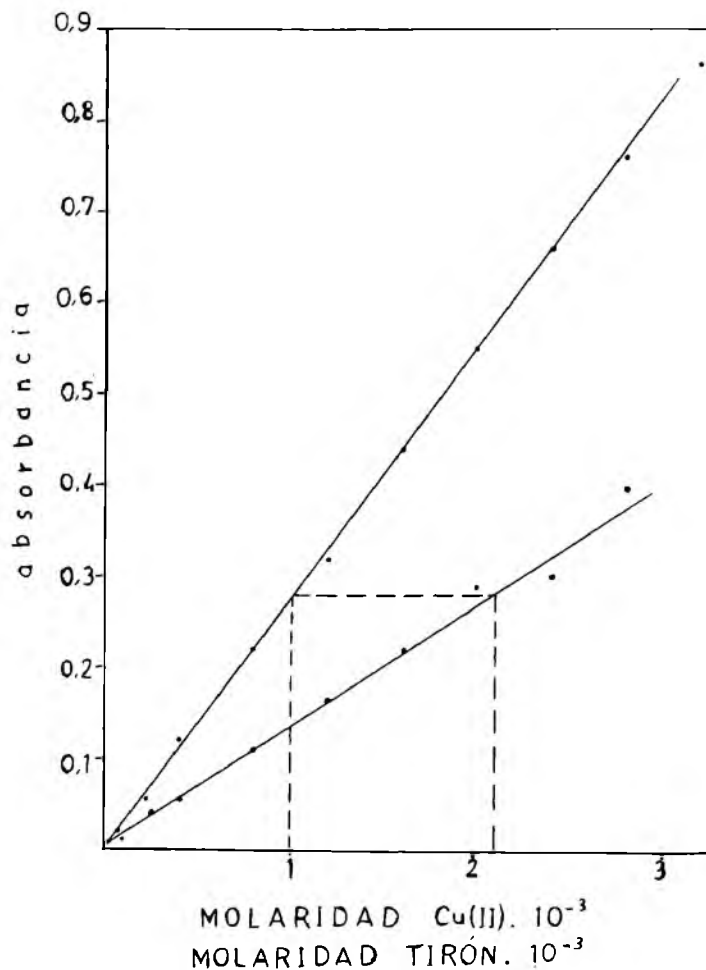
En segundo lugar obtenemos valores de la absorbancia para concentraciones variables de tirón en presencia de una concentración de Cu(II) 0,024 M. (Previamente se ha determinado el exceso conveniente de Cu(II) y de Ca(II) 0,08 M (exceso que ya había sido determinado en el apartado I.1.1.1.) Los valores de las absorbancias obtenidas para las distintas concentraciones de tirón aparecen en la tabla XXI y son representados en la fig. 16.

TABLA XXI  
Aplicación del método «razón de pendiente» al complejo (Cu(II)-tirón-Ca(II)).

ml tirón 0,020 M llevados a 25 ml	Molaridad	Absorbancia 380 nm
0,1	$0,08 \cdot 10^{-3}$	0,015
0,3	$0,24 \cdot 10^{-3}$	0,040
0,5	$0,40 \cdot 10^{-3}$	0,055
1,0	$0,80 \cdot 10^{-3}$	0,110
1,5	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,165
2,0	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,220
2,5	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,290
3,0	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,300
3,5	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,395

En tercer lugar tratamos de obtener el valor de las absorbancias para concentraciones variables de Ca(II), en presencia de un exceso de Cu(II) y de tirón. Para estas concentraciones, las disoluciones obtenidas son amarillo verdosas debido a que tenemos Cu(II) y tirón en exceso que, al pH 4,2 al que trabajamos, forman el complejo amarillo de Cu(II)-tirón que predomina sobre el verde de Cu(II)-tirón-Ca(II), y en efecto, al obtener el espectro correspondiente, se puede observar que es diferente al que aparece

Fig.16  
 METODO DE LA "RAZÓN DE PENDIENTES"  
 APLICADO AL COMPLEJO  $\text{Cu(II)-TIRÓN-Ca(II)}$



en la fig. 4 del apartado I.1.1.4, correspondiente al color verde proporcionado por el complejo  $\text{Cu(II)-tirón-Ca(II)}$  obtenido en las condiciones óptimas, y presenta una zona de absorbancia máxima y constante desde 410 nm a 430 nm.

Para evitar esta posible fuente de error hemos preparado distintas muestras a pH 3,8 y medido las absorbancias a 360 nm, condiciones iguales al pH 4,2 y longitud de onda 380 nm para el complejo  $\text{Cu(II)-tirón-Ca(II)}$ , pero desfavorables en cuanto a la absorción del complejo amarillo que forma el  $\text{Cu(II)}$  y el tirón solos. Aun traba-

jando en estas condiciones la coloración amarilla perturba de tal manera que los resultados obtenidos no ofrecen ninguna garantía.

Así pues, en la fig. 16 no hemos representado la tercera recta y sólo deducimos de las dos existentes la relación molar del tirón al Cu(II) en la estequiometría del complejo.

Obtenemos para la relación Cu(II) : tirón : Ca(II) el resultado incompleto 1 : 2 : ¿?.

#### II. 4. APLICACIÓN DEL MÉTODO DE «LA LÍNEA RECTA» A COMPLEJOS MIXTOS.

El método de «la línea recta», deducido por E. ASMÚS para complejos del tipo  $ML_n$ , y más tarde extendido por K. KLAUSEN y F. LANGMYR al tipo  $MpLn$ , también se puede aplicar a complejos mixtos  $ML_nTs \rightleftharpoons M + nL + sT$ .

La constante global de disociación será:

$$K = \frac{[M] \cdot [L]^n \cdot [T]^s}{[ML_nTs]} \quad (a).$$

Para determinar n se preparan una serie de muestras conteniendo cada una un volumen variable v de L, de concentración  $c_L$ , un volumen constante  $v_0$  de M de concentración  $c_M$ , y un volumen constante  $v_1$  de T de concentración  $c_T$ , llevando cada muestra a un volumen V. (Las cantidades de M, L y T existentes en el volumen V han de verificar que la concentración resultante de T esté en suficiente exceso para complejar, en todo lo que permita la estabilidad del complejo, a la cantidad constante puesta de M que a su vez va acompañada de un ligero exceso de L. (Estas concentraciones se deducen fácilmente si en su estudio previo se ha determinado el efecto de la concentración de L y el de la concentración de T para una fija de M.)

$\frac{1}{A}$  En estas condiciones también se obtiene una recta al representar  $\frac{1}{v^n}$  frente a  $\frac{1}{A}$  cuando n es el valor correspondiente a la fórmula  $ML_nTs$ :

En el equilibrio se tienen las concentraciones  $[M]$ ,  $[L]$  y  $[T]$  que tomarán los valores:

$$[M] = \frac{v_0 \cdot c_M}{V} - [ML_nTs] = c'_M - [ML_nTs] \quad (b)$$

(llamando  $c'_M$  a  $\frac{v_0 \cdot c_M}{V}$ )

$$[L] = \frac{v \cdot c_L}{V} - n [ML_nTs] = c'_L - n [ML_nTs] \quad (c)$$

(llamando  $c'_L$  a  $\frac{v \cdot c_L}{V}$ )

$$[T] = \frac{v_1 \cdot c_T}{V} = c'_T \quad (\text{llamando a } c'_T \text{ a } \frac{v_1 \cdot c_T}{V}) \quad (d)$$

(En este último caso se puede considerar que todo el T existente estará en la forma de  $[T]$ , por el hecho de tratarse de un complejo débil y existir T en exceso).

$$[\text{MLnT}] = \frac{A}{\epsilon \cdot l}$$

(A = absorbancia,  $\epsilon$  = absortividad, l = camino óptico).

De las expresiones (a), (b), (d) y (e) se deduce:

$$K = \frac{(c'_M - [\text{MLnTs}]) \cdot [L]^n \cdot (c'_T)^s}{[\text{MLnTs}]} = \frac{(c'_M \cdot \frac{A}{\epsilon \cdot l}) \cdot [L]^n \cdot (c'_T)^s}{[\text{MLnTs}]} ;$$

$$(c'_T)^s \cdot c'_M \cdot [L]^n - (c'_T)^s \cdot \frac{A}{\epsilon \cdot l} \cdot [L]^n = \frac{A}{\epsilon \cdot l} \cdot K ; A \left( \frac{K}{\epsilon \cdot l} + \frac{(c'_T)^s}{\epsilon \cdot l} \cdot [L]^n \right) = (c'_T)^s \cdot c'_M \cdot [L]^n ;$$

$$A = \frac{(c'_T)^s \cdot c'_M \cdot [L]^n \cdot \epsilon \cdot l}{K + (c'_T)^s \cdot [L]^n}$$

$$\frac{1}{A} = \frac{K}{(c'_T)^s \cdot c'_M \cdot [L]^n \cdot \epsilon \cdot l} + \frac{1}{c'_M \cdot \epsilon \cdot l} \quad (f)$$

Teniendo en cuenta que  $[L] \approx \frac{v \cdot c_L}{V}$  (aproximación utilizada en el método

de «la línea recta»), obtenemos de (f):

$$\frac{1}{A} = \frac{K}{(c'_T)^s \cdot c'_M \cdot \frac{v^n \cdot c_L^n}{V^n} \cdot \epsilon \cdot l} + \frac{1}{c'_M \cdot \epsilon \cdot l} ,$$

$$\frac{1}{A} = P \cdot \frac{1}{v^n} + P' \quad (\text{llamando } P \text{ a la constante } \frac{K \cdot V^n}{(c'_T)^s \cdot c'_M \cdot c_L^n \cdot \epsilon \cdot l} \text{ y } P' \text{ a la}$$

constante  $\frac{1}{c'_M \cdot \epsilon \cdot l}$ ) es decir, las variables  $\frac{1}{A}$  y  $\frac{1}{v^n}$  están relacionadas por una función lineal cuando el valor asignado a n es el correspondiente al complejo MLnTs.

Del mismo modo se obtendría una recta al representar  $\frac{1}{A}$  frente a  $\frac{1}{v^s}$  cuando

a s se le asigne el valor correspondiente al complejo. En este caso se prepara una serie de muestras conteniendo cada una un volumen variable v de T, un volumen constante  $v_0$  de M y un volumen constante de L, llevándolos a volumen V. (Cada componente ha de tener una concentración tal que resulte para L suficiente exceso para complejar la cantidad constante puesta de M que a su vez lleva un exceso de T.)

#### II.4.1. Aplicación Al Cu(II)-tirón-Ca(II)

Para aplicar estas consideraciones teóricas al complejo que designaremos Cu(II)-tirón-n-Ca(II)s, podemos hacer uso de los datos ya obtenidos en la tabla II del capítulo I de la segunda parte de esta memoria para determinar n, aunque multipli-

cando por 4 los valores de  $v$  para así obtener una escala de representación gráfica más favorable a la diferenciación de la recta y las curvas. Habíamos obtenido en el apartado I. 1.1.2. los valores de las absorbancias correspondientes a distintas disoluciones, todas con el suficiente exceso constante de  $\text{Ca(II)}$  para complejar, en la medida que permita la estabilidad del complejo, a la cantidad constante puesta de  $\text{Cu(II)}$  con exceso variable de tirón.

Los valores de  $v$  y de  $A$ , en unión de  $\frac{1}{v^n}$  y  $\frac{1}{A}$  aparecen en la tabla XXII, y se puede observar cómo al representar  $\frac{1}{v^n}$  frente a  $\frac{1}{A}$  se obtiene una recta para  $n$  igual a 2, fig. 17.

Para determinar  $s$ , análogamente tomaremos los valores presentados en la tabla I que conducen a los de  $\frac{1}{v^s}$  y  $\frac{1}{A}$ , que figuran en la tabla XXIII.

Al representar, como exponemos en la figura 18,  $\frac{1}{v^s}$  frente a  $\frac{1}{A}$  se obtiene una recta para  $s = 1$ .

TABLA XXII

Aplicación del método de «la línea recta al complejo  $\text{Cu(II)}$ -tirón- $\text{Ca(II)}$ ».

A	1/A	v	1/v <sup>n</sup>			
			n = 1	n = 2	n = 3	n = 4
0,150	6,660	0,8	1,25	1,56	1,95	2,43
0,200	5,000	1,0	1,00	1,00	1,00	1,00
0,250	4,000	1,2	0,80	0,64	0,51	0,40
0,330	3,00	2,0	0,50	0,25	0,12	0,06
0,400	2,50	3,0	0,33	0,10	0,03	0,00
0,430	2,32	5,0	0,20	0,04	0,00	0,00

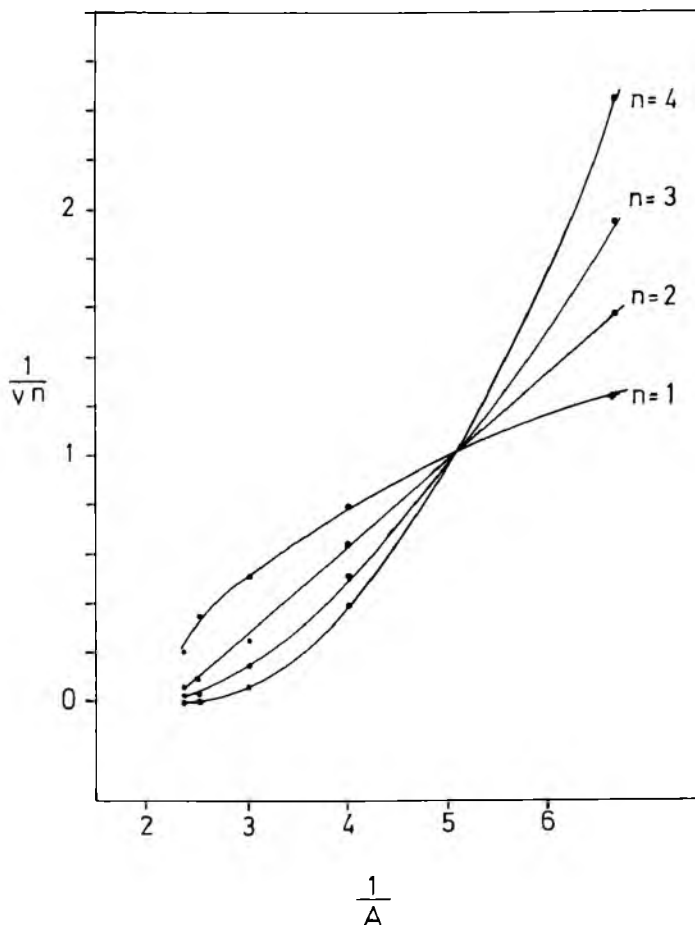
TABLA XXIII

Aplicación del método de «la línea recta» al complejo  $\text{Cu(II)}$ -tirón- $\text{Ca(II)}$ ».

A	1/A	v	1/v <sup>s</sup>			
			s = 1	s = 2	s = 3	s = 4
0,210	4,76	0,2	5,00	25,000	125,00	625,00
0,280	3,57	0,5	2,00	4,00	8,00	16,00
0,340	2,94	1,0	1,00	1,00	1,00	1,00
0,400	2,50	2,0	0,50	0,25	0,01	0,00
0,425	2,35	3,0	0,33	0,10	0,00	0,00

Fig. 17

METODO DE "LA LINEA RECTA" APLICADO AL COMPLEJO  $\text{Cu(II)}-\text{TIRÓN}-\text{Ca(II)}$



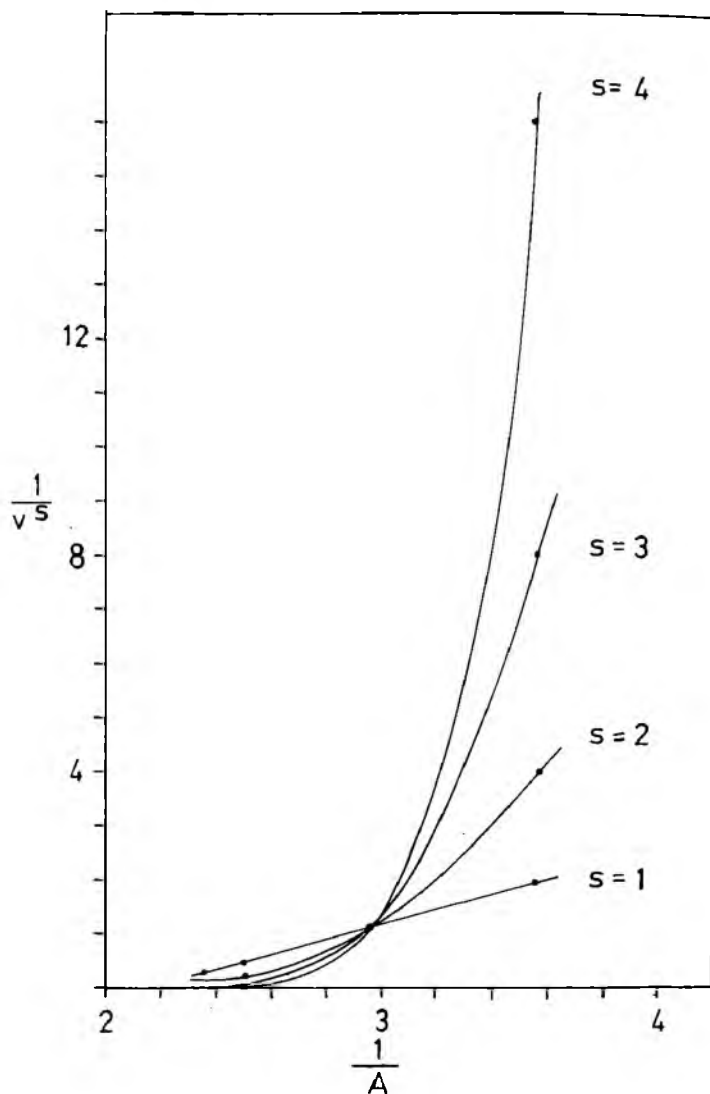
## II. 5. CONSECUENCIAS.

En la introducción de este segundo capítulo hemos considerado que la coloración verde debida a la reacción entre el  $\text{Cu(II)}$ , el  $\text{Ca(II)}$  y el tirón podía ser debida a la formación de un complejo mixto  $\text{Cu(II)}$ -tirón- $\text{Ca(II)}$  o simplemente a un complejo  $\text{Cu(II)}$ -tirón provocado por la presencia de un alcalinotérreo.

De la consideración de datos espectrofotométricos referentes al comportamiento de mezclas de  $\text{Cu(II)}$  de tirón y de  $\text{Ca(II)}$ , en determinadas condiciones, y siguiendo los diversos criterios que nos permiten interpretar la relación molar en que se encuentran



Fig. 18  
 METODO DE "LA LINEA RECTA"  
 APLICADO AL COMPLEJO Cu (II)-  
 TIRÓN - Ca (II)



los componentes causantes de esta coloración verde, hemos llegado a la conclusión de que la relación molar, correspondiente a la estequiometría del complejo existente, tirón : Cu(II) es 2 : 1, y que, en el caso de entrar el Ca(II) a formar parte del compuesto, la relación molar Ca(II) : Cu(II) sería 1 : 1.

## CONCLUSIONES

PRIMERA.—Después de verificar una recopilación bibliográfica de los trabajos absorciométricos en los que el tirón actúa como agente formador de complejos coloreados con diferentes cationes, encontramos que el complejo de color amarillo que el Cu(II) forma con el tirón, a pH alrededor de cuatro, no está suficientemente estudiado espectrofotométricamente con vistas a sus posibles aplicaciones analíticas.

SEGUNDA.—Se procede a realizar un estudio del mismo que abarca, influencia de las distintas variables en la formación del complejo para la determinación del rango de cumplimiento de la ley de BEER y cálculo del coeficiente de absortividad, llegando a los siguientes resultados:

El pH más adecuado es de 4,2 a 4,5. La relación molar de tirón a Cu(II) que proporciona mayor absorbancia es igual o mayor a 10. La ley de BEER a  $\lambda = 435 \text{ nm}$  se cumple desde 12,7 p. p. m. hasta una concentración de cobre 0,0094 M (concentración máxima que hemos medido).

TERCERA.—De acuerdo con las conclusiones anteriores se describe el procedimiento operatorio más adecuado para la determinación espectrofotométrica de cobre y se hace un estudio estadístico determinando la precisión del método descrito.

CUARTA.—Se estudian las interferencias producidas por 28 iones desde una concentración de 2.500 p. p. m. hasta aquella que produce un error menor del 1 % para una concentración de Cu(II) de 317,7 p. p. m. Se encuentra que no interfieren  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , y  $\text{Zn}^{2+}$ . Los iones  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{TeO}_3^{2-}$ ,  $\text{Al}^{3-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , y  $\text{Ni}^{2+}$  perturban a concentraciones superiores a 50 p. p. m. Interfieren a concentraciones inferiores a 1 p. p. m. los iones  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Ha sido fijado el rango de interferencia de los restantes.

QUINTA.—Se aplica el método espectrofotométrico descrito para determinar cobre en dos aleaciones, que analizadas electrolíticamente, dan 65,67 % y 68,36 % de cobre respectivamente, encontrándose resultados satisfactorios.

SEXTA.—Se hace una recopilación bibliográfica de los métodos espectrofotométricos para la determinación de las fórmulas empíricas de complejos en disolución. En la aplicación del método de Job a complejos del tipo  $\text{ML}_n$  se determina el error  $|\Delta n|$  a que conduce la determinación de la abscisa  $x_m$ , correspondiente al máximo de absorbancia, con un error  $|\Delta x_m|$ ; se obtiene que ese error aumenta con el valor de  $n$ . Igualmente se hace un cálculo del error en el método de las razones molares.

SEPTIMA.—Para complejos del tipo  $\text{ML}_n$  se propone una modificación del método de Job con la que se obtiene directamente de la medida de las absorbancias el valor de  $n$ , sin que sea necesario representarlas gráficamente, siendo suficientes muy pocas medidas. En caso de existir una mezcla de complejos  $\text{ML}_1$ ,  $\text{ML}_2$ , ..  $\text{ML}_n$ , por este procedimiento se obtendría el valor de  $n$  correspondiente al complejo predominante. También se puede aplicar esta modificación a complejos del tipo  $\text{M}_p\text{L}$ .

OCTAVA.—La modificación propuesta se comprueba con los complejos, ya descritos en la bibliografía, Fe(III)-tirón, Cu(II)-tirón (a pH 6,5) y Fe(III)-SCN<sup>-</sup>.

NOVENA.—Para comprobar la fórmula del complejo de color amarillo que estudiamos se aplican los métodos de «modificación de Job» que hemos propuesto, «razones molares», «razón de pendientes» y «línea recta», obteniendo la razón 1 : 1 en la estequiometría del complejo Cu(II)-tirón, de acuerdo con la bibliografía a pH análogos.

DECIMA.—Se ha determinado en las condiciones de experiencia la constante de disociación obteniéndose los valores  $4,4 \cdot 10^{-3}$  y  $6,43 \cdot 10^{-3}$  correspondientes a dos procedimientos diferentes.

UNDECIMA.—En el estudio de las interferencias, aludido en la conclusión cuarta, se observa que a este pH alrededor de 4, el Cu(II) con el tirón, en presencia de Ca(II), Ba(II), Sr(II) o Pb(II), origina una coloración verde no descrita bibliográficamente.

DUODECIMA.—Se verifica un estudio amplio de la coloración verde obtenida por la reacción de Cu(II), Ca(II) y tirón, que abarca el efecto de la concentración de Ca(II) y la del tirón, así como la influencia del pH. Se determina el espectro de absorción, el rango de cumplimiento de la ley de BEER y la absortividad molar. Se obtienen los siguientes resultados:

La relación molar tirón : Cu(II) que proporciona mayor absorbancia es igual o mayor a 18,7, y la relación molar óptima Ca(II) : Cu(II) es igual o mayor a 50. El pH más adecuado es de 3,8 a 4,5. El espectro de absorción muestra la zona más conveniente de longitud de onda de 360 a 390 mm. La ley de BEER se cumple desde 5 p. p. m. de Cu(II) hasta  $3,2 \cdot 10^{-3}$  M (límite superior que hemos fijado).

DECIMOTERCERA.—Se hace un estudio comparativo de la reacción Cu(II)-tirón-Ca(II) con las Cu(II)-tirón-Ba(II), Cu(II)-tirón-Sr(II), observando en todas ellas un comportamiento análogo. También se ha estudiado la reacción Cu(II)-tirón-Pb(II), pero no se han obtenido resultados satisfactorios.

DECIMOCUARTA.—Se propone un procedimiento para determinar cobre con tirón, de acuerdo con las consecuencias anteriores y se hace un estudio de la precisión del método.

DECIMOQUINTA.—Se determina cobre, según este procedimiento, en dos latones cuyo contenido en Cu(II), determinado electrolíticamente, es 67,36 % y 65,67 % y se obtienen resultados satisfactorios.

DECIMOSEXTA.—Se da un procedimiento, para aplicar la modificación el método de Job a complejos del tipo MLnTs, que se usa para la determinación de la fórmula del complejo Cu(II)-Tirón-Ca(II). También se utilizan los métodos de «razones molares», «razón de pendientes» y «línea recta».

DECIMOSEPTIMA.—Se ha determinado la fórmula del complejo Cu(II)-tirón-Ca(II), obteniéndose la relación 1 : 2 : 1 en el caso de que sea un complejo mixto.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) D. D. PERRIN, «Organic complexing reagents». Edt. Interscience Publishers, Londres (1964), páginas 5 y 108.
- (2) J. H. YOE, Virginia J. Sci., n.º 1, 8-10 (1942); C. A., 36, 3.746-7 (1942).
- (3) K. PRIBIL, J. JENIK y M. KOHOVA, Chem. Listy, 46, 603-7 (1952); C. A., 47, 1.534i (1953).
- (4) H. FLASCHKA y R. PÜSCHEL, Chemist Analyst, 44, 71-3 (1955).
- (5) GREEN, Brit. Cast. Iron Research Assoc., J. Research and Develop, 6, 20 (1955); visto en L. Meites, «Handbook of Analytical Chemistry. Edt. 1.ª, Edt. Mc Graw Hill. Londres (1963), páginas 3-218.
- (6) FLASCHK y PÜSCHEL, Chemist Analyst, 44, 71 (1955).
- (7) SAITO, NACAMURA y UENO, Chemist Analyst, 47, 67 (1958).
- (8) G. SCHWARZENBACH y A. WILLI, Helv. Chim. Acta, 34, 528-39 (1951); C. A., 45, 5.060 a (1951).
- (9) CHENG, KURTZ y BRAY, A. C., 24, 1640 (1952); CHENG, BRAY y KURTZ, A. C., 25, 347 (1953)
- (10) MANNING MEYER y WHITE, USAEG Report ORNL, 1950 (1955); visto en L. Meites; «Handbook of Analytical Chemistry». Edc. 1.ª, Edt. Mc Graw Hill. Londres (1963), pág. 3-193.
- (11) SCHWRZENBACH, «Die Komplexometrische Titration», 1.ª Edc., 100 (1955); 2.ª Edc., 119 (1956); visto en L. Meites, «Handbook of Analytical Chemistry». Edc. 1.ª, Edt. Mc Graw Hill. Londres (1963), pág. 3-177.
- (12) B. SEN, E. BERG y P. W. WEST, Sci. and Culture, 22, 457 (1957); C. A., 51, 12.737d (1957).
- (13) BERMEJO MARTÍNEZ y REY MENDOZA. Quím. Ind., Bilbao, 6, 5 (1959).
- (14) YOSHINI SASAKI, BUNSEKI KAKAKU, 16, (11), 1199 (1967); C. A., 101.562N (1968).
- (15) J. YOE y A. L. JONES, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 16, 111-115 (1944); C. A., 38, 1.445<sup>2</sup> (1944).
- (16) R. H. GREENBURG, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 255-7 (1946); visto en Snell y Snell, «Colorimetric Methods of Analysis», vol. 2, 3.ª Edc. Edt. Van Nostrand. New York; (1957) página 324.
- (17) LEÓN VAREILLE, Bull. Soc. Chim. France, 1493-8 (1955); C. A., 50, 3.140f (1956).
- (18) CH'í-TAO LI y CHUNG-LIN, KO'HSNEH T'UNG PAO, n.º 3, 37-8 (1962); C. A., 58, 2.117e (1963).
- (19) MASATOSHI-FUJIMOTO, Bull. Soc. Chem. Japan, 29, 776-83 (1956); C. A., 51, 5.628b (1957).
- (20) B. LEHKY, HUTNICKE LISTY, 15, 554-5 (1960); C. A. 55, 3.281a (1961).
- (21) LUMIR SOMMER, Acta Chim. Acad. Sci Hung., 33, n.º 1, 23-30 (1962); C. A., 58, 1.904f (1963).
- (22) J. YOE y A. ARMSTRONG, Anal. Chem., 19, 100, (1947).
- (23) G. VÍCTOR POTTER y C. E. ARMSTRONG, Anal. Chem. 20, 1.208 (1948).
- (24) P. SZARVAS y B. CSISZAR, Acta Chim. Hung., 7, 403 (1955); visto en G. Charlot, «Les Méthodes de la Chim. Analy. «Edc. 4.ª, (1961) Edt. Masson, 944.
- (25) A. OKAC y L. SOMMER, Chem. Listy, 49, 1.093-5, (1955); C. A., 49, 13.012c (1955).
- (26) A. OKAC y L. SOMMER, Anal. Chim. Acta, 15, 345-55 (1956).
- (27) L. SOMMER, Chem. Listy, 50, 1729-45 (1956); C. A., 51, 2.463e (1957).
- (28) M. R. DUHAYON, Chim. et Tech., n.º 2, 11 (1956); C. A. 52, 6.063f (1958).
- (29) OLCZAK, M. DANUTA, MASLOWSKA J., Chem. Anal. 13 (2), 355, (1968). C. A., 73.620M (1968).
- (30) PYATNITSKII I. V., GRIGALASHVILI K. I., Soobsh. Akad. Naut. Gruz SSR, 56 (1), 89-92 (1969); C. A. 72, 38-589y (1970).
- (31) J. H. YOE y F. WILLI, Anal. Chim. Acta, 6, 450-1 (1952).

- (32) F. WILL y J. H. YOE, *Anal. Chim. Acta*, **8**, 546-57 (1953).
- (33) B. SARMA, *J. Sci. Ind. Rresearch*, **16**, B 478-80 (1957); *C. A.*, **52**, 52: 03f (1958).
- (34) H. BUCHWALD y E. RICHARDSON, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **15**, 133-9 (1960); *C. A.*, **55**, 5.219c (1961).
- (35) T. YOTSUYANAGI, K. GOTO y M. NAGAYAMA, *Nippon Kagaku Zasshi*, **88**, (12), 1.282, (1967); *C. A.* 111.041N (1968).
- (36) TAKAO, K. YAZUO y HOLKKAIDO DAIGAKU, *Koga Kubukenkymm Hokoku*, **54**, 341-59 (1969); *C. A.*, **72**, 83.485 (1970).
- (37) B. SARMA, *J. Sci. Ind. Research India*, **16B**, 569-70 (1937); *C. A.*, **52**, 10.805b (1958).
- (38) I. A. TSERKOVNITSKAYA y M. F. GRIGOR'eva, *Vestn. Leningrad. Univ.*, **21**, (16) n.º 3, 130-4 (1966); *C. A.*, **66**, 16.346f (1967).
- (39) S. NISHIKAWA, Y. NAKAGAWA, M. SATAKE, y T. MATSUMOTO, *Bunseki Kagaku*, **15**, (9) 944-8 (1966); *C. A.* 9.104 Y, 9.097 Y (1969).
- (40) H. FLASCHKA y E. LASSNER, *Mikrochim. Acta*, 778-83 (1956); *C. A.*, **50**, 9.217e (1956).
- (41) A. GERHARD, K. SIEGFRIED, *Z. Chem.*, **10**, (2) 77-8(1970); *C. A.*, **72**, 106.794 (1970).
- (42) G. ACKERMANN y S. KOCK, *Talanta*, **9**, 1.015-22 (1962); *C. A.*, **58**, 10.721h (1963).
- (43) T. SHIMIZU y K. HOSOHARA, *Bunseki Kagaku*, **13**, (10) 1.000-5 (1964); *C. A.*, **62**, 1.076g (1965).
- (44) A. K. MAJUNDAR y C. P. SAVARIAR, *Anal. Chim. Acta*, **21**, 53-57 (1959).
- (45) YOSHINAGA OKA, NORIMASA NAKAZAWA y HIKARU HARADA, *Nippon Kagaku Zasshi*, **86**, (11), 1.158-62 (1965); *C. A.*, **64**, 11.848f (1966).
- (46) B. SARMA, *J. Sci. Ind. Research*, **15**, B, 696-701 (1956); *C. A.*, **51**, 17.572f (1957).
- (47) A. K. MAJUNDAR y C. P. SAVARIAR, *Anal. Chim. Acta*, **21**, 146-50 (1959).
- (48) B. SARMA y C. P. SAVARIAR, *J. Sci. Ind. research*, **16**, B., 80-2 (1957). *C. A.*, **51**, 11.168d (1957)
- (49) KAZUO HIIRD, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1097-1.101 (1962), *C. A.*, 7.888g (1962).
- (50) H. HAMAGUCHI, NAOKI ONUMA, R. KURODA, y R. SUGISITA, *Talanta*, **9**, 563, 71; *C. A.*, 9.205H, (1962).
- (51) K. V. TSEKASEVICH y N. S. POLNEKTOV, *Zh. Neorgan Khim*, **9**, (1), 128-33 (1964), *C. A.*, **60**, 10.183d (1964).
- (52) T. SHIMIZU, K. KATO, S. OYAMA y K. HOSOHARA, *Bunseki Kagaku*, **15**, (2), 120 (1966); *C. A.* 9.097y (1968).
- (53) REKSC, WLADYSLAW, *Chem. Anal.*, **44**, (4), 795-802 (1969); *C. A.*, **72**, 8.927q (1970).
- (54) «Spectrometry Nomenclature», *Anal. Chem.*, **43**, n.º 14, 2.038 (1971).
- (55) S. ARRIBAS, «Marcha Analítica de cationes sin precipitación de sulfuros, con inclusión de cationes poco frecuentes», 3.ª revisión. Edt. Gráfica Summa, Oviedo (1971).
- (56) AYRES, «Análisis Químico Cuantitativo». Ediciones del Castillo, Madrid (1970), pág. 491.
- (57) E. CASASSAS, «Química Física de los complejos». Barcelona, 1963.
- (58) JOB, *Ann. Chim.* (10), **9**, 113(1928).
- (59) VOSBURCH y COOPER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 437 (1941).
- (60) F. WOLDBYE, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 299(1955); *C. A.*, 49V, 14.399b (1955).
- (61) S. A. SHCHUKAREV y O. LOBANEVA, *Vesnik Leningrad Univ.*, **11**, n.º 16. Ser Fiz.i Klim n.º 3. 64, (1956); *C. A.*, **51-1**, 929 (1957).
- (62) M. M. JONES y K. KEITH JONES, *J. Phys. Chem.* **62**, 1.005 (1958); *C. A.*, **53**, 822h (1959).
- (63) L. P. ADAMOVICH, E. I. NEFEDOVA y I. M. VETROVA, *Zhur. Neorg. Khim.*, **3**, 1785 (1958); *C. A.*, **53**, 21.065a (1959).
- (64) L. SOMMER y M. HNILICKOVA, *Bull. Soc. Chim. France*, **36**, (1959); *C. A.*, **53**, 1.280li (1959).
- (65) J. F. TATE y M. M. JONES, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **12**, 241, (1960); *C. A.*, **54**, 13.781h (1960).
- (66) E. ASMÚS, *Z. Anal. Chem.* **183**, 321 (1961).
- (67) K. KLAUSEN y F. LANGMYHR, *Anal. Chim. Acta*, **28**, 335 (1963).
- (68) S. BUKATA y J. A. MARINSKY, *J. Phys. Chem.* **68-1**, 258 (1964); *C. A.*, **60**, n.º 2, 6.455g (1964).
- (69) P. K. MATHUR, R. M. SATHE y CH VENKATESWARLU, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, (2) 387 (1964); *C. A.* **60**, n.º 3, 10.176e (1964).
- (70) BENT y FRENCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 568 (1941).

- (71) YOE y JONES, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16, 111, (1944).
- (72) E. HARVEY y L. MANNING, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 4.488 (1950).
- (73) MEYER y AYERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 49-53 (1957).
- (74) VENKATESWARLU R. S. y RAHGAVA-RAO V., *Anal. Chim. Acta*, 13, 79(1955).
- (75) E. ASMÚS, *Z. Anal. Chem.*, 178, 104 (1960).
- (76) K. KLAUSEN y F. LANGMYR, *Anal. Chim. Acta*, 28, 501 (1963).
- (77) A. HOLME y F. LANGMYHR, *Anal. Chim. Acta*, 36, 383 (1966).
- (78) S. E. POLCHLOPEK y J. HAROLD SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71-3, 3.280 (1949).
- (79) J. F. BELOW, R. CONMICK y C. P. COPPEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80,-2, 2.961 (1958).
- (80) K. O. WATKINS y M. M. JONES, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 809-19 (1962).
- (81) K. O. WATKINS y M. M. JONES, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1.235-9 (1962).
- (82) GOTO y KOBAYASHI, *Sci. Rep. RITU R* vol. 6 n.º 6 (1954), *C. A.* 49, 10.117a (1955).

El presente trabajo constituye la Tesis Doctoral de la autora, efectuado bajo la dirección del catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, Dr. D. Siro Arribas Jimeno y que fue presentada el 5 de julio de 1972 ante el Tribunal constituido por:

**PRESIDENTE:**

Prof. Dr. D. José Virgili Vinadé.

**VOCALES:**

Prof. Dr. D. Lucas Rodríguez Pire.

Prof. Dr. D. Siro Arribas Jimeno.

Prof. Dr. D. Enrique Casassas Simó.

**SECRETARIO:**

Prof. Dr. D. Santiago Vicente Pérez.

Habiendo sido calificado de «**SOBRESALIENTE CUM LAUDE**»

REVISTA  
DE LA  
FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE OVIEDO (ESPAÑA)

REDACCION:

DIRECTOR: *Prof. Dr. Siro Arribas Jimeno*

SECRETARIA: *Srta. Dr. R. Moro García*

La suscripción anual es de 250 pesetas para España y de 400 pesetas para el extranjero (comprendidos los gastos de envío)