

## Tesis de Posgrado

# Sobre una modificación de la técnica gasométrica de Van Slyke y su aplicación a la determinación de anhídrido carbónico total en aguas

Arechaga, Leopoldo Miguel

1941

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Arechaga, Leopoldo Miguel. (1941). Sobre una modificación de la técnica gasométrica de Van Slyke y su aplicación a la determinación de anhídrido carbónico total en aguas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0257\\_Arechaga.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0257_Arechaga.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Arechaga, Leopoldo Miguel. "Sobre una modificación de la técnica gasométrica de Van Slyke y su aplicación a la determinación de anhídrido carbónico total en aguas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1941.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0257\\_Arechaga.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0257_Arechaga.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

**SOBRE UNA MODIFICACION DE LA TECNICA GASOMETRICA**  
**DE VAN SLYKE Y SU APLICACION A LA DETERMINACION**  
**DE ANHIDRIDO CARBONICO TOTAL EN AGUAS.**

Trabajo de tesis realizado  
por

Leopoldo Miguel Arechaga

AÑO 1941

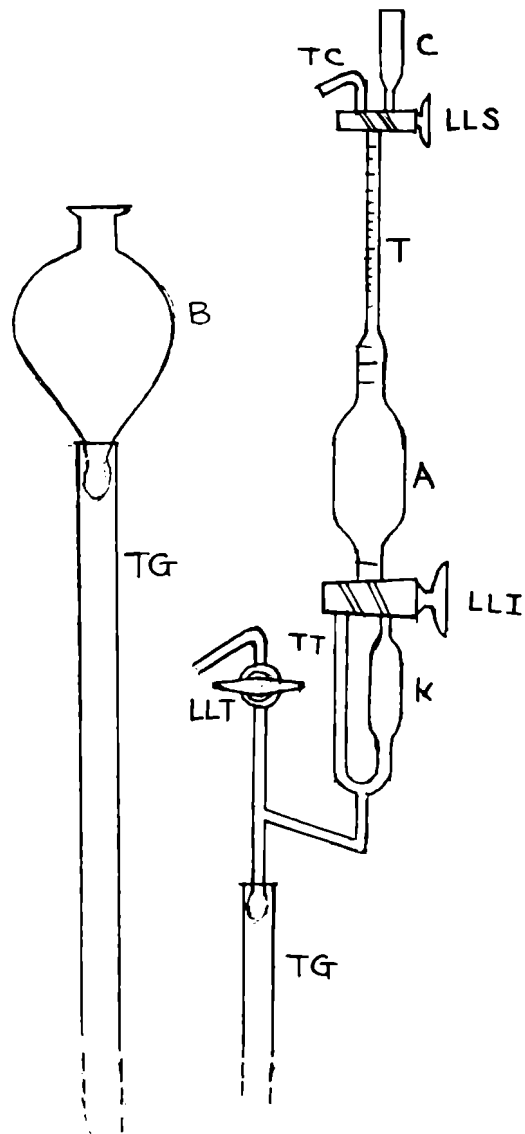
*Tesis* 257

Si se quiere determinar la masa de un gas disuelto en un líquido basta evacuar el espacio por encima de éste. El gas se separa del líquido y su presión o volumen pueden medirse. La principal dificultad del método es la re-disolución del gas cuando se aumenta de nuevo la presión. Para eludirlo se siguieron dos caminos diferentes: 1) se separó el gas de la cámara de extracción antes de reducir su volumen; 2) se separó el líquido y se redujo el volumen del gas en la cámara de extracción. El primer camino fue seguido por Swanson y Hallett (1) y el segundo por D.D. Van Slyke (2). La técnica de Van Slyke, sencilla e ingeniosa, fue inventada para determinar gases en sangre. Posteriormente también se aplicó a la determinación de los gases del agua.-

El aparato de Van Slyke está representado en el dibujo adjunto. El recinto de extracción es la ampolla A prolongada superiormente por un tubo graduado, de pequeño diámetro T. Entre la ampolla y el tubo graduado hay una porción de diámetro intermedio también graduada. El tubo T termina en una llave de tres vías LLS que lo comunica con una ceba C y un tubo curvado TC. Inferiormente la ampolla termina en otra llave de tres vías LLI que lo comunica con una cámara K de capacidad menor que la de la ampolla. Aproximadamente:  $K = 1/5 A$ . También por LLI comunica A con un tubo IT. Este tubo y K se unen más abajo y comunican con una trampa para gases de Shohl (3) provista de llave LIQ. La trampa se une a un bulbo B por medio de un tubo de goma de paredes gruesas IG de un metro de larga aproximadamente. El modelo primitivo de Van Slyke no tenía la trampa para gases (4).-

En 1924 Van Slyke y Neill (5) modificaron fundamentalmente el aparato añadiéndole un manómetro cerrado. En este aparato modificado, llamado aparato manométrico, se leen presiones en vez de volúmenes. Con ello se disminuye el error relativo del dato experimental. El aparato manométrico presenta otras ventajas, pero es menos compacto y sencillo que el descrito anteriormente. Al aparato descrito lo llamaremos en lo que sigue aparato sencillo. Es el que hemos usado.-

FCFNB



En el primitivo aparato de Van Slyke la ampolla A tenía una capacidad de 50 cc. Posteriormente se construyeron otros con ampollas de 100 cc. y hasta de 250 cc. de capacidad, con el objeto de determinar gases en agua. Nosotros usamos uno de A = 50 cc. El tubo I en los primeros aparatos tenía una capacidad de 1 cc. y estaba dividido en porciones de 0,02 cc. Las divisiones continuaban, más espaciadas, en la parte de diámetro intermedio hasta una marca de 2,5 cc. Luego se aumentó la capacidad del tubo I y el volumen contenido entre dos marcas inmediatas se redujo a 0,01 cc lo que permitió hacer lecturas con errores de 1 ó 2 milésimas de cc. Esto dependía de la distancia entre marcas consecutivas. Nosotros usamos un aparato con tubo I de capacidad igual a 1,2 cc y volumen entre marcas consecutivas igual a 0,01 cc. Una banda azul sobre fondo blanco en la pared posterior de I permitía hacer lecturas muy fáciles del volumen. La cámara K debe guardar relación con el volumen de muestra utilizado. En nuestro aparato K tenía aproximadamente 11 cc de capacidad. El tamaño de la copa G no tiene importancia. En los aparatos comunes está graduada para medir muestra y reactivos en ella. Luego, su tamaño dependerá de la muestra a usar. Un procedimiento semejante no es aconsejable evidentemente. Es preferible introducir la muestra y los reactivos con pipetas evitando un gran contacto con el aire. La copa está en el aparato porque se usa en ciertas determinaciones de gases en sangre.—

El objeto de este trabajo es decidir si el aparato sencillo de Van Slyke es o no adecuado para determinar anhídrido carbónico total en aguas. Mc Clendon en 1917 (6) lo usó con tal fin ligeramente modificado. Las conclusiones de Mc Clendon son las siguientes: "Manipulando cuidadosamente el aparato se obtiene una seguridad de 0,5 %. Para ello es necesario realizar un gran número de correcciones que no pueden tabularse como las de Van Slyke". Estas conclusiones de Mc Clendon han tenido sin duda gran importancia ya que después de él sólo una vez se aplicó el aparato sencillo para determinar anhídrido carbónico en aguas. Sólo en 1933, en la "Station de Recherches Hydrologiques de Hen-

cy" (7) se empleó <sup>del</sup> nuevo, usándose una fórmula aproximada para el cálculo del carbónico. En 1923, Hall (8) usó un aparato de Van Slyke modificado y bastante complicado. No era posible agitar un aparato tal y se necesitaban, según el inventor, nada menos que diez extracciones para asegurar la eliminación completa del carbónico del agua.-

El aparato manométrico, en cambio, se empleó para aguas. Los mismos inventores (9) lo usaron para determinar carbónico en soluciones diluidas de carbonatos y en agua destilada. Más tarde Greenberg, Haberg y Allen (10) lo usaron para determinar carbónico en el agua de mar.-

Desecharon el aparato sencillo por las conclusiones de Mc Clendon que ellos reproducen en su trabajo.-

Revisemos ahora una fórmula para el cálculo del carbónico total y discutiremos la posibilidad de su aplicación.-

Los gases que se extraen son: anhídrido carbónico, oxígeno y nitrógeno. Llamemos  $w$ ,  $v$  y  $u$  sus masas respectivas contenidas en  $S$  cc de agua tratada con ácido sulfúrico. Claro está que si no se emplea ácido libre de gases hay que tener en cuenta en el cálculo la adición hecha.-

Indiquemos con  $P$  una presión cualquiera, que casi siempre se toma igual a la presión atmosférica exterior en el momento de la determinación. Sea  $T$  la temperatura absoluta ambiente en el intervalo de tiempo que dura la determinación. Realmente la temperatura no se mantiene constante si no se trabaja en alguna habitación especial. Más seguro es proveer de una camisa de agua al aparato (\*). Este último recurso es particularmente útil por la influencia que tiene la temperatura en la solubilidad de los gases. De otro modo

(\*) El aparato manométrico lo lleva siempre. El aparato sencillo, en algunas modificaciones (11) y (12).-

do se podrían deducir fórmulas donde se tuvieran en cuenta las variaciones de temperatura en el curso de la determinación. Tales fórmulas tampoco serían exactas y además exigirían el uso de muchos factores de corrección. Mucho más natural, correcto y práctico es evitar, en lo posible, tales variaciones que corregir sus efectos. Supondremos entonces que la temperatura se mantiene constante.-

Una vez alcanzado el equilibrio entre las fases líquida y gaseosa dentro de la ampolla, pueden establecerse las siguientes relaciones:

$$W = W_1 + W_2$$

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$$

$$n = n_1 + n_2$$

Los subíndices 1 indican masas de gases en fase gaseosa y los 2 masas de gases disueltos. Todas expresadas en gramos. Se tendrá evidentemente:

$$W_2 = S C_{CO_2}, \quad \sigma_2 = S C_{O_2}, \quad n_2 = S C_{N_2}$$

donde  $C_{CO_2}$ ,  $C_{O_2}$  y  $C_{N_2}$  son concentraciones expresadas en gramos de gas por cc de líquido.-

En todo lo que sigue admitiremos las válidas de la ley de Henry-Dalton. En la forma que éste nos interesa se expresa: En un sistema líquido-gas en equilibrio la concentración de un gas en la fase líquida es proporcional a su presión parcial. Esta ley se cumple con mayor aproximación de la que necesitamos tratándose de soluciones diluidas. Este es nuestro caso y además trabajamos con presiones que no difieren entre sí más de media atmósfera. Podríamos escribir entonces:

$$C_{CO_2} = k_C p_C$$

$$C_{O_2} = k_O p_O$$

$$C_{N_2} = k_N p_N$$

donde las  $k$  son coeficientes de proporcionalidad que sólo dependen de la temperatura y las  $p$  presiones parciales. Vamos a calcular estas últimas.-

Sea  $A$  el volumen de la ampolla. Será  $A - S$  el volumen de la fase gaseosa. Además valdrán las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} \mu_c(A-S) &= P \frac{\omega_1}{\delta_c} \\ \mu_\sigma(A-S) &= P \frac{\sigma_1}{\delta_\sigma} \\ \mu_N(A-S) &= P \frac{\pi_1}{\delta_N} \end{aligned}$$

donde las  $\delta$  son densidades de los gases a  $P$  y  $T$ . Se obtienen así las siguientes fórmulas:

$$\begin{aligned} \omega_2 &= \frac{S}{A-S} k_c \frac{P}{\delta_c} \omega_1 \\ \sigma_2 &= \frac{S}{A-S} k_\sigma \frac{P}{\delta_\sigma} \sigma_1 \\ \pi_2 &= \frac{S}{A-S} k_N \frac{P}{\delta_N} \pi_1 \end{aligned}$$

Resultan entonces las expresiones siguientes para  $\omega$ ,  $\sigma$  y  $\pi$ :

$$\begin{aligned} \omega &= \omega_1 \left( 1 + \frac{S}{A-S} k_c \frac{P}{\delta_c} \right) \\ \sigma &= \sigma_1 \left( 1 + \frac{S}{A-S} k_\sigma \frac{P}{\delta_\sigma} \right) \\ \pi &= \pi_1 \left( 1 + \frac{S}{A-S} k_N \frac{P}{\delta_N} \right) \end{aligned}$$

Los paréntesis que multiplican a  $\omega_1$ ,  $\sigma_1$  y  $\pi_1$  son funciones del volumen de la fase gaseosa, del volumen del líquido, de la presión, de la temperatura, de la naturaleza del gas y de la naturaleza del líquido. Esta última aparece influyendo en el valor de  $k$  y la anterior en  $k$  y  $\delta$ .-

Simplifiquemos la escritura escribiendo el paréntesis para el carbónico así:

$$1 + \frac{S}{A-S} k_c \frac{P}{\delta_c} = |S, A-S|_c$$

y análogamente para los otros. Queda entonces:

$$\begin{aligned} \omega &= \omega_1 |S, A-S|_c \\ \sigma &= \sigma_1 |S, A-S|_\sigma \\ \pi &= \pi_1 |S, A-S|_\pi \end{aligned}$$

Cuando se alcanza el equilibrio en la ampolla de extracción se hace pasar co-



si todo el líquido a la cámara K. Queda sólo un pequeño volumen en la ampolla. Este volumen se llamará volumen residual. Luego se hace entrar mercurio en  $\Delta$  desde  $\Gamma$  y hasta que se igualen las presiones exterior e interior. Para ello hay que tener en cuenta la altura de la columna de líquido por encima del mercurio en  $\Gamma$ . Tratándose de soluciones acuosas diluidas a temperatura ambiente común, una columna líquida de altura  $h$  equivale a una columna de mercurio de altura  $h/14$ . También hay que corregir por descenso capilar del mercurio en  $\Gamma$ . Para eso se resta a la presión atmosférica obtenida de un barómetro el descenso capilar que corresponde al diámetro de  $\Gamma$ . Cuando la masa gaseosa contenida en  $\Gamma$  es muy pequeña conviene reducir la presión que actúa sobre ella de modo que el volumen leído tenga un error relativo menor. En ese caso es necesario conocer exactamente la diferencia de niveles exterior e interior. Para ello se usan algunos artificios (13). A la presión corregida que actúa sobre el gas en  $\Gamma$  la llamamos  $P$ .-

Cuando se eleva el nivel del mercurio en la ampolla, comprimiendo los gases, parte de estos se redissuelven. Debe esperarse lógicamente que aumentando el intervalo de tiempo de contacto entre líquido y gases aumenta la redissolución de estos. Luego aumentará, disminuyendo la velocidad de ascenso del mercurio y retardando la lectura una vez igualados los niveles. Van Slyke demostró experimentalmente (14) que manteniendo la velocidad de ascenso dentro de ciertos límites su influencia es despreciable. Nosotros comprobamos este resultado. En cambio el mismo Van Slyke aconseja hacer inmediatamente la lectura del volumen gaseoso. En la tabla adjunta se da un ejemplo de la variación del volumen gaseoso con el intervalo de tiempo entre la nivelación y la lectura:

Tiempo en minutos	Lecturas en cc
0	1,60
1	1,79
2	1,78
3	1,77
4	1,76
5	1,75

También podría esperarse un aumento de la masa gaseosa redissuelta al crecer el volumen de líquido residual. Von Slyke y Stedie también demostraron (15) que si el líquido no oscila antes de la igualación de los niveles y el ascenso se realiza con una velocidad adecuada la masa de carbónico redissuelta es proporcional a  $\omega_1$ . El factor de proporcionalidad es independiente del volumen  $\rho$  residual y de la temperatura  $T$ . Este hecho, aparentemente raro, fué explicado bastante satisfactoriamente admitiendo la disolución del gas en la capa superficial del líquido solamente. La masa redissuelta es así, como debe ser, proporcional a  $\omega_1$  pero no depende de  $\rho$ . Puede admitirse que un gas se disuelve rápidamente en la superficie de un líquido pero una vez saturada la capa interfacial el proceso continúa muy lentamente y obedece a las leyes de la difusión. (16). Luego si el volumen residual alcanza a cubrir la superficie del mercurio en  $\Delta$  la capa absorbente es independiente de  $\rho$ . Lo que no se puede explicar es la independencia respecto de  $T$ . Von Slyke da un factor medio que determina directa e indirectamente (17). Este factor es el factor de proporcionalidad entre carbónico hallado y carbónico redissuelto en  $\rho$  y es independiente de  $\rho$  y  $T$ . Para que pueda emplearse la corrección empírica de Von Slyke es necesario trabajar en condiciones estrictas. La velocidad de ascenso del mercurio no debe ser muy grande ni muy pequeña; no debe haber oscilaciones al igualar los niveles; debe hacerse la lectura inmediatamente.-

Nosotros nos proponemos sustituir la corrección empírica de Von Slyke por una corrección teórica. Además, nos emancipamos de las condiciones estrictas de Von Slyke. Para comprender la importancia de éstas basta decir que una oscilación al igualar niveles exige realizar de nuevo la extracción de los gases. Nosotros disolvemos los gases por encima de  $\rho$  hasta saturación de este pequeño volumen. Esto se consigue con pequeñas oscilaciones arriba y abajo de la posición de niveles iguales. Para que se alcance la saturación rápidamente conviene que el volumen  $\rho$  sea pequeño. Además existe un motivo teórico de mayor importancia: a medida que  $\rho$  es más pequeño la corrección por carbónico redissuelto disminuye y la influencia de la temperatura se hace menor.-

Sobre el mercurio de la ampolla quedan los gases extraídos y los di

disueltos en el pequeño volumen residual:

$$w_1 + w_2 \frac{p}{S}$$

$$\sigma_1 + \sigma_2 \frac{p}{S}$$

$$n_1 + n_2 \frac{p}{S}$$

Los gases se redissuelven hasta saturación de  $p$  a la presión total  $P$  y temperatura  $T$ . Sería:

$$w_1 + w_2 \frac{p}{S} = w_3 + w_4$$

$$\sigma_1 + \sigma_2 \frac{p}{S} = \sigma_3 + \sigma_4$$

$$n_1 + n_2 \frac{p}{S} = n_3 + n_4$$

donde los subíndices 3 indican masas de gases en fase gaseosa y los 4 masas de gases disueltos en  $p$ . Además hacemos la lectura del volumen gaseoso  $l_1$ :

$$l_1 \frac{P - \pi}{P} = \frac{w_3}{\delta_c} + \frac{\sigma_3}{\delta_\sigma} + \frac{n_3}{\delta_N}$$

donde  $\pi$  es la presión de vapor del agua tratada con ácido sulfúrico. Los términos sub-4 pueden escribirse:

$$w_4 = p k_c p_c$$

$$\sigma_4 = p k_\sigma p_\sigma$$

$$n_4 = p k_N p_N$$

donde las  $p$  son nuevamente presiones parciales de los gases, pero ahora por encima de  $p$ . Se cumplen evidentemente además las siguientes relaciones:

$$p_c l_1 = P \frac{w_3}{\delta_c}$$

$$p_\sigma l_1 = P \frac{\sigma_3}{\delta_\sigma}$$

$$p_N l_1 = P \frac{n_3}{\delta_N}$$

Queda entonces:

$$\omega_1 |p, A-S|_c = \omega_3 |p, l_1|_c$$

$$\sigma_1 |p, A-S|_\sigma = \sigma_3 |p, l_1|_\sigma$$

$$n_1 |p, A-S|_n = n_3 |p, l_1|_n$$

y luego:

$$\omega = \omega_3 |S, A-S|_c \frac{|p, l_1|_c}{|p, A-S|_c}$$

y análogamente para  $\sigma$  y  $n$  .-

Una vez leído el volumen  $l_1$  y asegurada su permanencia, se introduce la solución de hidróxido de sodio 0,2 N. El reactivo fija el carbónico gaseoso. Absorberá los demás gases? Para contestar esto hay que recordar que la solución de hidróxido de sodio tiene aire disuelto. Luego el problema es bastante complicado. Si la solución estuviese saturada con aire a la temperatura de la experiencia y la fase gaseosa por encima de olla, dentro de  $T_1$ , tuviese la composición del aire (el carbónico se absorbe totalmente) no habría disolución ni desprenderse de gases. Aunque la solución estuviese saturada, si la fase gaseosa tiene distinta composición que la del aire, se absorberá uno de los gases y desprenderá el otro. Lo mismo en el caso en que la solución no estuviese saturada, en que pueden además absorberse ambos. Así descriptas las cosas parecería que si se quiere calcular el carbónico por diferencia de lecturas, antes y después de la absorción con hidróxido de sodio, el método que da mayores seguridades es usar una solución de hidróxido de sodio saturada con aire. Sin embargo las cosas, en la práctica, son algo diferentes. El carbónico se absorbe rápida y totalmente. El aire, en cambio, muy lentamente. La capa superficial es muy pequeña y la profundidad del líquido relativamente grande. Las oscilaciones tendrán que ser continuadas bastante tiempo antes de que se alcance el equilibrio. Además, las continuas oscilaciones se hacen seguir en las llaves del aparato, que se aflojan y dejan entrar o salir gases. Teniendo en cuenta esto puede admitirse al hacer la lectura que sólo el car -

bónico se ha absorbido y que no ha habido absorción ni desprendimiento de aire. Para evitar el desprendimiento de aire debe hacerse sólo una ligera depresión al introducir la soda. Esta es la operación más delicada. Una depresión grande provoca desprendimiento de aire de la soda o del volumen residual que luego se absorberá difícilmente por lo dicho. Por eso Van Slyke usa soluciones sin aire. La conservación de tales soluciones complica algo el método. Con un poco de cuidado sin embargo puede evitarse el trabajo de preparar y conservar estas soluciones. Hagamos entonces la lectura  $h_2$ .

Podemos escribir:

$$h_2 \frac{P - \pi'}{P} = \frac{\sigma_3}{\delta_0} + \frac{\pi_3}{\delta n}$$

dónde  $\pi'$  es la presión de vapor de la solución adicionada de soda. Resulta así:

$$h_1 \frac{P - \pi}{P} - h_2 \frac{P - \pi'}{P} = \frac{w_3}{\delta c}$$

Tanto  $\pi$  como  $\pi'$  pueden tomarse iguales a la presión de vapor del agua pura a la misma temperatura. El descenso absoluto de la presión de vapor en ambos casos es menor que 1 mm. Salvo que las aguas sean extraordinariamente mineralizadas, que no es el caso. Luego:

$$(h_1 - h_2) \frac{P - \pi}{P} = \frac{w_3}{\delta c}$$

Y:

$$w = (h_1 - h_2) \frac{P - \pi}{P} \delta c \left| \frac{S, A - S}{c} \right| \frac{|\rho_1 l_1| c}{|\rho_1 A \cdot S| c}$$

La fórmula de Van Slyke es la siguiente:

$$w' = (h_1' - h_2) \psi \delta c \frac{P - \pi}{P} \left| \frac{S, A - S}{c} \right|$$

dónde  $\psi$  es un factor empírico válido para un manejo determinado del aparato y el apóstrofe sobre  $h_1$  indica que no se ha provocado redisolución. En realidad la fórmula dada por Van Slyke tenía otra forma.-

Vamos a transformar la fórmula fundamental obtenida para darle una forma aplicable en el cálculo.-

Sabemos que:

$$|S, A-S|_c = 1 + \frac{S}{A-S} k_c \frac{P}{\delta_c}$$

La constante de la ley de Henry-Dalton puede expresarse en función del coeficiente de absorción  $\beta$  de Dunsen:

$$k_c = \frac{\beta \delta_{c,0}}{760}$$

donde  $\delta_{c,0}$  es la densidad del carbónico a 0°C y 760 mm.-

Además:

$$\delta_c = \delta_{c,0} \frac{P}{760} \frac{273}{T}$$

luego:

$$|S, A-S|_c = 1 + \frac{S}{A-S} \beta \frac{T}{273}$$

del mismo modo:

$$|p, l_1|_c = 1 + \frac{P}{l_1} \beta \frac{T}{273}$$

$$|p, A-S|_c = 1 + \frac{P}{A-S} \beta \frac{T}{273}$$

Para:

$$\frac{1}{|p, A-S|_c} \cong 1 - \frac{P}{A-S} \beta \frac{T}{273}$$

ya que el sustituyente del segundo miembro es un número pequeño respecto de la unidad. Obtenemos así:

$$w = (l_1 - l_2) F_1 \cdot F_2 \cdot F_3 \cdot F_4$$

donde:

$$F_1 = \frac{P - \pi}{760} \frac{273}{T} \delta_{c,0}$$

$$F_2 = 1 + \frac{S}{A-S} \beta \frac{T}{273}$$

$$F_3 = 1 + \frac{P}{l_1} \beta \frac{T}{273}$$

$$F_4 = 1 - \frac{P}{A-S} \beta \frac{T}{273}$$

$F_1, F_2, F_3$  y  $F_4$  se tabulan.-

En lo anterior llegamos a deducir la fórmula:

$$\omega = \omega_3 \left| \frac{S, A-S}{c} \right| \frac{|p, l_1|_c}{|p, A-S|_c}$$

y los análogos para el oxígeno y el nitrógeno. Estas fórmulas nos dan  $\omega$ ,  $\sigma$  y  $n$ , conociendo  $\omega_3$ ,  $\sigma_3$  y  $n_3$ . El valor de  $\omega_3$  lo podemos calcular y así continuamos al desarrollo de la fórmula escrita. Para conocer  $\sigma_3$  y  $n_3$  es necesario hallar otra relación entre ellos y eso es sólo posible si se absorbe el oxígeno con algún reactivo. Obtendríamos así una masa de nitrógeno función de  $n_3$  que ocuparía un volumen conocido. Se podría calcular  $n_3$  y de él  $\sigma_3$  y por lo tanto  $\sigma$  y  $n$ .

VALORES DE  $F_1 \cdot 10^6$

$\frac{temp}{p}$ mm Hg	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
750	1792	1784	1775	1766	1757	1749	1740	1731	1721	1712	1703
1	95	86	77	69	60	51	42	33	24	14	05
2	97	89	80	71	62	53	44	35	26	17	07
3	99	91	82	74	65	56	47	38	28	19	10
4	1802	93	85	76	67	58	49	40	31	21	12
5	05	96	87	78	69	61	52	43	33	24	14
6	07	98	89	81	72	63	54	45	36	26	17
7	09	1801	92	83	74	65	56	47	38	29	19
8	12	05	94	86	77	68	59	50	40	31	21
9	14	06	97	88	79	70	61	52	43	33	24
760	17	08	99	90	81	73	64	55	45	36	26
1	19	10	1802	93	84	75	66	57	47	38	28
2	22	13	04	95	86	77	68	59	50	40	31
3	24	15	06	98	89	80	71	62	52	43	33
4	26	18	09	1800	91	82	73	64	55	45	36
5	29	20	11	83	94	85	75	66	57	48	38
6	31	23	14	05	96	87	78	69	59	50	40
7	34	25	16	07	98	89	80	71	62	52	43
8	36	27	19	10	1801	92	83	74	64	55	45
9	39	30	21	12	83	94	85	76	66	57	47
770	1841	1832	1823	1815	1806	1797	1787	1778	1769	1759	1750

VALORES DE  $V_2$  PARA  $\lambda = 50$

Temp. °C \ $\delta$	6	7	8	9	10
18	1,135	1,161	1,188	1,217	1,247
19	1,132	1,157	1,184	1,212	1,241
20	1,128	1,153	1,179	1,207	1,235
21	1,125	1,150	1,175	1,202	1,230
22	1,122	1,146	1,171	1,197	1,224
23	1,119	1,142	1,166	1,191	1,218
24	1,116	1,138	1,162	1,186	1,212
25	1,113	1,135	1,158	1,182	1,207
26	1,110	1,131	1,154	1,177	1,202
27	1,108	1,128	1,150	1,173	1,197
28	1,105	1,125	1,147	1,169	1,193



VALORES DE  $F_3$

Temp. °C. $\rho/l_1$	Temp. °C.									
	18	20	22	24	26	28	10	9	8	7
0,05	1,049	1,047	1,045	1,042	1,040	1,038				
6	59	56	54	51	48	46	1	1	1	1
7	69	66	63	59	57	54	2	2	2	1
8	79	75	72	68	65	62	3	3	2	2
9	89	85	81	76	73	69	4	4	3	3
0,10	99	94	90	85	81	77	5	5	4	3
1	109	104	98	93	89	85	6	6	5	4
2	119	113	107	102	97	92	7	7	6	5
3	128	122	116	110	105	100	8	8	7	6
4	138	132	125	119	113	108	9	9	8	7
5	148	141	134	127	121	116				
6	158	151	143	136	129	123				
7	168	160	152	144	137	131				
8	178	170	161	153	145	139				
9	188	179	170	161	153	146				
0,20	198	188	179	170	162	154				
1	208	198	188	178	170	162				
2	218	207	197	187	178	170				
3	227	217	206	195	186	177				
4	237	226	215	204	194	185				
5	247	235	224	212	202	193				
6	257	245	233	221	210	200				
7	267	254	242	229	218	208				
8	277	264	251	238	226	216				
9	287	273	260	246	234	224				
0,30	297	283	269	255	242	231				
1	307	292	278	263	250	239				
2	316	301	287	272	259	247				
3	326	311	296	280	267	254				
4	336	320	305	289	275	262				
5	346	330	314	297	283	270				
6	356	339	323	306	291	278				
7	366	348	331	314	299	285				
8	376	358	340	323	307	293				
9	386	367	349	331	315	301				
0,40	396	377	358	340	323	308				
1	405	386	367	348	331	316				
2	414	396	376	357	339	324				
3	424	405	385	365	347	331				
4	434	414	394	374	355	339				
5	444	424	403	382	364	347				
6	454	433	412	391	372	355				
7	464	443	421	399	380	362				
8	474	452	430	408	388	370				
9	484	462	439	416	396	378				
0,50	1,494	1,471	1,448	1,425	1,404	1,385				

VALORES DE  $F_4$  PARA:  $A = 50$  cc

Temp. °C \ $\rho/A-S$	0,002	0,003	0,004	0,005
18	0,998	0,997	0,996	0,995
20	0,998	0,997	0,996	0,995
22	0,998	0,997	0,996	0,995
24	0,998	0,997	0,997	0,996
26	0,998	0,998	0,997	0,996
28	0,999	0,998	0,997	0,996

El agua que se introduce en el aparato no se mide en la copa  $C$ . Hall sin embargo lo hacía (17). Tenía en su aparato una copa de 100 cc y en ella medía directamente los 25 ó 50 cc de sus muestras. De Clendenen usaba una copa de 1 cc y dejaba caer en ella, desde una pipeta, el agua que iba entrando simultáneamente en el aparato. Esto exigía un manejo cuidadoso de las llaves.— El resto de agua que quedaba en la copa se llevaba con el ácido que se introducía después del agua en el aparato. Cronberg, Haberg y Allen usaban una pipeta de 10 cc con doble esfera, para la introducción del agua (18). Nos resultó más sencillo usar una pipeta graduada, que por otra parte permitía variar el volumen de muestra. Esta pipeta estaba provista en la punta de un tubito de goma. La punta de la pipeta no alcanzaba el borde inferior del tubito de goma sino que estaba algo por encima de él. De este modo se podía apoyar perfectamente la pipeta en el agujero inferior de la copa que comunica con la llave, sin peligro de que se rompiese la punta. Se pipeteaba un volumen de agua algo mayor que el deseado. Se dejaba escurrir un poco de agua sobre el mercurio de la copa. Se introducía la pipeta en el mercurio y se apoyaba en la base de la copa. Esta operación hacía subir el nivel del líquido en la pipeta. Se medía esta diferencia de nivel. Después se bajaba el bulbo  $H$  que se dejaba al pie del aparato y se cerraba cuidadosamente la llave  $L3$  ( $L1$  estaba abierta). Se dejaba escurrir un volumen de agua igual al volumen requerido para la determinación más la diferencia de nivel observada anteriormente.

te. Se cerraba LLS y se sacaba la pipeta. Con el ácido se repetía la operación enseguida introduciendo 1 cc. Este modo de realizar las cosas impedía la introducción de aire en el aparato con el agua o el ácido. La capa de mercurio en la copa hacía de cierre hidráulico. Después de introducir el ácido quedaba en una vía de la llave parte de él. Para sacarlo se agregaba mercurio a la copa, se bajaba más el bulbo B y se abría rápidamente LLS que se cerraba enseguida. El mercurio empujaba al ácido y ocupaba su lugar. La llave LLS quedaba así sellada con mercurio y siempre en la copa una capa de mercurio.- Este sellado es importante por la fuerte depresión que se hace en la ampolla enseguida.-

La introducción del hidróxido de sodio después de la primera igualación de niveles se hacía del mismo modo. Esta operación es sin embargo más delicada. Debe hacerse la depresión suficiente para que entre el reactivo. Una gran depresión provoca la separación de aire del reactivo o del volumen residual que luego no se absorbe. Por otra parte no interesa la lectura del volumen del reactivo introducido en la pipeta, ya que puede leerse en el tubo T si se desea. Este mismo nos permite dejar en la llave LLS la parte que no entró en el aparato ya que para sacarla habría que hacer depresión y empujarla con el mercurio de la copa. La cantidad de reactivo que se agrega depende del carbónico extraído. Es suficiente 1 cc en la mayor parte de los casos. En la práctica conviene proceder así: Una vez hecha la lectura  $h_1$  se hace una pequeña depresión abriendo LLI. Se introduce la pipeta en la copa y se apoya en el agujero inferior de la misma. Se abre con cuidado LLS. Entre el hidróxido de sodio. Cuando ya no entra más se cierra LLS y se observa el nivel del líquido en T. Se repite la depresión, se hace entrar de nuevo reactivo y se vuelve a observar el nivel del líquido en T. Si el nivel alcanzado esta vez es igual al primero queda indicado que el reactivo absorbió todo el carbónico de la fase gaseosa.-

La agitación del aparato se efectúa luego de introducir el ácido y bajar el mercurio hasta el nivel de A = 90 cc. Se realiza tomándolo con ambas manos, inclinado unos 45 grados, con oscilaciones de pequeña amplitud, pero

intensas y rápidas. Dos minutos de agitación son suficientes. Después lo dejáremos cinco minutos y leamos la temperatura en un termómetro al lado del aparato.-

**TABLA DE RESULTADOS**

$l_1$ cc	0,344	0,353	0,351	0,286	0,290	0,295	1,100	1,080	1,093	1,094
$l_1$ cc	0,315	0,322	0,312	0,270	0,268	0,261	1,025	0,996	0,991	0,958
$l_2$ cc	0,205	0,210	0,204	0,218	0,215	0,214	0,198	0,210	0,200	0,195
temp °C	23	23	23	22	22	22	24	23	24	24
P mmHg	765	765	765	764	764	764	764	764	764	764
$p_{cc}$	0,135	0,135	0,150	0,130	0,130	0,220	0,170	0,170	0,190	0,250
S cc	10	10	10	10	10	10	9	9	9	9
$P/O_1$	0,428	0,419	0,481	0,481	0,485	0,483	0,117	0,171	0,191	0,240
$P/A-S$	0,003	0,003	0,004	0,003	0,003	0,005	0,003	0,004	0,005	0,006
$F_1 \cdot 10^3$ g/cc	1,785	1,785	1,785	1,791	1,791	1,791	1,773	1,782	1,773	1,773
$F_2$	1,218	1,218	1,218	1,224	1,224	1,224	1,186	1,191	1,186	1,186
$F_3$	1,374	1,366	1,442	1,431	1,435	1,755	1,099	1,149	1,163	1,204
$F_4$	0,997	0,997	0,996	0,997	0,997	0,997	0,997	0,996	0,996	0,995
$\omega' \cdot 10^3$	0,307	0,316	0,325	0,151	0,166	0,180	1,929	1,878	1,910	1,922
$\omega \cdot 10^3$	0,328	0,332	0,337	0,163	0,166	0,180	1,905	1,909	1,927	1,922
$CO_2(VS)$ ppm	34	35	36	17	18	20	241	235	239	240
$CO_2$ ppm	36	37	37	18	18	20	238	239	241	240
$CO_2$ titulado ppm	38	38	38	20	20	20	244	244	244	244

**TABLA DE RESULTADOS**

$l'_1$ cc	1,790	1,730	1,720	1,780	1,790
$l_1$ cc	1,655	1,665	1,650	1,695	1,725
$l_2$ cc	0,190	0,195	0,195	0,205	0,205
temp °C	25	22	19	24	24
P mm Hg	755	760	761	759	759
$\rho$ cc	0,250	0,235	0,210	0,165	0,130
S cc	9	9	9	9	9
$\rho/l_1$	0,151	0,081	0,067	0,097	0,075
$\rho/A-S$	0,006	0,003	0,003	0,004	0,003
$F_1 \cdot 10^3$ g/cc	1,738	1,781	1,810	1,761	1,761
$F_2$	1,182	1,197	1,212	1,186	1,186
$F_3$	1,125	1,073	1,064	1,082	1,063
$F_4$	0,995	0,997	0,997	0,997	0,997
$\omega' 10^3$	3,342	3,329	3,403	3,345	3,365
$\omega 10^3$	3,368	3,355	3,386	3,355	3,362
CO <sub>2</sub> (V.S.) ppm	418	416	425	418	421
CO <sub>2</sub> ppm	421	419	423	419	420
CO <sub>2</sub> titulado ppm	430	430	430	430	430

## CONCLUSIONES.

## FORMA

De los ensayos realizados se deduce que al aplicar la nueva fórmula (con correcciones teóricas) se obtiene una mayor reproductividad de los resultados que con la de Van Slyke (con corrección empírica). Luego, la técnica modificada es más precisa.-

En las tablas de resultados anteriores aparecen cuatro grupos de determinaciones. Los errores probables de los promedios de cada grupo se dan en la tabla que sigue:

### ERRORES PROBABLES DE LOS PROMEDIOS

	<u>Van Slyke</u>	<u>Nueva fórmula</u>
1	1,6 %	0,9 %
2	4,8 "	3,6 "
3	0,5 "	0,3 "
4	0,4 "	0,2 "

El alto valor del error en el grupo 2 se debe indudablemente al error relativo elevado que se comete en la lectura de los pequeños volúmenes gaseosos que intervienen en esos ensayos.-

-.-

Con fines comparativos prácticos se dan también en las tablas de resultados los valores hallados por volumetría (24). Las diferencias encontradas pueden deberse al error que se comete trabajando en volumetría, en condiciones comunes, sin material controlado y sin corregir por temperatura.-

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

FOFBA

- 1) A.A. Swenson y G.A. Hallett. J. Am. Chem. Soc. (1915), 37, 2490.-
- 2) D.D. Van Slyke. J. Biol. Chem. (1917), 30, 347.-
- 3) A.F. Shohl. J. Biol. Chem. (1923), 56, 125.-
- 4) D.D. Van Slyke. *ibid.*-
- 5) D.D. Van Slyke y J.M. Neill. J. Biol. Chem. (1924), 61, 523.-
- 6) J.F. Mac Clendon. J. Biol. Chem. (1917), 30, 259 y 265.-
- 7) Station de Recherches Hydrologiques-Nancy Rapport 2<sup>me</sup> semestre, (1933).-
- 8) F.G. Hall. J. Biol. Chem. (1923), 55, 751.-
- 9) D.D. Van Slyke y J.M. Neill. *ibid.*-
- 10) D.H. Greenberg, E.F. Hoberg y E.C. Allen. Ind. Eng. Chem. An. Ed. (1932), 4, 300.-
- 11) D.D. Van Slyke y J.M. Neill. *ibid.*-
- 12) D.D. Van Slyke y W.C. Stadie. J. Biol. Chem. (1921), 49, 3.-
- 13) D.D. Van Slyke y W.C. Stadie. *ibid.*-
- 14) D.D. Van Slyke y W.C. Stadie. *ibid.*-
- 15) D.D. Van Slyke y W.C. Stadie. *ibid.*-
- 16) J.H. Coats. Chemical News (1920), 121, 265.-
- 17) D.D. Van Slyke y W.C. Stadie. *ibid.*-
- 18) F.G. Hall. *ibid.*-
- 19) D.H. Greenberg, E.F. Hoberg y E.C. Allen. *ibid.*-
- 20) I.H. Kolthoff y E.B. Sandell. <sup>n</sup>Quantitative Inorganic Analysis, Pág. 527 - Ed. Mac Millan; N. York (1937).-