J. Herrero

DOSIFICACIÓN DE LA NICOTINA
EN LOS TABACOS

SB275

H40

The B. H. Hill Library

North Carolina State
University

SB275

H40

This book was presented by
THE FRIENDS OF THE LIBRARY

NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY LIBRARIES

S01948847 +

**THIS BOOK IS DUE ON THE DATE
INDICATED BELOW AND IS SUB-
JECT TO AN OVERDUE FINE AS
POSTED AT THE CIRCULATION
DESK.**

Al Excmo. Srmo.

Conde de Macedo en
prueba de consideración
y respeto dedico esta ejemplar

El Tutor

DOSIFICACIÓN DE LA NICOTINA
EN LOS TABACOS

INSTRUCCIONES

PARA LA

DOSIFICACIÓN DE LA NICOTINA EN LOS TABACOS

Recopilación de artículos publicados en el

BOLETÍN DE TABACOS Y TIMBRE

FORMULADAS POR

D. PAULINO JOAQUÍN HERRERO

Ingeniero 1.º de las Oficinas centrales
de la Compañía Arrendataria de Tabacos, encargado del Laboratorio y Director
de los ensayos de cultivo del tabaco de la expresada Sociedad.

CON UN PRÓLOGO DE

D. ISIDRO TORRES MUÑOZ

*Subdirector de la Compañía Arrendataria
de Tabacos.*

MADRID

IMPRENTA DE LOS HIJOS DE M. G. HERNÁNDEZ

Libertad, 16 duplicado, bajo.

1900

Al Excmo. Señor

D. Eleuterio Delgado Martín,

*Director Gerente
de la Compañía Arrendataria de Tabacos,*

*En prueba de cariño y
consideración,*

El Autor

PRÓLOGO

«No soy quién» para escribir ningún prólogo, y desde luego carezco de competencia, absoluta y totalmente, para escribirlo con motivo de un libro sobre análisis química.

Pero me lo pide con insistencia el autor de este libro, no obstante mis repetidas excusas; me es doloroso no complacerle, pues le quiero mucho, y escribo estas líneas, que llevan el nombre de prólogo, para que no eche á mala parte una resistencia invencible mía.

Y esto sentado, ¿qué he de decir yo á guisa de prólogo?

Por lo pronto, me ocurre consignar un hecho: el de que se ha enriquecido notablemente la bibliografía sobre Tabacos desde que la Compañía Arrendataria se encargó de la administración de la Renta que lleva aquel nombre.

Reducida antes á los documentos oficiales, ha recibido después el impulso que es consiguiente á la afición á un asunto.

Se limitaban aquéllos al estudio financiero de la Renta de Tabacos, no la abarcaban en la complejidad de las cuestiones administrativas que implica su gestión, y menos llegaban al estudio de las técnicas que ésta implica también.

Comenzó este florecimiento, que pudiera decir, de la literatura sobre tabacos con el libro del Director Gerente de la Compañía, D. Eleuterio Delgado, *La Renta de Tabacos*, de 800 páginas en 4.º mayor, publicado en 1897, y continuó con el *Curso de fabricación de tabacos*, del Ingeniero D. Francisco Carmona, cuyo tomo I, publicado en este año, consta de 458 páginas, también en 4.º mayor.

Continuando la serie, ve ahora la luz este interesante estudio técnico del Sr. Herrero que, como el Sr. Carmona, presta sus inteligentes servicios á la citada Compañía.

No quiere esto decir que en el citado período no se hayan publicado más libros sobre tabacos, que los de que son autores dichos señores, pues la cuestión del cultivo de tal planta ha servido de tema á otras publicaciones de escritores, que no sirven á la Compañía; pero suponen éstas en conjunto mucho menos que las mencionadas.

El estudio del Sr. Herrero tiene el mérito de que populariza un importante asunto de la química analítica, el de la determinación de la nicotina en los tabacos, estudiando

además la «proporción, propiedades y reactivos de la nicotina y sus sales», y presentando un cuadro, en fin, de la «riqueza en nicotina de los tabacos».

Es el de la riqueza en nicotina uno de los varios análisis á que pueden someterse los tabacos, y el más interesante de ellos porque tiene por objeto la sustancia característica de aquel producto, pues el tabaco es tabaco y no otra cosa porque tiene nicotina.

Que el Sr. Herrero ha conseguido el objeto de popularizar el modo de determinar la nicotina que contienen los tabacos, se pone de manifiesto con sólo decir que ha estudiado detalladamente los «productos y reactivos necesarios para el ensayo», el «material necesario para el mismo y el fin á que responde», la «manera de operar» y la «determinación exacta de la nicotina».

No hay otras cuestiones que estudiar para capacitarse á fin de analizar la nicotina en los tabacos, y por consiguiente, consultando el estudio del Sr. Herrero, se capacita cualquiera para el trabajo en poco tiempo.

Contiene además éste unas tablas utilísimas para la *determinación* del tanto por 100 de nicotina, sin que el operador necesite recurrir á cálculo alguno.

No cabe, pues, dar mayores facilidades á las personas que quieran hacer estudios directamente sobre el asunto.

Decir más acerca del libro del Sr. Herrero, emitiendo juicio sobre los puntos de que trata, sería pretensión necia en mí; y con esta in-

competencia mía quien padece á la postre es el autor, porque supuesto el concepto que personas autorizadas tienen formado de su inteligencia y de su ilustración, seguramente habrá en su trabajo datos y juicios que merezcan llamar la atención de las personas doctas.

I. TORRES MUÑOZ.

CAPÍTULO I

Nociones preliminares.

Aun cuando la nicotina no determina por sí sola la calidad de un tabaco, su proporción ejerce tan decisiva influencia en las propiedades de los mismos, que bien puede decirse es el principio inmediato que más interesa conocer cuando del análisis de esta clase de productos se trata; pero si bien es cierto que este dato nunca debe faltar en todo análisis de tabaco, su determinación no siempre interesa hacerla con absoluta exactitud, para lo cual sería preciso seguir un procedimiento cuya ejecución lleva consigo operaciones algo complicadas y que reclaman de parte del experimentador especial cuidado, mucha atención y cierta práctica en manipulaciones de química; de aquí que rara vez se ponga en práctica para la determinación de la nicotina el procedimiento exacto, acudiendo de ordinario al método industrial, el cual, además de ser menos costoso, es suficientemente preciso, más expedito, más sencillo, susceptible de poderse ejecutar

con él varios ensayos á la vez y capaz de ser convertido en método exacto, como tendremos ocasión de demostrar en el curso de estas instrucciones.

Las razones expuestas nos han hecho dar la preferencia al procedimiento industrial, si bien se tratarán después con igual extensión los procedimientos para la determinación exacta, toda vez que hay que recurrir á ellos para los análisis de las *muestras-tipo* que sirven de término de comparación en los ensayos industriales.

Para que los resultados obtenidos siguiendo el procedimiento industrial merezcan confianza, es preciso disponer el ensayo en condiciones especiales, que sin ser difíciles de conseguir, presentan, no obstante, sus dificultades á causa de no hallarse contruídos los aparatos en el comercio, teniendo, por tanto, que montarlos el mismo operador.

Con el fin de evitar en cuanto sea posible las dificultades que puedan ofrecerse, se estudiarán detalladamente los productos y reactivos necesarios para el análisis, el material que debe emplearse en el mismo y la manera de operar, presentando al describir los procedimientos, las figuras de los aparatos y ejemplos numéricos.

El procedimiento que vamos á describir para la dosificación industrial de la nicotina está fundado en los seis principios siguientes:

1.º La solubilidad de las sales de nicotina en el agua saturada de cloruro de sodio (sal común, sal de cocina)

2.º El desplazamiento de la nicotina de sus sales por una base más enérgica.

3.º La poca solubilidad de la nicotina libre en el agua saturada de cloruro de sodio.

4.º El empleo del éter como disolvente de la nicotina libre.

5.º La dosificación de la nicotina por medio de un líquido ácido valorado.

Y 6.º La comparación de los tabacos en experiencia con otro tipo cuya dosis de nicotina esté perfectamente determinada.

Supongamos, para aclarar las ideas y comprender mejor el fundamento de los principios consignados, que se hacen digerir en volúmenes iguales de agua salada, preparada á saturación, pesos idénticos de diversos tabacos que posean el mismo grado de humedad, entre los cuales se encuentre un tabaco tipo cuya dosis de nicotina se conoce con toda exactitud. Al cabo de veinticuatro horas se habrán terminado los fenómenos de la difusión y el agua salada formará con cada uno de los tabacos jugos coloreados que contendrán en disolución cantidades de sales de nicotina exactamente proporcionales á los tantos por ciento que posean los tabacos sometidos á ensayo.

Si ahora se tratan volúmenes iguales de los jugos resultantes, por una disolución de potasa, con el fin de descomponer las sales de nicotina, dejando libre este alcaloide, aplicando una misma cantidad de éter sulfúrico para disolverla, y después se consigue por cualquier medio mecánico el reparto de la nicotina entre sus disolventes, una vez establecido el equilibrio, los volúmenes de éter nicotinoso obtenidos contendrán cantidades de nicotina proporcionales á los tantos por

ciento absolutos de los tabacos en experiencia.

Dosificando la nicotina en los residuos de la evaporación de volúmenes iguales de éter por medio de un líquido ácido valorado, se obtendrán los tanto por ciento relativos de nicotina para cada clase de tabaco ensayado, y refiriendo éstos al del tabaco tipo resultarán los tanto por ciento absolutos para los mismos.

CAPÍTULO II

Productos y reactivos necesarios para el ensayo.

Cloruro de sodio.—El cloruro de sodio que se vende en el comercio con el nombre de sal común, nunca es puro, pues sabido es que contiene de ordinario materias orgánicas, ácido sulfúrico, magnesia, cal, potasa y sustancias insolubles en el agua; de aquí que convenga cerciorarse de su estado de pureza, para en caso de no encontrarle bastante aceptable, purificarlo por repetidas cristalizaciones.

El cloruro de sodio químicamente puro es una sal incolora, inodora, desabor salado característico. Su densidad es de 2,078 (Karsten) ó 2,145 (Kopp). Cristaliza en el primer sistema, ya en cubos aislados, ya aglomerados, formando especie de tolvas. Los cristales son anhidros, pero contienen siempre agua de interposición. Se funde al calor rojo y á mayor temperatura se volatiliza. Su solubilidad aumenta muy poco con la temperatura, pero siempre ésta es más rápida en agua hirviendo que en agua fría

El empleo de esta sal en el ensayo tiene por fundamento utilizar la propiedad que posee la nicotina libre de ser apenas soluble en el agua saturada de cloruro de sodio, siendo en cambio solubles en dicho vehículo sus sales, por cuya razón, en lugar de obtenerse los jugos de tabaco en agua destilada ú otro medio cualquiera, se preparan con agua salada á saturación.

El modo como se aplica la expresada sal en el ensayo es en disolución acuosa á saturación, pudiéndose preparar ésta en caliente y en frío.

Para preparar la disolución en frío basta echar en un volumen cualquiera de agua, á ser posible destilada, una cantidad de cloruro de sodio tal que siempre quede en el fondo de la vasija sal por disolver después de remover perfectamente el líquido.

La cantidad de cloruro de sodio que hay que agregar al agua para obtener la saturación corresponde en la práctica á un 30 por 100 próximamente con relación al peso del agua empleada.

Cuando se observa que no se disuelve más la sal, se filtra el líquido según puede verse en la figura 1.^a

Para preparar la disolución en caliente se echa un exceso de sal en el recipiente que contenga el agua y se pone á hervir agitando constantemente el líquido, y una vez que éste rompe á cocer, se retira del fuego y se filtra del modo que ya queda dicho. Operando de esta segunda manera se obtiene la saturación más pronto.

De cualquier suerte que se prepare la disolución, puede admitirse que está á saturación cuan-

Fig. 1.^a

do marque á la temperatura de 15° centígrados 25 grados del areómetro de Baumé.

Como que de este líquido se hace gran consumo en los análisis que nos ocupan, conviene preparar de una vez grandes cantidades.

Se emplea esta disolución poniendo en ella el polvo de tabaco en maceración, como tendremos ocasión de estudiar al ocuparnos del modo de operar en la preparación de los jugos de tabaco.

Hidrato potásico.—Esta base es conocida en el comercio con los nombres de potasa cáustica, piedra de cauterio y álcali vegetal. Al estado de pureza es sólido, blanco, amorfo, fusible y volátil, de fractura algo fibrosa y peso específico de 2 aproximadamente. Es deliquescente, absorbe rápidamente la humedad y el ácido carbónico del aire, muy soluble en el agua produciendo elevación de temperatura, soluble en el alcohol, fusible al rojo sombra y volátil al rojo blanco.

Es una base muy enérgica y cáustica, se une á la mayor parte de los ácidos y descompone un gran número de sales poniendo en libertad los óxidos ó hidratos metálicos, muchos de los cuales se redisuelven en un exceso de potasa.

No desprende olor alguno, siendo su sabor de lejía picante; corroe las materias orgánicas y su disolución concentrada y caliente disuelve los tejidos animales. Es, por tanto, uno de los venenos más temibles, cuyos efectos se atenúan y contrarrestan con bebidas ácidas que neutralizan la potasa.

Generalmente se prepara descomponiendo el carbonato potásico disuelto en diez partes de

agua hirviendo, con una lechada de cal que debe añadirse poco á poco.

El hidrato así preparado se llama *potasa á la cal* y no es puro. Para purificarlo hay que disolverle en alcohol dentro de un frasco grande, mantener la disolución tranquila para que se reúnan en el fondo del frasco las sales insolubles en el alcohol que contenga la potasa á la cal, sacar el líquido claro con un sifón cebado con alcohol, poner en una retorta bastante capaz la disolución alcohólica de potasa y unir á su pico un condensador, calentar la retorta al baño de maría hasta recoger la mitad, ó á lo sumo los dos tercios, del alcohol que sirvió de disolvente, para evitar sea corroído el vidrio de la retorta, lo cual ocurriría si la concentración del líquido fuera mayor, y el contenido de la retorta se echa en un perol de plata, donde se calienta debajo de una chimenea para vaporizar el alcohol que aún queda y dejar seco el hidrato potásico, que en seguida se funde y se vierte líquido sobre una piedra de jaspe, haciendo sobre la pasta, antes que acabe de solidificarse, unas rayas cruzadas para que sea después fácil partirla en tablillas. El hidrato así purificado se llama *potasa al alcohol*.

Tanto una clase de potasa como otra, pero más comúnmente la que se apellida á la cal, se vierten cuando están fundidas en un molde llamado *riclera*, de donde sale en cilindros, llamándose potasa en cilindros ó en tabla, según la forma en que aparece en el comercio.

El empleo de esta base en la dosificación de la nicotina es al estado de disolución acuosa que marque 20° Baumé, estando fundada su aplica-

ción en la propiedad que tiene esta base de descomponer las sales de nicotina dejando libre este alcaloide.

Para preparar la disolución debe emplearse la potasa llamada en el comercio potasa al alcohol, ó bien la potasa á la cal purificada del modo que queda dicho, bastando para obtener la disolución ir echando poco á poco en un volumen cualquiera de agua destilada la potasa cáustica hasta que el líquido marque al areómetro de Baumé 20 grados, lo cual se consigue en la práctica empleando aproximadamente un 25 por 100 de potasa con relación al agua empleada.

Tintura de tornasol.—Se prepara este reactivo con el tornasol del comercio que, como se sabe, está constituido por una sustancia azul combinada con la cal y mezclada con materias inertes, tales como el yeso, la greda, el almidón, etc.

El compuesto orgánico colorante que contiene posee la propiedad de ofrecerse de color azul en presencia de los álcalis y rojo en presencia de los ácidos: tal es el principio en que está fundado el empleo del tornasol como reactivo

Para preparar la tintura de tornasol, se reduce á polvo en un mortero una parte de tornasol en panes y se pone en digestión con seis partes de agua destilada á un calor débil; se agita de tiempo en tiempo el líquido y pasadas veinticuatro horas se filtra.

También se prepara este reactivo haciendo hervir el tornasol pulverizado con alcohol de 85°, agregando después seis ú ocho partes de agua

destilada, á cuyo líquido calentado y filtrado se debe añadir una parte de alcohol.

Preparado el líquido como queda dicho, es azul y ofrece reacción alcalina muy marcada, por cuya razón su empleo en esta forma constituiría un reactivo poco sensible á la acción de los ácidos, por cuanto éstos deberían saturar todos los álcalis contenidos en el líquido antes de hacer cambiar su coloración; de aquí el que haya que sensibilizar la tintura de tornasol así preparada para emplearla en los análisis.

Modo de sensibilizar la tintura de tornasol.—Para sensibilizar la tintura de tornasol se divide el líquido preparado del modo que queda dicho en dos partes aproximadamente iguales, colocándolas en dos cápsulas de porcelana; después se agrega gota á gota á una de las dos mitades ácido sulfúrico muy diluído, agitando constantemente el líquido. Cuando la tintura de tornasol pasa del color azul al rojo, se suspende la operación y se reúne nuevamente el contenido de las dos cápsulas, debiendo tomar otra vez la mezcla el color azul.

Cuando todo el líquido esté bien mezclado se vuelve á separar en dos mitades, agregando sobre una de ellas ácido sulfúrico muy diluído, como ya se deja dicho, hasta que el color azul que ofrecía en un principio la mezcla se ponga rojo, en cuyo caso se suspende la operación y se vuelve á reunir el contenido de las dos cápsulas.

Después de varias operaciones de este orden, en cada una de las cuales se neutraliza la mitad de los álcalis del líquido que se prepara, se llega

á obtener una tintura de color violáceo muy sensible, de una parte á los álcalis que la ponen azul, y de otra á los ácidos que la enrojecen.

Este reactivo puede sufrir fácilmente fermentaciones que le decoloran, por cuyo motivo se debe conservar en frasco de tapón esmerilado, poniendo en su fondo un poco de cloroformo puro para que, obrando como antiséptico, impida toda clase de fermentación.

Los cambios de coloración del tornasol no se distinguen bien á la luz artificial, pero se puede, no obstante, hacer uso del reactivo de noche iluminando el local con la luz monocromática del sodio, en cuyo caso el tornasol azul aparecerá negro y el tornasol rojo incoloro.

La luz monocromática del sodio se puede producir manteniendo en el fuego de reducción de un mechero de Bunsen ó lámpara de alcohol un alambre de platino terminado por un bucle que soporte una perla de cloruro de sodio fundido, ó bien una pequeña cápsula formada con hilos de platino, que retenga por capilaridad la expresada sal en fusión.

Papel de tornasol.—Para preparar el papel de tornasol, basta agregar á la tintura del mismo nombre, sensibilizada como queda dicho, una cantidad insignificante de ácido sulfúrico diluido, ó disolución de potasa cáustica, con lo cual se obtendrán líquidos rojo ó azul. Se vierten estos líquidos en cubetas planas, tales como las empleadas en fotografía, y se introducen en ellas las hojas de papel que se vayan á preparar, cuidando que éstas sean blancas, sin cola y de estruc-

tura un poco más compacta que el papel filtro.

Cuando las hojas están bien embebidas de los respectivos líquidos, se las saca del baño y se las pone á secar, conservándolas después de cortadas en tiras en frascos bien tapados.

El papel así preparado, tanto rojo como azul, debe poseer una coloración franca sin ser muy intensa.

Se emplea este reactivo en la dosificación de la nicotina indistintamente bajo la forma de tintura ó de papel sensibilizado con ella.

Éter.—El éter que se emplea en los ensayos de nicotina es el óxido de etilo ($C^4 H^{10} O$), conocido en el comercio con los nombres de *éter ordinario* y *éter sulfúrico*.

Químicamente puro, es un líquido completamente neutro, incoloro, de olor característico, sabor acre y cáustico, muy refringente, límpido y de una gran movilidad. Su densidad al estado líquido es de 0,723 á 12°,5 (Gay-Lussac); á 0°, dicha densidad es de 0,736. La densidad de sus vapores es de 2,565 con relación al aire tomado por unidad. Hierve á 35°,6 (Gay-Lussac) bajo la presión de 0^m,760. Enfriado á —31° se cristaliza en láminas blancas y brillantes.

Tanto al estado líquido como al de vapor es extremadamente inflamable, por cuya circunstancia debe manejarse con gran precaución cuando se trate de calentar ó se opere con él cerca de alguna llama. Su vapor mezclado con el aire produce una mezcla detonante de gran violencia.

El agua disuelve próximamente $\frac{1}{9}$ de su peso de éter, y éste $\frac{1}{60}$ de su volumen de agua.

La densidad de una solución acuosa saturada de éter á 12° es de 0.983 (H. Schiff); á mayor temperatura el agua disuelve menos éter.

El alcohol se mezcla con el éter en todas proporciones; la densidad de estas mezclas viene dada por la fórmula de interpolación

$$D=0,729+0,000966\ p-0,00000222\ p^2$$

en la cual p representa la proporción centesimal del alcohol (1).

Agitado el éter en el aire, desarrolla una pequeña cantidad de ácido acético, cuya formación se favorece en presencia de la potasa; esta oxidación va acompañada de producción de ozono.

En presencia de un hilo de platino incandescente el vapor de éter se oxida con mucha mayor rapidez, produciendo aldehído y ácido acético, permaneciendo el hilo de platino incandescente por efecto del calor producido por la combustión del éter.

Es un excelente disolvente para gran número de sustancias orgánicas, resinas, grasas, alcaloides, etc.

El empleo del éter en la dosificación de la nicotina es como disolvente de la misma, teniendo además la propiedad de mezclarse en débil proporción con el agua, por cuya doble circunstancia puede introducirse dentro de los tubos que contienen el jugo de tabaco sin mezclarse con él, y en cambio arrastra del mismo, disolviéndola, toda

(1) Schiff, *Anales de Química y Farmacia*, tomo CXI, página 373.

la nicotina que deja libre la potasa en el seno de los jugos al reaccionar sobre las sales de nicotina.

Aun cuando no es de absoluta necesidad que el éter sea químicamente puro, cuando se aplica el procedimiento industrial en la dosificación de la nicotina, es de recomendar que se use todo lo puro que sea posible, pues de otra suerte al emplearle se produce el fenómeno de reducirse el volumen del éter invertido, circunstancia que debe tenerse en cuenta al calcular la cantidad que del mismo ha de ponerse para el ensayo.

De la explicación del expresado fenómeno nos ocuparemos al tratar de ciertos detalles relacionados con el modo de operar.

Conviene, pues, en vista de lo expuesto, dar á conocer, aun cuando sea de un modo breve, las adulteraciones de que es objeto el éter del comercio y la manera de purificar este producto.

Al ocuparnos de las propiedades del éter se ha dicho que éste puede disolver $\frac{1}{60}$ de su volumen de agua, y que con el alcohol se mezcla en todas proporciones; pues bien, en estas dos particularidades está basada la principal adulteración del compuesto que nos ocupa.

Se trata, pues, de reconocer si el éter contiene alcohol, pues el agua la admite en pequeña proporción, y caso de contener alguna cantidad, siempre se incorpora mezclada con alcohol, por ser así más fácilmente soluble.

Para hacer este reconocimiento basta colocar en una probeta graduada un volumen cualquiera de agua, cuidando de marcar perfectamente su nivel y echar encima una cantidad del éter que se examina exactamente medida; se agita bien la

mezcla, y una vez el líquido en reposo, se observa si el nivel del agua ha variado ó no. Si no ha cambiado, puede admitirse que el éter está exento de agua y alcohol; pero si, por el contrario, el nivel del agua se eleva, es prueba de que el éter contenía alcohol, agua ó ambas cosas á la vez, pues mezclándose estos dos líquidos con el agua puesta para el ensayo, aumentará el volumen de ésta en igual proporción que disminuirá el del éter; el aumento en volumen del agua, ó lo que es igual, la disminución del volumen del éter nos expresará la cantidad de alcohol y agua contenida en el éter ensayado, pudiéndose apreciar separadamente dichos dos líquidos sin más que someter á una destilación el líquido que queda en la probeta después de decantado perfectamente el éter que sobrenada en el agua.

Aun cuando el agua y el éter son transparentes é incoloros, se distingue con facilidad la separación de los dos líquidos después de mezclados, pues el éter, por efecto de su menor densidad, flota en el agua, separándole de ésta una ligera capa de espuma que siempre se produce al remover el líquido, y que, por reposo de éste, nunca se fija en el nivel del éter, sino en el del agua, sirviendo, por tanto, de guía para decantar, por cuanto está colocada entre el nivel superior del agua y el inferior del éter.

Si se quiere hacer más visible la separación de los dos líquidos, bastará teñir el agua con una materia colorante cualquiera que sea insoluble en el éter, y si no se dispone de ellas, puede conseguirse igual resultado echando unas gotas de tinta de escribir en el agua.

Cuando, por efecto de agitar demasiado enérgicamente el éter con el agua, se produce una capa de espuma de un espesor tal que dificulte decantar el éter, puede deshacerse con facilidad dicha espuma, agregando al líquido una pequeña cantidad de éter.

Fig. 2.^a

El éter impuro se puede purificar lavándolo con agua, siendo suficiente para esto mezclarlo con dicho líquido y después de reposo decantar el éter y rectificarlo.

También puede purificarse sometiéndole directamente á una destilación fraccionada, haciendo uso de un alambique apropiado, el cual puede montarse en el mismo laboratorio cuando no se posee el aparato, del modo que da idea la figura 2.^a

En esta destilación el éter pasa en primer lugar, puesto que, como ya hemos dicho, hierve á unos 35° , quedando en el matraz el agua y el alcohol, que lo hacen á mayores temperaturas, no debiendo acercarse nunca en esta operación á la temperatura de ebullición del alcohol, que es de $78^{\circ},5$, porque entonces destilaría éste con el éter.

En la práctica se consigue un buen funcionamiento del aparato con una temperatura del baño de maría comprendida entre 50 y 60 grados centígrados, siendo de aconsejar como medida de precaución apagar el fuego cuando el termómetro colocado en el agua marque 60° y dejar funcionar el alambique sin fuego hasta que el termómetro acuse unos 40 grados, en cuyo caso se volverá á aplicar el fuego al baño de maría para que el agua se ponga nuevamente á 50 ó 60 grados.

Cuando fuera de temer que el éter hubiera arrastrado en la destilación algo de alcohol, se le puede privar de éste por un lavado con agua seguido de un tratamiento con $\frac{1}{6}$ de su peso aproximadamente de cal ó carbonato de potasa, con objeto de desecarle, rectificando el producto obtenido de esta operación al baño de maría.

También puede contener el éter ácido sulfuroso producido durante su preparación.

Se purifica el éter de dicho ácido agitándole con peróxido de manganeso en polvo, que debe agregarse poco á poco á causa de la elevación de temperatura que se produce.

Cuando se quiera obtener éter perfectamente puro y anhidro, es preciso aún tratarle por el sodio y someterle á una nueva destilación.

Todas estas manipulaciones, aun cuando sen-

cillas, exigen gran cuidado en la manera de operar, en razón á ser el éter y sus vapores altamente inflamables; por esta circunstancia, siempre que se necesite emplear éter puro, debe adquirirse de una casa de productos quimicos que goce de buen crédito en el comercio.

Carbonato de sosa.—La sal de sosa que se emplea en el ensayo que nos ocupa es un hidrato del carbonato disódico ($\text{C O}^3 \text{Na}^2$) que responde á la fórmula $\text{C O}^3 \text{Na}^2 + 10 \text{H}^2 \text{O}$ y que se obtiene por cristalización de disoluciones concentradas del carbonato neutro ó disódico; mas como quiera que esta sal forma varios hidratos, reuniéndose en su consecuencia de sus disoluciones concentradas cristales que contienen distinto número de moléculas de agua, conviene recordar en qué condiciones se produce cada uno de estos hidratos.

El hidrato $\text{C O}^3 \text{Na}^2 + 10 \text{H}^2 \text{O}$ se origina cuando la cristalización se efectúa á temperaturas inferiores á 25° y próximas á 0° .

El hidrato $\text{C O}^3 \text{Na}^2 + 7 \text{H}^2 \text{O}$ se obtiene por cristalización á $+ 25^\circ$ de la disolución sobresaturada.

El hidrato $\text{C O}^3 \text{Na}^2 + 5 \text{H}^2 \text{O}$ se forma por eflorescencia á $+ 12^\circ$ del hidrato $\text{C O}^3 \text{Na}^2 + 10 \text{H}^2 \text{O}$.

Y por último, el hidrato $\text{C O}^3 \text{Na}^2 + \text{H}^2 \text{O}$ tiene lugar por eflorescencia de la misma sal á $+ 37^\circ, 5$.

El primero de los hidratos enumerados se vende en el comercio bajo el nombre de *cristales de sosa*, ofreciéndose bajo la forma de prismas romboidales ó pirámides truncadas, reunidas por sus bases, que tienen de peso específico 1,463. Es

incolore, inodoro, de sabor acre ligeramente cáustico y de reacción alcalina. Su solubilidad en el agua aumenta con el calor hasta 38°, á cuya temperatura 100 partes de agua disuelven 1142,17 de sal.

La solubilidad de la sal anhidra es mayor á medida que el calor aumenta, hasta llegar á 104°, que es el punto de hervor de la disolución saturada.

La tabla siguiente da, según tres autores, la cantidad de carbonato de sosa que se disuelve en 100 partes de agua á diversas temperaturas:

Temperaturas. — Grados centígrados.	SAL ANHIDRA			SAL con 10 H ² O
	Mulder.	Poggiale.	Læwel.	Læwel.
0	7,1	7,08	6,97	21,33
5	9,5	»	»	»
10	12,6	16,66	12,06	40,94
15	16,5	25,83	16,20	63,20
20	21,4	30,83	21,71	92,82
25	28,0	35,90	28,50	149,13
30	38,1	»	37,24	273,64
32	46,6	»	»	»
32,5	59,0	»	»	»
38	»	»	51,67	1142,17
34 á 79	46,2	»	»	»
80	45,9	»	»	»
85	45,7	»	»	»
90	45,6	»	»	»
95	45,4	»	»	»
100	45,1	»	»	»
104	»	48,50	45,47	539,63

Una disolución saturada á 38° se enturbia cuando se la hierve, no conteniendo los cristales que se depositan en este caso sino un equivalente de agua. Es insoluble en el alcohol, y si se

expone al aire pierde una parte de su agua de cristalización y se efloresce; á 100° pierde sus 10 equivalentes de agua, y al rojo vivo sufre la fusión ígnea sin descomponerse.

En el cuadro que sigue se expresan las densidades de las disoluciones de carbonato de sosa á 23° según Mr. Schiff (1):

DENSIDAD	Cristales de sosa.	Sal anhidra.	DENSIDAD	Cristales de sosa.	Sal anhidra.
	T. p. °lo	T. p. °lo		T. p. °lo	T. p. °lo
1,0038	1	0,370	1,1035	26	0,635
1,0076	2	0,747	1,1076	27	10,005
1,0114	3	1,112	1,1117	28	10,376
1,0153	4	1,482	1,1158	29	10,746
1,0192	5	1,853	1,1200	30	10,118
1,0231	6	2,223	1,1242	31	11,488
1,0270	7	2,594	1,1284	32	11,859
1,0309	8	2,965	1,1326	33	12,230
1,0348	9	3,335	1,1368	34	12,600
1,0388	10	3,706	1,1410	35	12,971
1,0428	11	4,076	1,1452	36	13,341
1,0468	12	4,447	1,1494	37	13,712
1,0508	13	4,817	1,1535	38	14,082
1,0548	14	5,188	1,1578	39	14,453
1,0588	15	5,558	1,1620	40	14,824
1,0628	16	5,929	1,1662	41	15,195
1,0668	17	6,299	1,1704	42	15,566
1,0708	18	6,670	1,1746	43	15,936
1,0748	19	7,041	1,1788	44	16,307
1,0789	20	7,412	1,1830	45	16,677
1,0830	21	7,782	1,1873	46	17,048
1,0871	22	8,153	1,1916	47	17,418
1,0912	23	8,523	1,1959	48	17,789
1,0953	24	8,894	1,2002	49	18,159
1,0994	25	9,264	1,2045	50	18,530

(1) *Annalen der Chem. und Pharm.*, 108, 334.

El empleo del carbonato de sosa en el ensayo que nos ocupa es para fijar la valoración exacta del líquido ácido empleado para dosificar la nicotina.

Dicha sal no se encuentra en el comercio completamente pura, que es como necesariamente debe emplearse, por lo cual se necesita purificarla antes de hacer uso de ella.

Purificación del carbonato de sosa.—Se toma en un balón ó matraz un volumen cualquiera de agua destilada y se satura en caliente con los cristales de sosa que se venden en el comercio, se decanta el líquido á otro balón ó cristizador donde se enfriará sumergiendo el recipiente dentro de un baño de agua fría, removiendo al mismo tiempo el líquido. De este modo se consigue precipitar el carbonato bajo la forma de pequeños cristales, circunstancia que permite lavarlos con más facilidad. Cuando el líquido está completamente frío se decanta y se colocan los cristales obtenidos dentro de un embudo obturado con un tapón de algodón en rama, donde se lavarán echando sobre ellos agua destilada para arrastrar las aguas madres, hasta quedar perfectamente desembarazados de ella.

En esta operación no se arrastran sólo las aguas madres que tienen los cristales adheridas, sino que al propio tiempo se disuelve también parte del carbonato en las aguas de loción; pero ésta es una pérdida que debe despreciarse, en atención á la baratura que alcanza este producto en el comercio.

Concluído el lavado, se vuelven á disolver los

cristales en agua destilada calentada á 38° . Se precipita de nuevo el carbonato por enfriamiento y se lavan los cristales como ya se ha dicho, secándolos después entre hojas de papel filtro.

La sal que se obtiene de esta segunda cristalización puede considerarse como pura.

Para conservar el carbonato se debe calcinar antes al rojo sombra con objeto de quitarle la humedad, guardándolo después en frasco de tapón esmerilado, parafinando éste para que el cierre sea más perfecto y quede mejor reservado su contenido de la humedad atmosférica.

Ácido sulfúrico (aceite de vitriolo). $\text{SO}^4 \text{H}^2$.— Es un líquido incoloro, inodoro, de consistencia oleaginosa, peso específico 1,845, se congela á -40° , hierve á 327° , siendo la densidad de sus vapores de 24,5.

Es un ácido muy enérgico, de sabor ácido algo astringente y de acción tóxica tan grande que causa la muerte en breve tiempo.

Forma con el agua dos ácidos hidratados, el *monohidratado* $\text{SO}^4 \text{H}^2, \text{H}^2 \text{O}$, que cristaliza á 4° en prismas exagonales fusibles á 8° , de peso específico 1,78 y punto de ebullición 220° , y el *di-hidratado* $\text{SO}^4 \text{H}^2, 2 \text{H}^2 \text{O}$, que hierve á 198° y corresponde á la mayor concentración que experimentan el ácido sulfúrico y el agua cuando se mezclan. Estos dos hidratos pierden agua por la ebullición y se transforman en $\text{SO}^4 \text{H}^2, \frac{1}{12} \text{H}^2 \text{O}$, que es la fórmula correspondiente al ácido ordinario más concentrado.

El ácido sulfúrico es muy ávido del agua, combinándose con ella con elevación de temperatura

y contracción de volumen; el máximo de temperatura es de 176° y corresponde á una mezcla de una molécula de ácido y diez de agua.

Mezclado con la nieve ó el hielo se producirá elevación ó descenso de temperatura, según sean las cantidades que se mezclen de los dos cuerpos.

Una parte de hielo y cuatro de ácido originan un aumento de temperatura considerable, mientras que cuatro de hielo y una de ácido producen un frío de algunos grados bajo cero. La mezcla de tres partes de ácido *dihidratado* con ocho de nieve ó hielo producen un descenso de temperatura de $-26^{\circ},5$.

El ácido sulfúrico se diluye tanto como se quiera con el agua, llamándose el líquido resultante *agua acidulada* cuando la cantidad de ácido que se pone es muy pequeña.

Al grado de concentración que sale el ácido sulfúrico de las cámaras de plomo donde se produce, que es 52° Baumé, tiene poca aplicación y es preciso concentrarle primero en calderas de plomo hasta 60° B.^e y después en alambiques de platino hasta 66° B.^e Estas graduaciones no siempre se encuentran en el comercio exactas, y como por otra parte son varios los grados de concentración con que se vende, es conveniente determinar con cierta exactitud cuál es éste en el ácido que se emplee en los ensayos, por cuanto es un dato que debe servir de punto de partida para la preparación del líquido ácido valorado, de que más adelante hemos de tratar. A este efecto damos á continuación la tabla de J. Kolb, donde se encontrará frente del grado areométrico la

densidad á $+15^{\circ}$ centígrados, y los tantos por 100 en SO^3 y $\text{SO}^4 \text{H}^2$ de los ácidos sulfúricos hidratados.

TABLA DE KOLB

Para determinar por medio del areómetro de Baumé la densidad y tantos por ciento en SO^3 y $\text{SO}^4 \text{H}^2$ de los ácidos sulfúricos hidratados.

Grados Baumé.....	Densidad á $+15^{\circ}$	100 partes en peso contienen				1 litro contiene en kilogramos			
		SO^3	$\text{SO}^4 \text{H}^2$	Ácido de 60°	Ácido de 53°	SO^3	$\text{SO}^4 \text{H}^2$	Ácido de 60°	Ácido de 53°
0	1,000	0,7	0,9	1,2	1,3	0,007	0,009	0,012	0,013
1	1,007	1,5	1,9	2,4	2,8	0,015	0,019	0,024	0,028
2	1,014	2,3	2,8	3,6	4,2	0,023	0,028	0,036	0,042
3	1,022	3,1	3,8	4,9	5,7	0,032	0,039	0,050	0,058
4	1,029	3,9	4,8	6,1	7,2	0,040	0,049	0,063	0,074
5	1,037	4,7	5,8	7,4	8,7	0,049	0,060	0,077	0,090
6	1,045	5,6	6,8	8,7	10,2	0,059	0,071	0,091	0,107
7	1,052	6,4	7,8	10,0	11,7	0,067	0,082	0,105	0,123
8	1,060	7,2	8,8	11,3	13,1	0,076	0,093	0,120	0,139
9	1,067	8,0	9,8	12,6	14,6	0,085	0,105	0,134	0,156
10	1,075	8,8	10,8	13,8	16,1	0,095	0,116	0,148	0,173
11	1,083	9,7	11,9	15,2	17,8	0,105	0,129	0,165	0,193
12	1,091	10,6	13,0	16,7	19,4	0,116	0,142	0,182	0,211
13	1,100	11,5	14,1	18,1	21,0	0,126	0,155	0,199	0,231
14	1,108	12,4	15,2	19,5	22,7	0,137	0,168	0,216	0,251
15	1,116	13,2	16,2	20,7	24,2	0,147	0,181	0,233	0,270
16	1,125	14,1	17,3	22,2	25,8	0,159	0,195	0,250	0,290
17	1,134	15,1	18,5	23,7	27,6	0,172	0,210	0,269	0,313
18	1,142	16,0	19,6	25,1	29,2	0,183	0,224	0,287	0,333
19	1,152	17,0	20,8	26,6	31,0	0,196	0,239	0,306	0,357
20	1,162	18,0	22,2	28,4	33,1	0,209	0,258	0,330	0,385
21	1,171	19,0	23,3	29,8	34,8	0,222	0,273	0,349	0,407
22	1,180	20,0	24,5	31,4	36,6	0,236	0,289	0,370	0,432
23	1,190	21,1	25,8	33,0	38,5	0,251	0,307	0,393	0,458
24	1,200	22,1	27,1	34,7	40,5	0,265	0,325	0,416	0,486
25	1,210	23,2	28,4	36,4	42,4	0,281	0,344	0,440	0,513
26	1,220	24,2	29,6	37,9	44,2	0,295	0,361	0,463	0,539
27	1,231	25,3	31,0	39,7	46,3	0,311	0,382	0,489	0,570

Grados Baumé.....	Densidad á + 15°	100 partes en peso contienen				1 litro contiene en kilogramos			
		SO ₃	SO ₄ H ₂	Ácido de 60°	Ácido de 53°	SO ₃	SO ₄ H ₂	Ácido de 60°	Ácido de 53°
28	1,241	26,3	32,2	41,2	48,1	0,326	0,400	0,511	0,597
29	1,252	27,3	33,4	42,8	49,9	0,342	0,418	0,536	0,626
30	1,263	28,3	34,7	44,4	51,8	0,357	0,438	0,561	0,654
31	1,274	29,4	36,0	46,1	53,7	0,374	0,459	0,587	0,684
32	1,285	30,5	37,4	47,9	55,8	0,392	0,481	0,616	0,717
33	1,297	31,7	38,8	49,7	57,9	0,411	0,503	0,645	0,751
34	1,308	32,8	40,2	51,5	60,0	0,429	0,526	0,674	0,785
35	1,320	33,9	41,6	53,3	62,1	0,447	0,549	0,704	0,820
36	1,335	35,1	43,0	55,1	64,2	0,468	0,573	0,734	0,856
37	1,345	36,2	44,4	56,9	66,3	0,487	0,597	0,765	0,892
38	1,357	37,2	45,5	58,4	67,9	0,505	0,619	0,791	0,921
39	1,370	38,3	46,9	60,0	70,0	0,525	0,642	0,822	0,959
40	1,383	39,5	48,3	61,9	72,1	0,546	0,668	0,856	0,997
41	1,397	40,7	49,8	63,8	74,3	0,569	0,696	0,891	1,038
42	1,410	41,8	51,2	65,6	76,4	0,589	0,722	0,925	1,077
43	1,424	42,9	52,6	67,4	78,5	0,611	0,749	0,960	1,108
44	1,438	44,1	54,0	69,1	80,6	0,634	0,777	0,994	1,159
45	1,453	45,2	55,4	70,9	82,7	0,657	0,805	1,030	1,202
46	1,468	46,4	56,9	72,9	84,9	0,681	0,835	1,070	1,246
47	1,483	47,6	58,3	74,7	87,0	0,706	0,864	1,108	1,290
48	1,498	48,7	59,6	76,3	89,0	0,730	0,893	1,143	1,333
49	1,514	49,8	61,0	78,1	91,0	0,754	0,923	1,182	1,378
50	1,530	51,0	62,5	80,0	93,3	0,780	0,956	1,224	1,427
51	1,546	52,2	64,0	82,0	95,5	0,807	0,990	1,268	1,477
52	1,563	53,5	65,5	83,9	97,8	0,836	1,024	1,311	1,529
53	1,580	54,9	67,0	85,8	100,0	0,867	1,069	1,355	1,580
54	1,597	56,0	68,6	87,8	102,4	0,894	1,095	1,402	1,636
55	1,615	57,1	70,0	89,6	104,5	0,922	1,131	1,447	1,688
56	1,634	58,4	71,6	91,7	106,9	0,954	1,170	1,499	1,747
57	1,652	59,7	73,2	93,7	109,2	0,986	1,220	1,548	1,804
58	1,671	61,0	74,7	95,7	111,5	1,019	1,248	1,599	1,863
59	1,691	62,4	76,4	97,8	114,0	1,055	1,292	1,654	1,928
60	1,711	63,8	78,1	100,0	116,6	1,092	1,336	1,711	1,995
61	1,732	65,2	79,9	102,3	119,2	1,129	1,384	1,772	2,065
62	1,753	66,7	81,7	104,6	121,9	1,169	1,432	1,838	2,137
63	1,774	68,7	84,1	107,7	125,5	1,219	1,492	1,911	2,226
64	1,796	70,6	86,5	110,8	129,1	1,268	1,554	1,990	2,319
65	1,819	73,2	89,7	114,8	133,8	1,332	1,632	2,088	2,434
66	1,842	81,6	100,0	118,0	149,3	1,503	1,842	2,358	2,750

También puede hallarse la riqueza en ácido monohidratado y anhidro de los ácidos sulfúricos diluídos, haciendo uso de la tabla que presentamos á continuación calculada por Mr. Bineau:

TABLA DE BINEAU

Donde se expresa la riqueza en ácido monohidratado y anhidro de las disoluciones de ácido sulfúrico á + 15° centígrados.

Grados Baumé.	Densidad á + 15°	Temperatura de 0°		Temperatura de + 15°	
		Ácido monohidra- tado por 100.	Ácido anhidro por 100.	Ácido monohidra- tado por 100.	Ácido anhidro por 100.
2	1,060	5,1	4,2	5,4	4,5
10	1,075	10,3	8,4	10,9	8,9
15	1,116	15,5	12,7	16,3	13,3
20	1,161	21,2	17,3	24,4	18,3
25	1,209	27,2	22,2	28,3	23,1
30	1,262	33,6	27,4	34,8	28,4
33	1,296	37,6	30,7	38,9	31,8
35	1,320	40,4	33,0	41,6	34,0
36	1,332	41,7	34,1	43,0	35,1
37	1,345	43,1	35,2	44,3	36,2
38	1,357	44,5	36,3	45,5	37,3
39	1,370	45,9	37,5	46,9	38,3
40	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5
41	1,397	48,7	39,7	49,9	40,7
42	1,410	50,0	40,8	51,2	41,8
43	1,424	51,4	41,9	52,5	42,9
44	1,438	52,8	43,1	54,0	44,1
45	1,453	54,3	44,3	55,4	45,2
46	1,468	55,7	45,5	56,9	46,4
47	1,483	57,1	46,6	58,2	47,5
48	1,498	58,5	47,8	59,6	48,7
49	1,514	60,0	49,0	61,1	50,0
50	1,530	61,4	50,1	62,6	51,1
51	1,546	62,9	51,3	63,9	52,2
52	1,563	64,4	52,6	65,4	53,4
53	1,580	65,9	53,8	66,9	54,6
54	1,597	67,4	55,0	68,4	55,8
55	1,615	68,9	56,2	70,0	57,1
56	1,634	70,5	57,5	71,6	58,4
57	1,652	72,1	58,8	73,2	59,7

Grados Baumé.	Densidad á + 15°	Temperatura de 0°		Temperatura de + 15°	
		Ácido monohidra- tado por 100.	Ácido anhidro por 100.	Ácido monohidra- tado por 100.	Ácido anhidro por 100.
58	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0
59	1,691	75,2	61,4	76,3	62,3
60	1,711	76,9	62,8	78,0	63,6
61	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
62	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
63	1,774	82,4	67,2	83,9	68,5
64	1,796	84,6	69,0	86,3	70,4
65	1,819	87,4	71,3	89,5	73,0
66	1,842	91,3	74,5	100,0	81,6
66,6	1,857	100,0	81,6	»	»

Para hacer uso de esta tabla basta sumergir el areómetro de Baumé en el ácido ó disolución de éste llevada á + 15° centígrados, leer el grado que marca y buscar después en las tablas qué densidad y qué tanto por 100 en ácido monohidratado ó anhidro corresponde al grado leído en el areómetro.

Si la temperatura del ácido no fuera de + 15°, es preciso hacer la corrección de temperatura; para esto se sabe que un aumento de 21° termométricos corresponde á una disminución de 1° del areómetro, lo cual equivale á 0,048 grados areométricos por cada grado del termómetro. Es preciso, pues, añadir ó quitar al grado que marque el areómetro tantas veces 0,048 como grados de calor haya por encima ó por debajo de 15° en el momento de la experiencia.

El areómetro de Baumé que se emplee debe estar dividido en décimas de grado, para poder de esta suerte determinar por interpolación la

cantidad de ácido monohidratado ó anhidro contenida en cualquier disolución ó ácido ensayado.

Para fijar las ideas sobre lo manifestado en el artículo anterior, vamos á poner un ejemplo:

Supongamos que el areómetro marca en el ácido que se ensaya $45^{\circ},6$ á la temperatura de 17° centígrados.

Se empezará por hacer la corrección de temperatura para averiguar qué grado marcaría el areómetro si el ácido estuviese á 15° .

A este efecto, se resta 15° de 17° , la diferencia 2° se multiplica por 0,048 y su producto 0,096 se agrega al grado que marcó el areómetro, con lo cual se tiene

$$45^{\circ},6 + 0,096 = 45^{\circ},696.$$

Acudiendo á la tabla de Bineau, vemos que este grado areométrico no está calculado en ella, pero se halla comprendido entre los grados 45 y 46, siendo mayor que el primero y menor que el segundo.

Ahora bien, el grado $45^{\circ},696$ puede descomponerse de dos maneras

$$(1) \quad 45^{\circ},696 = 45^{\circ} + 0^{\circ},696$$

$$(2) \quad 45^{\circ},696 = 46^{\circ} - 0^{\circ},304$$

mas como los grados 45 y 46 están calculados en las tablas, sólo nos resta determinar qué tantos por 100 en ácido corresponden á cualquiera de las fracciones de grado consignadas.

Para esto vemos en las tablas que al ácido que marca á 15° centígrados 45° Baumé le correspon-

de 55,4 por 100 de ácido monohidratado y que al que en igualdad de condiciones marca 46° B.º le corresponde 56,9 por 100 de ácido. Existe, pues, una diferencia de $56,9 - 55,4 = 1,5$ por 100 para el grado areométrico, pudiendo establecerse por tanto las proporciones siguientes:

$$\frac{1}{1,5} = \frac{0,696}{x}$$

de donde

$$x = 1,5 \times 0,696 = 1,044$$

y

$$\frac{1}{1,5} = \frac{0,304}{x}$$

de donde

$$x = 1,5 \times 0,304 = 0,456$$

Sustituyendo en las igualdades (1) ó (2) estos valores y los que corresponden en las tablas para los tantos por 100 de ácido á los grados areométricos 45 y 46, tendremos:

$$45^{\circ},696 = 54,4 + 1,044 = 55,444$$

$$45^{\circ},696 = 56,9 - 0,456 = 55,444$$

Cuyas cifras nos dan el tanto por 100 de ácido monohidratado que contendría el ácido ensayado á 15° centígrados.

Para que las tablas que presentamos puedan emplearse con otros areómetros, ponemos á con-

tinuación la correspondencia entre las densidades y los grados de los areómetros de Gay-Lussac y de Baumé, de uso más general, con el de Brix, adoptado por Alemania, y el de Twaddle, empleado en Inglaterra:

TABLA DE CORRESPONDENCIA

entre las densidades y los grados de los principales areómetros.

DENSIDADES						
Grados del areómetro	Areómetro contigado de Gay-Lussac á + 15°	Areómetro de Brix de + 15°	Areómetro de Twaddle.	AREÓMETRO DE BAUMÉ		Grados del areómetro
				Según Gerlach á + 17°,5	Según Gay-Lussac á + 15°	
0	1,0000	1,0000	1,000	1,0000	1,0000	0
1	1,0101	1,0025	1,005	1,0068	1,0069	1
2	1,0204	1,0050	1,010	1,0138	1,0140	2
3	1,0309	1,0076	1,015	1,0208	1,0212	3
4	1,0417	1,0101	1,020	1,0280	1,0285	4
5	1,0526	1,0127	1,025	1,0353	1,0358	5
6	1,0638	1,0152	1,030	1,0426	1,0434	6
7	1,0753	1,0178	1,035	1,0501	1,0509	7
8	1,0870	1,0204	1,040	1,0576	1,0587	8
9	1,0989	1,0230	1,045	1,0653	1,0665	9
10	1,1111	1,0256	1,050	1,0731	1,0744	10
11	1,1236	1,0283	1,055	1,0810	1,0825	11
12	1,1364	1,0309	1,060	1,0890	1,0907	12
13	1,1494	1,0336	1,065	1,0972	1,0990	13
14	1,1628	1,0363	1,070	1,1054	1,1074	14
15	1,1765	1,0390	1,075	1,1138	1,1160	15
16	1,1905	1,0417	1,080	1,1224	1,1247	16
17	1,2048	1,0444	1,085	1,1310	1,1335	17
18	1,2195	1,0471	1,090	1,1398	1,1425	18
19	1,2346	1,0499	1,095	1,1487	1,1516	19
20	1,2500	1,0526	1,100	1,1578	1,1608	20
21	1,2658	1,0554	1,105	1,1670	1,1702	21
22	1,2821	1,0582	1,110	1,1763	1,1798	22
23	1,2987	1,0610	1,115	1,1858	1,1896	23
24	1,3158	1,0638	1,120	1,1955	1,1994	24
25	1,3333	1,0667	1,125	1,2053	1,2095	25

DENSIDADES						
Grados	REOMÁTICO DE BÉLUMÉ					Grados
del	Areómetro centígrado de Gay-Lussac á + 15°	Areómetro de Brix. á + 15°	Areómetro de Twaddle.	Según Gerlach á + 17°,5	Según Gay-Lussac á + 15°	del
areómetro						areómetro
26	1,3511	1,0695	1,130	1,2153	1,2198	26
27	1,3699	1,0724	1,135	1,2254	1,2301	27
28	1,3889	1,0753	1,140	1,2357	1,2407	28
29	1,4085	1,0782	1,145	1,2462	1,2515	29
30	1,4286	1,0811	1,150	1,2569	1,2624	30
31	1,4493	1,0840	1,155	1,2677	1,2736	31
32	1,4706	1,0870	1,160	1,2788	1,2849	32
33	1,4925	1,0899	1,165	1,2901	1,2965	33
34	1,5152	1,0929	1,170	1,3015	1,3082	34
35	1,5385	1,0959	1,175	1,3131	1,3202	35
36	1,5625	1,0989	1,180	1,3250	1,3324	36
37	1,5873	1,1019	1,185	1,3370	1,3447	37
38	1,6179	1,1050	1,190	1,3494	1,3574	38
39	1,6393	1,1080	1,195	1,3610	1,3703	39
40	1,6667	1,1111	1,200	1,3746	1,3834	40
41	1,6949	1,1142	1,205	1,3876	1,3968	41
42	1,7241	1,1173	1,210	1,4009	1,4105	42
43	1,7544	1,1204	1,215	1,4143	1,4244	43
44	1,7857	1,1236	1,220	1,4281	1,4386	44
45	1,8182	1,1268	1,225	1,4421	1,4531	45
46	1,8519	1,1299	1,230	1,4564	1,4678	46
47	1,8868	1,1331	1,235	1,4710	1,4828	47
48	1,9231	1,1364	1,240	1,4860	1,4984	48
49	1,9608	1,1396	1,245	1,5012	1,5141	49
50	2,0000	1,1429	1,250	1,5167	1,5301	50
51	1,9608	1,1451	1,255	1,5325	1,5466	51
52	1,9231	1,1494	1,260	1,5487	1,5633	52
53	1,8868	1,1527	1,265	1,5652	1,5804	53
54	1,8519	1,1561	1,270	1,5820	1,5978	54
55	1,8182	1,1594	1,275	1,5993	1,6158	55
56	1,7857	1,1628	1,280	1,6169	1,6342	56
57	1,7544	1,1662	1,285	1,6349	1,6529	57
58	1,7241	1,1696	1,290	1,6533	1,6720	58
59	1,6949	1,1730	1,295	1,6721	1,6916	59
60	1,6667	1,1765	1,300	1,6914	1,7116	60
61	1,6393	1,1799	1,305	1,7111	1,7322	61
62	1,6129	1,1834	1,310	1,7313	1,7532	62
63	1,5873	1,1869	1,315	1,7520	1,7748	63
64	1,5625	1,1905	1,320	1,7731	1,7969	64
65	1,5385	1,1940	1,325	1,7948	1,8195	65
66	1,5152	1,1976	1,330	1,8171	1,8427	66
67	1,4925	1,2012	1,335	1,8398	1,8667	67
68	1,4706	1,2048	1,340	1,8632	1,8912	68

Grados del areómetro	DENSIDADES					Grados de areómetro
	Areómetro centigrado de Gay-Lussac á + 15°	Areómetro de Brix de + 15°	Areómetro de Twaddle.	AREÓMETRO DE BAUMÉ		
				Según Gerlach á + 17°,5	Según Gay-Lussac á + 15°	
69	1,4493	1,2085	1,345	1,8871	1,9163	69
70	1,4286	1,2121	1,350	1,9117	1,9421	70
71	1,4085	1,2158	1,355	1,9370	1,9686	71
72	1,3889	1,2195	1,360	1,9629	1,9958	72
73	1,3699	1,2232	1,365	1,9895	2,0238	73
74	1,3514	1,2270	1,370	2,0167	"	74
75	1,3333	1,2308	1,375	2,0449	"	75
76	1,3158	1,2346	1,380	"	"	76
77	1,2987	1,2384	1,385	"	"	77
78	1,2821	1,2422	1,390	"	"	78
79	1,2658	1,2461	1,395	"	"	79
80	1,2500	1,2500	1,400	"	"	80
81	1,2346	1,2539	1,405	"	"	81
82	1,2195	1,2579	1,410	"	"	82
83	1,2048	1,2618	1,415	"	"	83
84	1,1905	1,2658	1,420	"	"	84
85	1,1765	1,2698	1,425	"	"	85
86	1,1628	1,2739	1,430	"	"	86
87	1,1494	1,2780	1,435	"	"	87
88	1,1364	1,2821	1,440	"	"	88
89	1,1236	1,2862	1,445	"	"	89
90	1,1111	1,2903	1,450	"	"	90
91	1,0989	1,2945	1,455	"	"	91
92	1,0870	1,2987	1,460	"	"	92
93	1,0753	1,3020	1,465	"	"	93
94	1,0638	1,3072	1,470	"	"	94
95	1,0526	1,3115	1,475	"	"	95
96	1,0417	1,3158	1,480	"	"	96
97	1,0309	1,3201	1,485	"	"	97
98	1,0204	1,3245	1,490	"	"	98
99	1,0101	1,3289	1,495	"	"	99
100	1,0000	1,3333	1,500	"	"	100

Grados del areómetro	DENSIDADES		Grados del areómetro	DENSIDADES	
	Areómetro de Brix.	Areómetro de Twaddle.		Areómetro de Brix.	Areómetro de Twaddle.
100	1.3333	1.500	151	1.6064	1.755
101	1.3378	1.505	152	1.6129	1.760
102	1.3423	1.510	153	1.6194	1.765
103	1.3468	1.515	154	1.6260	1.770
104	1.3514	1.520	155	1.6326	1.775
105	1.3559	1.525	156	1.6393	1.780
106	1.3605	1.530	157	1.6461	1.785
107	1.3652	1.535	158	1.6529	1.790
108	1.3699	1.540	159	1.6598	1.795
109	1.3746	1.545	160	1.6667	1.800
110	1.3793	1.550	161	1.6736	1.805
111	1.3841	1.555	162	1.6807	1.810
112	1.3889	1.560	163	1.6878	1.815
113	1.3937	1.565	164	1.6949	1.820
114	1.3986	1.570	165	1.7021	1.825
115	1.4035	1.575	166	1.7094	1.830
116	1.4085	1.580	167	1.7167	1.835
117	1.4134	1.585	168	1.7241	1.840
118	1.4184	1.590	169	1.7316	1.845
119	1.4235	1.595	170	1.7351	1.850
120	1.4286	1.600	171	1.7467	1.855
121	1.4337	1.605	172	1.7544	1.860
122	1.4388	1.610	173	1.7721	1.865
123	1.4440	1.615	174	1.7699	1.870
124	1.4493	1.620	175	1.7778	1.875
125	1.4545	1.625	176	1.7857	1.880
126	1.4599	1.630	177	1.7937	1.885
127	1.4652	1.635	178	1.8018	1.890
128	1.4706	1.640	179	1.8100	1.895
129	1.4760	1.645	180	1.8182	1.900
130	1.4815	1.650	181	1.8265	1.905
131	1.4870	1.655	182	1.8349	1.910
132	1.4925	1.660	183	1.8433	1.915
133	1.4981	1.665	184	1.8519	1.920
134	1.5038	1.670	185	1.8605	1.925
135	1.5094	1.675	186	1.8692	1.930
136	1.5152	1.680	187	1.8779	1.935
137	1.5200	1.685	188	1.8868	1.940
138	1.5267	1.690	189	1.8957	1.945
139	1.5326	1.695	190	1.9048	1.950
140	1.5385	1.700	191	1.9139	1.955
141	1.5444	1.705	192	1.9231	1.960
142	1.5504	1.710	193	1.9324	1.965
143	1.5564	1.715	194	1.9417	1.970
144	1.5625	1.720	195	1.9512	1.975
145	1.5686	1.725	196	1.9608	1.980
146	1.5748	1.730	197	1.9704	1.985
147	1.5810	1.735	198	1.9802	1.990
148	1.5873	1.740	199	1.9900	1.995
149	1.5936	1.745	200	2.0000	2.000
150	1.6000	1.750			

Impurezas del ácido sulfúrico.—El ácido sulfúrico del comercio contiene algunas impurezas, de las cuales es preciso privarle antes de utilizarlo en los ensayos.

Cuando el ácido se prepara por la combustión del azufre, que es el caso de mayor pureza, puede contener *sulfato de plomo*, producido en las cámaras donde se concentra, y algunas veces *vapores nitrosos*; pero si su obtención ha tenido lugar con las piritas de hierro, como éstas son generalmente arsenicales, contiene además los ácidos *arsénico*, *selenioso* y *sulfato de hierro*. También impurifican al ácido sulfúrico materias orgánicas que le coloran en negro.

Reconocimiento de las impurezas.—El ácido sulfúrico cargado de sulfato de plomo abandona esta sal cuando se le agrega agua, quedando entonces sólo en disolución trazas de plomo que se pueden precipitar por el hidrógeno sulfurado.

Se reconoce también la presencia del plomo saturando el ácido sulfúrico por el amoníaco y agregando algunas gotas de sulhidrato amónico, con lo cual se obtendrá un precipitado negro si hay plomo.

Esta misma reacción se produce cuando existe hierro; pero recogiendo el precipitado que se forma, disolviéndole en ácido clorhídrico con algunos cristales de clorato potásico y diluyéndole en agua, será fácil poder distinguir la presencia del plomo ó del hierro en el líquido filtrado; para esto se le agrega amoníaco y carbonato amónico, se calienta, se filtra y se lava el precipitado formado con agua cargada de ácido sul-

fúrico. Si existe plomo, el precipitado subsistirá en el filtro al estado de sulfato, y si hubiera hierro se obtendrá, añadiendo amoníaco al líquido, un precipitado de óxido de hierro.

La presencia de los vapores nitrosos se reconoce por la coloración *parda* que éstos comunican á un cristal de sulfato ferroso cuando se introduce en el ácido, siendo dicha coloración *rosa* cuando los vapores nitrosos están en pequeña cantidad.

Para reconocer el arsénico se diluye el ácido sulfúrico, en gran cantidad de agua, se agrega una solución de hidrógeno sulfurado y se hace hervir; si existe el arsénico, se formará un precipitado amarillo de sulfuro de arsénico.

El ácido selenioso se reconoce saturando el ácido sulfúrico diluido por una corriente de ácido sulfuroso, y se precipitará el selenio bajo la forma de un polvo rojo.

Purificación del ácido sulfúrico.—En los laboratorios se purifica por varios procedimientos, siendo uno de los más usados el que se detalla á continuación.

Se diluye el ácido en un volumen de agua igual al suyo y se hace pasar por él una corriente de gas sulfhídrico, produciéndose por reposo un sedimento pardo constituido por sulfuros de plomo, arsénico, etc. Se pasa por un filtro de papel reforzado (doble filtro en la punta) y después se calienta el líquido en cápsula de porcelana hasta que entre en ebullición, con lo cual se expulsa el sulfido hídrico, quedando aún algo de azufre en suspensión, que es bueno dejar que repose.

Cuando el líquido está claro, se vierte en una retorta de capacidad proporcionada, la cual se coloca en un hornillo, enchufando el pico de la misma con el cuello de un matraz destinado á recibir el ácido que se destila.

La disposición adoptada puede ser la que se manifiesta en la figura 3.^a, permitiendo el hornillo calentar la retorta alrededor, quedando libre su fondo.

Fig. 3.^a

También puede hacerse uso para la destilación de un hornillo de gas.

Cuando no se disponga de hornillo de Lemerrier ni de gas, podrá emplearse un hornillo común, sin más precaución que hacer descansar el fondo de la retorta en un aro de barro que se puede cortar con la lima de un crisol ordinario y rodear toda la panza de la retorta con otro aro hecho con una tira de tela metálica, de suerte que las brasas de carbón no toquen el cristal.

Precauciones que deben tenerse en la destilación del ácido sulfúrico.—En la destilación del ácido hay que tomar algunas precauciones, siendo las más principales las siguientes:

1.^a La destilación, que tiene lugar á 325°, es preciso regularizarla, pues se efectúa con borbotones tan violentos y de un modo tan irregular que puede romper la retorta. Se consigue dicho resultado introduciendo en el ácido fragmentos de platino ó de porcelana.

2.^a Sea cual fuere el hornillo que se emplee en la destilación, debe procurarse que la retorta se caliente por los lados, dejando libre el fondo, pues si se aplica el calor por debajo, el peso del ácido dificulta el ascenso de las burbujas de vapor, y cuando éstas llegan á vencer dicha resistencia se provoca tal movimiento en la retorta, que la mayor parte de las veces se rompe.

3.^a Es conveniente recubrir la parte superior de la retorta con un casquete (fig. 3.^a) de chapa de hierro que la ponga al abrigo de las corrientes de aire y evite haya en dicha parte condensación y que el ácido condensado caiga otra vez dentro de la retorta para ser de nuevo reducido á vapor.

Cuando el hornillo empleado no tenga el casquete de que venimos hablando, se podrá poner en su lugar un paño que suele llamarse *camisa*, con el cual se consiguen análogos efectos.

4.^a El cuello de la retorta debe entrar dentro del balón la longitud necesaria á fin de conseguir que las gotas de ácido condensado que bajan lentamente á lo largo del cuello de la retorta caigan sobre el ácido ya condensado en el balón,

pues si se deslizaran por las paredes de éste podrían determinar su rotura á causa de su elevada temperatura; además podría ocurrir que el ácido se elevara por capilaridad por el estrecho espacio que media entre el cuello del matraz y de la retorta y se derramara al exterior.

5.^a Aun cuando en la figura no va representada, para mayor claridad de la misma, debe ponerse debajo del balón una vasija cualquiera, pero sin agua, porque en el caso que éste se rompiera, como el cuello de la retorta se introduciría en el agua, ésta sería aspirada á su interior, y encontrando el ácido hirviendo, determinaría una explosión peligrosa.

6.^a Igualmente es de recomendar, aun cuando no va expresado en la figura por la razón ya dicha anteriormente, que el hornillo descansa sobre un baño de plomo, donde poder recoger el ácido caso de rotura.

Y 7.^a Las primeras porciones que destile el aparato ($\frac{1}{20}$ próximamente) deben separarse por ser ácido acuoso y arrastar las materias volátiles.

Llegada la destilación al punto conveniente, las gotas de ácido que se condensan toman la forma estérica y bajan rodando á lo largo del tubo: desde este momento debe recogerse el ácido hasta que sólo queda en la retorta $\frac{1}{10}$ del volumen de ácido que se maneja.

El ácido arsénico, las sales agregadas para la purificación, el sulfato de plomo, etc., quedan en el fondo de la retorta después de la destilación.

Tomadas estas precauciones, no es de temer ningún contratiempo grave aun cuando se rom-

pan durante la destilación la retorta, el balón ó las dos cosas á la vez.

Verificación de la pureza del ácido sulfúrico.—Se verifica la pureza del ácido evaporando una pequeña cantidad en una cápsula de platino, no debiendo quedar después de esta operación residuo ninguno si el ácido es puro.

Disolución acuosa de ácido sulfúrico al 5 por 1.000.—La preparación de este líquido sería sumamente sencilla si en el comercio se encontrara ácido sulfúrico, ya anhidro, ya hidratado, químicamente puro, y á su vez no tuviera dicho ácido la propiedad de absorber la humedad atmosférica con tanta avidez, lo cual dificulta hacer las pesadas con precisión. Sin estos dos inconvenientes, la cuestión estaba reducida á tomar un peso de ácido determinado con toda exactitud y diluirlo convenientemente en el volumen de agua destilada que fuera preciso para obtener la mezcla al tanto por ciento de acidez deseado; pero las cosas no suceden así, pues además de no encontrarse en el comercio ácido sulfúrico en el estado de pureza antes mencionado, sabido es que este producto es tanto más ávido del agua, cuanto más puro se encuentra, razón por la cual no es posible poder juzgar con exactitud de su grado de hidratación.

Estas circunstancias obligan á tomar, para preparar la disolución aludida, el ácido sulfúrico concentrado y puro que circula en el comercio, que se compone de ácido monohidratado y de $\frac{1}{6}$ á $\frac{1}{7}$ de agua aproximadamente.

Cuando el ácido de que pueda disponerse no ofrezca suficiente garantía de pureza, es preciso purificarlo del modo ya expuesto al ocuparnos de este reactivo.

Para la obtención de la disolución ácida se empieza por preparar ésta aproximadamente, bien por medio del areómetro haciendo uso de la tabla de Kolb ó de Bineau, bien pesando la cantidad de ácido correspondiente al volumen de agua que se vaya á emplear y mezclando perfectamente los dos líquidos.

Por cualquiera de estos dos métodos se obtiene un líquido de la titulación aproximada que se desea, restando sólo fijar ésta con exactitud por medio de una manipulación especial, de la cual vamos á ocuparnos á continuación.

Titulación del ácido.—La titulación del ácido se reduce en resumen á determinar en la disolución ácida, preparada como queda dicho, la cantidad de ácido sulfúrico que contiene, lo cual puede conseguirse por cualquiera de los procedimientos que da el análisis químico. Nosotros vamos á dar la manera de proceder en esta determinación empleando el carbonato sódico.

Se toma del carbonato sódico purificado, un peso algo superior al que sería necesario para neutralizar 100 centímetros cúbicos de la disolución ácida que se trata de valorar, lo cual no ofrece dificultad, puesto que se conoce la valoración aproximada del líquido ácido; se calcina dicho peso al rojo naciente dentro de un pequeño crisol de platino hasta deshidratarlo por completo y se determina su peso con toda exacti-

tud. Este peso se pone dentro de un pequeño balón, perfectamente limpio, donde se echarán también las aguas con que se debe lavar el crisol hasta que desaparezcan las últimas trazas del carbonato que se calcinó en él. La sal debe disolverse en frío, sin dejar residuo ninguno, y si no se hubiera disuelto con las primeras aguas de loción del crisol, se seguirá echando nuevas porciones de agua, hasta que quede totalmente disuelta.

En el balón se agregan 100 centímetros cúbicos del líquido ácido que se trata de valorar y algunas gotas de tintura de tornasol sensibilizada. El líquido deberá permanecer alcalino, pues de intento se puso un exceso de carbonato, y para neutralizarle se echará por medio de una bureta graduada en décimas de centímetro cúbico más líquido ácido, hasta llegar á su completa neutralización.

Conseguida esta, se ve el volumen total del líquido ácido gastado, y como se conoce el peso del carbonato de sosa invertido, fácil es ya calcular la cantidad exacta de ácido sulfúrico contenida en el líquido ensayado, cuyo tanto por ciento se inscribirá en el frasco que lo contenga.

Como la titulación del ácido, aun cuando no ofrece dificultad, encierra en sí una manera de operar delicada, por exigir mucho cuidado y exactitud en las manipulaciones, es de aconsejar se prepare siempre gran cantidad de una vez, para tener repuesto abundante.

Para dar mayor claridad á lo expuesto, detallaremos la manera de operar con un ejemplo práctico.

Manera de operar.—Ejemplo: Supongamos que se trata de obtener una disolución de ácido sulfúrico anhidro al 5 por 1.000, que es la graduación que se emplea generalmente en los ensayos de nicotina, y que se va á preparar un litro próximamente de disolución.

Se toman 1.000 centímetros cúbicos de agua destilada, y sobre ella, conocida la concentración del ácido, se echa la cantidad correspondiente de ácido sulfúrico puro, al ser posible monohidratado, para obtener el líquido ácido que se trata de preparar á la titulación aproximada que se desea.

Para determinar ahora con toda exactitud la cantidad de ácido sulfúrico real contenido en dicha disolución, se toma 1,20 gramos (1) de carbonato sódico purificado y calcinado, como ya se ha dicho en otro lugar, y se vuelve á calcinar al rojo naciente dentro de un crisol de platino, para quitarle toda la humedad que pueda tener. Enseguida se determina su peso con toda exac-

(1) Se pone esta cantidad para que el peso del carbonato sódico sea superior al necesario para neutralizar 100 centímetros cúbicos del licor ácido que se trata de valorar, y como sabemos que éste se ha preparado aproximadamente al 0,50 por 100, se necesitará como término medio para neutralizar los 100 centímetros del líquido ácido 0,95 gramos de carbonato sódico, según se desprende de la siguiente proporción:

$$\frac{40 (*)}{76 (**)} = \frac{0,50}{x}$$

de donde

$$x = \frac{76 \times 0,50}{40} = 0,95$$

(*) Equivalente del ácido sulfúrico anhidro..... SO_3 = $\left\{ \begin{array}{l} \text{S} = 16 \\ \text{O}_3 = 24 \\ \text{C} = 6 \end{array} \right\} = 40$

(**) Equivalente del carbonato sódico.. $\text{CO}_3 \text{Na}_2$ = $\left\{ \begin{array}{l} \text{O}_3 = 24 \\ \text{Na}_2 = 46 \end{array} \right\} = 76$

titud. Supongamos que haya sido 1,15 gramos. Dicho peso se pone dentro de un matraz ó balón bien limpio y en él se van echando las aguas de loción del crisol, hasta que todo el carbonato quede completamente disuelto. Se echan acto continuo dentro del balón 100 centímetros cúbicos del líquido ácido que se trata de titular y algunas gotas de tintura de tornasol perfectamente neutra. El líquido debe permanecer alcalino, pues de intento se puso mayor cantidad de carbonato de la que sería necesaria para neutralizar el ácido contenido en los 100 centímetros cúbicos del licor á ensayar. Si esto no ocurriera, es señal de que se puso poco carbonato, ó de que en el líquido que se va á titular se echó demasiado ácido sulfúrico. Tanto en uno como en otro caso conviene repetir la operación aumentando un poco la cantidad del carbonato invertido en la operación, ó preparando otra disolución con menor proporción de ácido, pudiendo utilizarse la disolución primeramente empleada sin más que diluirla un poco con agua destilada.

Si el líquido hubiera permanecido alcalino, prueba de que la operación se conduce bien, se echará sobre él nueva cantidad de licor ácido por medio de una bureta graduada en décimas de centímetro cúbico hasta que quede neutralizado por completo, para lo cual servirá de guía la tintura de tornasol que se puso al efecto.

Supongamos que para conseguir dicha neutralización se han gastado 21 centímetros cúbicos del licor ácido; esto nos demuestra que para neutralizar 1,15 gramos del carbonato sódico que se puso en el balón se han necesitado

$$100 + 21 = 121 \text{ c. c.}$$

del líquido ácido que se está valorando.

Para averiguar ahora la cantidad de ácido sulfúrico anhidro contenida en los 121 c. c. gastados, no hay más que multiplicar el peso 1,15 gramos del carbonato sódico empleado, para neutralizarlos, por la relación $\frac{40}{76}$ entre los equivalentes del ácido sulfúrico anhidro y del carbonato sódico, según se desprende de la siguiente proporción:

$$\frac{76}{40} = \frac{1,15}{x}$$

de donde

$$x = \frac{40}{76} \times 1,15 = 0,6053$$

Cuya cantidad, referida al tanto por 100, representa el 0,5002, como puede verse por la proporción que sigue:

$$\frac{121}{0,6053} = \frac{100}{x}$$

de donde

$$x = \frac{60,53}{121} = 0,5002$$

Esta es la valoración real que corresponde al líquido ácido cuya titulación se deseaba, lo cual representa con bastante aproximación el 5 por 1.000, que es el título que quería dársele; sin embargo, en la etiqueta del frasco que la contenga debe inscribirse su titulación aproximada en milésimas, la cual, en el caso presente, sería 5,002 por 1.000.

Terminada la titulación del licor ácido, debe comprobarse el número de veces que se juzgue necesario hasta conseguir un perfecto acuerdo en los resultados obtenidos.

Verificación del liquido titulado.—Para mayor seguridad de que la titulación del ácido está bien determinada, se puede verificar comparándolo con el último preparado, para lo cual basta tratar con los dos un mismo volumen de una disolución alcalina cualquiera, convenientemente diluída, pudiendo servir á este efecto la preparada con el carbonato sódico.

Como que empleando el procedimiento industrial no es de necesidad hacer uso de una disolución de ácido sulfúrico cuya titulación sea rigurosamente conocida, daremos á conocer la manera de obtener dicha disolución por medio del areómetro de Baumé, haciendo uso de las tablas de Kolb ó de Bineau.

Manera de operar.—La manera de operar en dicha preparación es sumamente sencilla: se reduce la operación á determinar por medio de las tablas el tanto por ciento de ácido sulfúrico anhidro contenido en el ácido con que se ha de preparar la disolución y diluir éste con agua destilada en la proporción necesaria hasta obtener la disolución el grado de acidez que se desea.

Aun cuando el modo de proceder en dicha operación no puede ser más sencillo, vamos á poner un ejemplo con el fin de esclarecer cualquier dificultad que pudiera presentarse en la práctica á las personas que, interesando estos estudios, es-

ten poco versadas en manipulaciones de química.

Ejemplo.—Supongamos que se trata de obtener una disolución de ácido sulfúrico y agua que contenga el 5 por 1.000 de ácido sulfúrico anhidro.

Se empezará por tomar la densidad y temperatura del ácido sulfúrico que se emplee, determinando la primera por medio del areómetro de Baumé (1), y la segunda en grados centígrados. Se hará la corrección de temperatura de la manera ya dicha en otro lugar, con el fin de referir la graduación areométrica del ácido á la temperatura de 15° centígrados, y se ve qué tanto por ciento de ácido sulfúrico anhidro dan las tablas para dicha graduación.

Supongamos que dicho tanto por ciento sea 73, que es el que corresponde en la tabla de Bineau á 65° Baumé para una temperatura de 15° centígrados.

Ahora bien, como la disolución que se trata de preparar sólo debe contener el 5 por 1.000 de ácido anhidro, ó lo que es igual, un 0,50 por 100, para reducir la concentración del ácido á esta proporción es preciso determinar qué cantidad de agua hay que agregarle, á cuyo efecto podemos hacer el siguiente razonamiento:

Conteniendo 100 partes en peso del ácido concentrado 73 por 100 de SO^3 , si le diluimos con agua, su concentración ácida disminuirá propor-

(1) Si no se dispusiera de areómetro de Baumé, podrá hacerse uso de otro densímetro cualquiera, á cuyo efecto se ha dado en el lugar correspondiente la tabla de correspondencia entre las densidades y los grados de los principales areómetros.

cionalmente á la cantidad de agua que se le agregue; es decir, que si al ácido concentrado se le agrega un peso de agua igual al suyo, con lo cual quedará duplicado aquél, la riqueza en ácido se habrá reducido á la mitad; si se le agrega dos pesos de agua iguales al suyo, que equivale á triplicar el peso primitivo, el tanto por ciento en ácido se reducirá á la tercera parte, y, en general, si el peso del ácido concentrado se hace n veces mayor diluyéndole con agua, el tanto por ciento en SO^3 se hará n veces menor.

El problema queda reducido, según se ve, á determinar por qué cifra es preciso multiplicar un peso cualquiera de ácido para que éste, diluído con agua hasta completar el peso que arroje el expresado producto, quede á la valoración del 0,50 por 100; mas como dicho número, según se acaba de demostrar, es el mismo que aquel por que quedaría dividido el tanto por ciento del ácido, siendo conocidos el dividendo y el cociente, el divisor x , que es el número que se busca, vendrá dado por la ecuación siguiente:

$$73 = x \times 0,50$$

de donde

$$x = \frac{73}{0,50} = 146$$

cuya cifra representa el factor por que es preciso multiplicar 100 partes en peso del ácido concentrado para que diluído con agua hasta obtener el referido peso de

$$100 \times 146 = 14600$$

quede con la acidez de 0,50 por 100.

Por tanto, si se toman 100 gramos del ácido sulfúrico concentrado, habrá que agregarles agua destilada hasta completar 14.600 gramos para que la disolución quede al 5 por 1.000 de ácido sulfúrico anhidro.

De igual suerte puede procederse para otra cualquier concentración del ácido ó para preparar menores cantidades de licor ácido.

Para cerciorarse de que la disolución preparada por el procedimiento descrito responde al 5 por 1.000 de acidez, referida ésta al ácido sulfúrico anhidro, puede comprobarse por medio del carbonato sódico, según ya se ha manifestado, ó compararla con otra disolución cuya titulación sea perfectamente conocida.

CAPÍTULO III

Material necesario para el ensayo y fin á que responde en el mismo.

Para que los análisis de nicotina puedan hacerse en buenas condiciones, se precisa el siguiente material de ensayo:

Frascos especiales para la separación de la nicotina.

Sifón para trasvasar el éter nicotinoso.

Bureta dividida en décimas de centímetro cúbico.

Probeta graduada.

Matraces ó balones para la maceración del polvo del tabaco.

Alargadera forma sifón.

Frasco de Mariotte.

Cápsulas de porcelana.

Areómetro de Baumé.

Tamiz para preparar el polvo de tabaco.

Pipeta.

Agitadores.

Embudos.

Soporte con pinzas.

Tapones especiales.

Mecanismo para producir el movimiento de los frascos.

El fin que desempeña en el ensayo el expresado material es el siguiente:

Frascos.—Estos frascos sirven para producir en ellos, por medio de la potasa, la descomposición de las sales de nicotina contenidas en el jugo del tabaco y separar dicho alcaloide disuelto en el éter.

Para que respondan dichos frascos al objeto á que se destinan, es preciso construirlos de forma especial.

Pueden hacerse de una manera elemental con tubos cilíndricos que tengan 3 centímetros de diámetro por 30 de longitud, cerrando una de sus extremidades y estirando la otra ligeramente á la lámpara de alcohol ó mechero de gas.

Esta clase de tubos, aun cuando económica, tiene el inconveniente de que además de ser frágiles de por sí, como su boca está formada estirando el tubo, queda siempre debilitada por efecto del menor espesor del cristal en aquella parte, y como es preciso que los tapones adapten perfectamente á la boca para evitar pérdidas de éter nicotinoso, ocurre frecuentemente la rotura de los frascos al menor esfuerzo que se haga para ajustar los tapones.

Se evitan estos inconvenientes empleando los frascos cuyo modelo damos á conocer en la figura 4.^a

Dichos frascos, de construcción muy especial, ofrecen toda la resistencia necesaria para poder

adaptar á ellos los tapones con toda la presión que se desee, evitando de este modo pérdidas de jugo ó éter, que de haberlas darían lugar á grandes errores en los resultados.

Además, dichos frascos, para mayor comodidad en las manipulaciones, van rotulados y llevan perfectamente marcada la cantidad de los líquidos que hay que poner en ellos por el mismo orden en que deben ir colocados; así se observa que en la parte más baja está la inscripción que dice *Potasa*, con su correspondiente trazo á una altura que representa 5 centímetros cúbicos de capacidad; después en la parte media y á la altura correspondiente á 100 centímetros cúbicos, partiendo del primer trazo, está el segundo con la inscripción que dice *Jugo de tabaco*, y por último, á una capacidad sobre este segundo trazo de 30 centímetros cúbicos, se encuentra una tercera línea de referencia con la inscripción *Eter*, que sirve para marcar la cantidad que debe de ponerse de este líquido.

De esta suerte, la operación se facilita muchísimo, por no haber necesidad de manejar probetas, buretas ó pipetas, y además las cantidades que se ponen de cada líquido son más exactas,

Fig. 4.^a

pues aun cuando los instrumentos de medida que se usen estén graduados con la mayor precisión y se sepan manejar bien, siempre queda en ellos líquido adherido.

Sifón.—Para extraer el éter nicotinoso de los frascos donde se produce la separación de la nicotina, se puede emplear con buen éxito la disposición representada en la fig. 4.^a

Dicha disposición consiste en un sifón *a* que penetra en el frasco hasta el nivel inferior del éter, y de un tubo *b* que sólo debe atravesar el tapón *t* del frasco y que lleva un tubo de goma *c* terminado en una boquilla de cristal *d*.

Para decantar el éter basta colocar los tubos *a* y *b* en la forma que representa la fig. 4.^a, y proyectar aire por la boquilla *d*, el cual, ejerciendo presión sobre el éter, obligará á éste á salir por el sifón *a* mientras su extremidad interna esté cubierta por el éter.

La boquilla de cristal *d* se puede sustituir con ventaja por una doble pera de goma de las empleadas en los pulverizadores, produciéndose con ella con mayor comodidad la inyección del aire.

Bureta.—En la dosificación de la nicotina es de imprescindible necesidad el empleo de una bureta. Sirve ésta para aplicar la disolución de ácido sulfúrico al residuo del éter nicotinoso.

La bureta que se emplee debe estar graduada en décimas de centímetro cúbico para poder apreciar en dicha fracción el licor ácido gastado.

Con objeto de poder distinguir mejor dichas fracciones, es de recomendar que la bureta sea

sólo de una capacidad de 10 centímetros cúbicos, pues estando construídas con tubos más estrechos que los correspondientes á buretas de 25 y 50 centímetros cúbicos de capacidad, las divisiones que expresan las décimas están más distanciadas unas de otras y se pueden apreciar, por lo tanto, con mayor precisión.

Es de recomendar también el que la bureta sea de llave de cristal, la cual se ha de mantener

Fig. 5.^a

perfectamente parafinada para que funcione con suavidad y no deje escapar mayor cantidad de líquido que la deseada.

Probeta.—La probeta se emplea para medir volúmenes grandes y como recipiente para el uso del areómetro de Baumé. Debe medirse con ella el agua salada en que ha de macerarse el polvo del tabaco, la solución de potasa cáustica, el jugo de tabaco y el éter.

Podrá prescindirse de este instrumento de me-

dida si están aforados los matraces y los frascos donde ha de tener lugar la separación de la nicotina, en cuyo caso estos mismos frascos pueden ser utilizados como recipientes para el empleo del areómetro.

Matraces.—Para la maceración del polvo de tabaco puede servir cualquier vasija; pero son de recomendar los matraces llamados de Erlenmayer, cuyo diseño damos en la figura 5.^a, los cuales por su forma cónica permiten remover el líquido con gran facilidad sin que se derrame.

Dichos matraces llevan una línea de aforo á los 200 centímetros cúbicos, por ser éste el volumen de agua salada en que debe macerarse el polvo, lo cual facilita las operaciones en la preparación de los jugos de tabaco.

Alargadera forma sifón.—Este aparato, representado en la figura 6.^a, se emplea en los ensayos de nicotina para la preparación de los jugos de tabaco cuando se quiere agotar por completo éste de todos los principios contenidos en el mismo que sean solubles en el agua saturada de cloruro de sodio.

Dicha disposición tiene la ventaja de que haciendo llegar á la alargadera el agua salada gota á gota por medio de un frasco de Mariotte, el polvo de tabaco contenido en ella se va lavando lentamente, debido á que el sifón en que termina dicha alargadera está construído de forma tal que no permite la salida del jugo sino cuando su nivel dentro de la misma sobrepasa la inflexión *a*. Esto hace que la salida del jugo por el sifón sea

bastante lenta, pues en cuanto el nivel del líquido desciende por bajo de dicha inflexión cesa la salida del jugo hasta formarse nueva carga sobre aquel punto.

Fig. 6.^a

De esta suerte, regularizando la entrada del agua, puede conseguirse que la salida del jugo se efectúe gota á gota, con lo cual, siendo el contacto de aquélla con el polvo bastante prolongado, la difusión de las sales es mucho más fácil y el agotamiento del polvo casi completo, por cuanto ocurre que, al mismo tiempo que el jugo sale por el sifón, va entrando en la alargadera nueva cantidad de agua salada.

Se reconoce que el polvo de tabaco queda suficientemente agotado de sus sales solubles en que el líquido que sale por la alargadera no está teñido.

Frasco de Mariotte.—Es uno de los aparatos de que se hace uso frecuentemente para obtener la salida constante de un líquido, y con este mismo fin se emplea en los ensayos de nicotina cuando se trata de agotar de sus jugos el polvo del tabaco, haciendo pasar á través de él agua saturada de sal común.

La disposición que debe darse al frasco de Mariotte para la expresada aplicación es la que se representa en la figura 7.^a

Como el funcionamiento de dicho frasco varía de un modo notable, según la altura á que se encuentre la extremidad *c* del tubo *a c* con respecto al orificio de salida del líquido, claro está

Fig. 7^a

que para conseguir del frasco los efectos que con su empleo se persiguen, es necesario ir combinando las alturas á que deben quedar colocados el tubo *a c* y el sifón *b* para que éste funcione dejando salir sólo tres gotas de líquido por minuto, que es como debe funcionar para el ensayo que nos ocupa.

Para conseguir con más facilidad dicho resultado, el sifón *b* debe ser capilar.

Cápsulas.—Las cápsulas se emplean para evaporar el éter nicotinoso y tratar después en ellas el residuo etéreo por la disolución de ácido sulfúrico.

Deben ser de porcelana y con el fondo plano para que tengan mayor estabilidad. Su capacidad más conveniente es la de 200 centímetros cúbicos, que corresponde á 10 centímetros de diámetro en su boca por 4 centímetros de altura.

Con estas dimensiones se está al abrigo de que el éter nicotinoso pueda ascender, al evaporarse, por las paredes de las cápsulas y gane el borde de las mismas, lo cual produciría pérdida de éter, que llevaría consigo graves errores en los resultados del análisis.

Arcómetro de Baumé.—Este areómetro, universalmente conocido, se emplea en los ensayos que nos ocupan para preparar la disolución de potasa cáustica, determinar la densidad del ácido sulfúrico y preparar la disolución titulada de este ácido haciendo uso de la tabla de Kolb ó de Bineau.

Aun cuando estos aparatos se encuentran en el comercio con facilidad, no siempre su graduación está bien determinada, por lo que es de aconsejar comprobarla, para lo cual basta recordar cómo se efectúa dicha graduación. Esta, según es bien sabido, se consigue lastrando el aparato de manera que se sumerja en agua des-

tilada y á 4° centígrados hasta cubrirse casi todo el vástago, en cuyo punto se marca el *cero*; después se sumerge el aparato en una disolución formada de 15 partes en peso de sal marina desecada y 85 partes de agua destilada, y en el punto correspondiente se marca el grado 15, dividiendo después el espacio comprendido entre *cero* y quince en 15 partes iguales, prolongándose las divisiones hasta la parte inferior del vástago. Como este aparato ha de emplearse con líquidos más pesados que el agua, tales como el ácido sulfúrico, el cual marca cuando es concentrado 66", debe procurarse que la graduación del instrumento pase de dicho grado.

Tamiz.—El tamiz debe emplearse siempre de preferencia al mortero en la preparación del polvo de tabaco, pues además de ser menos pesada la operación, se obtiene un producto de mejores condiciones para ser macerado que cuando se usa el mortero, en cuyo caso resulta un polvo tan fino que sobrenada en el agua salada y no se deja penetrar bien por ella.

Por otra parte, como que la proporción de nicotina se refiere siempre al tabaco desvenado, el empleo del tamiz tiene la ventaja de que no es necesario desvenar la hoja para reducirla á polvo, como es preciso hacerlo sirviéndose del mortero.

La tela metálica más conveniente para el tamiz es aquella cuya malla mide un milímetro de lado.

Para tamizar el polvo de tabaco se deseca éste en la estufa á 35° ó 100°, según la temperatura á

que se quiera operar. A dichas temperaturas la hoja se pone quebradiza y basta frotarla entre las manos para reducirla á polvo, que se pasa después por el tamiz, quedando sobre él toda la parte venosa de la hoja.

Embudos.—Los embudos que se emplean en las manipulaciones correspondientes á los análisis de nicotina deben ser de dos tamaños, unos grandes para filtrar el agua salada, la disolución de potasa y los jugos de tabaco, y otros pequeños, de unos 6 centímetros de diámetro, para la introducción de los jugos de tabaco dentro de los frascos donde ha de efectuarse la separación de la nicotina.

Respecto de estos últimos, hemos de hacer constar un detalle de construcción de bastante utilidad práctica.

Este detalle consiste en doblar el pico del embudo en ángulo recto, según va representado en la figura 8.^a *a* y *b*, con lo cual, al echar el jugo á los frascos, se proyectará éste sobre la pared opuesta, deslizándose á lo largo de la misma sin producir espuma.

Si el embudo no estuviera construído en dicha forma, sería preciso colocar los frascos inclinados, (fig. 8.^a *c*,) para introducir en ellos los jugos, con objeto de evitar la formación de la expresada espuma, tan de temer en esta clase de ensayos.

Además de los instrumentos enumerados, se precisa hacer uso de *soportes* para sostener la bureta, y *agitadores* y *pipetas*, cuya aplicación la indica su mismo nombre.

Y por último, siendo necesario, para que se

cumpla la ley de la repartición de las materias solubles entre sus disolventes, someter los frascos donde se produce la separación de la nicotina á un movimiento tal que, sin ser violento, lo cual daría lugar á formación de espuma, facilite

Fig. 8.^a

el contacto de los líquidos colocados dentro del frasco, hay necesidad de imprimir á éstos un movimiento de rotación, que se consigue fácilmente colocándolos sobre dos correas sin fin, dispuestas sobre un juego de poleas, las cuales se ponen en movimiento por medio de una manivela.

Esta disposición, ideada por Mr. Schloësing, es la que se representa en la figura 9.^a, la cual explica suficientemente el mecanismo del aparato, por lo cual omitimos su descripción.

Para mayor comodidad del aparato, puede montarse el juego de poleas dentro de una caja y

Fig. 9.^a

colocar en los huecos que quedan libres de la misma todos los demás accesorios requeridos

para un ensayo, con lo cual se obtiene un estuche práctico y muy cómodo para esta clase de análisis (1), del cual da idea la figura 10.

Fig. 10.

Este mecanismo para el movimiento de los frascos, si bien cumple con el objeto que se de-

(1) El modelo construido bajo nuestra dirección mide 0,50 metros en cuadro de base por 0,25 de altura,

sea, por cuya circunstancia es de recomendar, puede ser reemplazado por otro más sencillo, que

Fig. 11.

se reduce á un bastidor de madera, figura 11, donde vayan los frascos para imprimirles á la

y contiene en su interior, además del mecanismo *q* para el movimiento de los frascos, provisto de sus correspondientes tornillos templadores para las correas sin fin *p*,

vez un moderado movimiento de balanza ó rotación en el sentido de su longitud (1).

En el resto de la manipulación no tiene más variante este procedimiento, que colocar dentro de cada frasco tres ó cuatro bolas de cristal y llenarlos de éter hasta el sitio donde debe llegar interiormente el tapón, con el fin de que al introducir éste no quede cámara de aire dentro del frasco.

La introducción de los tapones tal cual se previene no ofrece dificultad ninguna; pero si algún operador la encontrara, podrá vencerla fácilmente empleando los tapones atravesados longitudinalmente por un tubo capilar (fig. 12) que enrase al interior con el corcho, con lo cual se consigue la salida del aire á medida que el tapón penetra en el frasco.

seis frascos *a* de forma alargada para la separación de la nicotina, modelo figura 4.^a; un sifón *d* para trasvasar el éter nicotinoso; una bureta *i* graduada en décimas de centímetro cúbico; seis matraces cónicos *j* de 600 cc. de capacidad cada uno, modelo figura 5.^a; una alargadera *b* de forma sifón, modelo figura 6.^a; un frasco Mariotte *l* *c*, modelo figura 7.^a; seis cápsulas de porcelana *r* de 200 cc. de capacidad cada una; un areómetro de Baumé *g*; un tamiz para preparar el polvo del tabaco; dos embudos *k*, uno de ellos con pico en ángulo recto; dos agitadores *h*; un frasco *m* de 500 cc. para la disolución de potasa cáustica; un frasco *n* de 500 cc. para el líquido valorado de ácido sulfúrico; un frasco de boca ancha para el papel de tornasol; un soporte *o* para la bureta, y una serie de colgaderos *f* para los papeles de tornasol, con sus correspondientes chapitas de marfil *e* para las anotaciones.

(1) Si se tratara de un solo frasco, el movimiento puede darse á mano.

Fig 12.

Si, preparados los frascos como queda dicho, se les imprime un ligero balanceo en sentido longitudinal, el juego de bolas colocado en su interior recorrerá pausadamente todo el frasco desde el fondo á la boca y viceversa á través de los líquidos que contienen, determinando en los mismos con tal movimiento un rápido é íntimo contacto que da origen en breve tiempo á las reacciones de la potasa sobre las sales de nicotina contenidas en el jugo de tabaco y á la disolución de la nicotina libre en el éter.

Con esta disposición se economiza bastante tiempo en los análisis, debido á que el contacto de los líquidos colocados en los frascos es más rápido y enérgico, toda vez que existe penetración de masas, mientras que en el primer procedimiento no se cumple tal penetración, y sí sólo una renovación de capas líquidas que no facilita tanto la repartición de los principios solubles entre sus disolventes.

Antes de dar por terminado este capítulo, hemos de manifestar que es de absoluta necesidad el que los tapones que se empleen para tapar los frascos donde se produce la separación de la nicotina sean de corcho, que no es atacado por el éter, y de primera calidad, con objeto de que adapten bien á los frascos y no haya pérdidas de éter nicotinoso.

Para hacer más cómodo el manejo de los tapones y poder apretarlos mejor, deben ir protegidos con una cabeza de madera de boj.

También debe procurarse que en el estuche con que se trabaje haya una serie de colgaderos con sus correspondientes chapitas de marfil para

inscripciones, que se utilizarán para dejar secar en ellos los papeles de tornasol empleados en el ensayo y poder apreciar después su reacción mejor y sin temor á ninguna causa de error.

CAPÍTULO IV

Manera de operar.

Elección de muestras. Muestras tipo.—Variando la riqueza en nicotina de los tabacos de unas á otras hojas, aun cuando éstas procedan de una misma planta, es cuestión muy importante para obtener de los ensayos resultados suficientemente precisos conducirse con algún cuidado en la elección de muestras.

Para preparar éstas, cuando se trate de tabacos en rama, se tomará cuando menos un kilogramo de hoja, procurando, si el tabaco no es muy igual en color, que vaya en la muestra representación de los matices más pronunciados. Este tabaco se desvenará totalmente por lo que se refiere al nervio central ó costilla, reduciéndose después á picadura grosera, con objeto de hacer la mezcla más íntima, y una vez bien removido el tabaco, se tomará de él un puñado de unos 50 gramos, que vendrá á representar una muestra de composición media.

Si se tratara de determinar la riqueza en nico-

tina de un tipo de confección en que entraran varias clases de tabaco, se empezará por hacer la mezcla en las proporciones correspondientes á un kilogramo, y después de desvenado el tabaco, reducido á picadura y bien removido, se tomará de la mezcla 50 gramos próximamente, cuya muestra representará con bastante aproximación el tipo medio de la confección.

Cuando se opere sobre tabaco elaborado, podrán presentarse tres casos, según se trate de cigarros, cigarrillos ó picaduras, debiendo procederse en cada uno de ellos en la forma siguiente:

Para los cigarros deberán tomarse 100 en confecciones hechas con arreglo á tarifa, aumentándose este número si la labor se hubiera llevado á efecto con poco cuidado por lo que se refiere á la mezcla de los tabacos.

Los cigarros deben deshacerse y reducirse á fragmentos pequeños, con objeto de hacer la mezcla del tabaco más perfecta, y de este producto se tomará la muestra tipo en la forma ya expuesta.

En los cigarrillos debe emplearse para componer la muestra tipo un kilogramo, procurando tomarlos del mayor número de cajetillas posible, con objeto de que la muestra represente una composición media más exacta, y una vez deshechos y removida la picadura, se sacara de ella la muestra tipo como en los casos anteriores.

En la labor de picado bastará también con un kilogramo de picadura para formar una muestra de composición media.

Tanto en este caso como en el anterior, se supone que al producir la picadura los tabacos que

entran en ella han ido convenientemente mezclados y en las proporciones que marca la tarifa de confección correspondiente, pues de otra suerte no se podrá tener confianza en la muestra formada.

Muestra testigo.—Debiendo compararse los resultados obtenidos en la dosificación industrial de la nicotina con los encontrados en igualdad de condiciones para una muestra tipo, cuyo tanto por ciento de nicotina es conocido con rigurosa exactitud, y á la cual puede llamarse *muestra testigo* por el papel que desempeña, es preciso formar ésta con escrupulosidad para evitar en lo posible toda causa de error.

La formación de dicha muestra debe hacerse del modo que se ha manifestado al ocuparnos de la hoja en rama, con la sola variante de procurar en la elección del tabaco que éste no sea ni muy fuerte ni muy flojo, esto es, que se aproxime á una riqueza en nicotina de un 3 por 100, y que la picadura se haga tan fina como sea posible para que la mezcla resulte bien homogénea, siendo aún preferible, con el fin de conseguir mayor homogeneidad, reducir el tabaco á polvo, pasándole por el tamiz de que ya se ha hecho mérito en el capítulo anterior.

Esta muestra debe guardarse convenientemente desecada en frasco de tapón esmerilado, donde se puede conservar varios años sin temor á que se altere sensiblemente su proporción de nicotina.

En el frasco debe inscribirse el tanto por ciento de nicotina de la muestra.

Preparación del jugo de tabaco.—Para preparar el jugo del tabaco que se emplea en los ensayos de nicotina, según el procedimiento industrial de Mr. Schlœsing, se empieza por desecar la muestra de tabaco que va á ensayarse en una estufa á 30 ó 35° próximamente, al mismo tiempo que la *muestra testigo* que debe servir de término de comparación, manteniendo la estufa á dicha temperatura hasta que el tabaco se haga quebradizo, en cuyo estado puede admitirse que contiene aproximadamente un 10 por 100 de humedad.

Del tabaco desecado y reducido á polvo se toman 20 gramos, reservando el resto de la muestra por si hubiera necesidad de repetir la operación; los cuales se ponen á digerir en 200 centímetros cúbicos de agua saturada de cloruro de sodio, removiendo el líquido de tiempo en tiempo. Al cabo de veinticuatro horas la difusión de las sales de nicotina en el agua salada es casi completa y se puede filtrar el jugo producido, bien por medio de una tela ó papel filtro, bien, y esto es lo más práctico, pasando el jugo por un embudo obturado con un tapón de algodón.

La preparación del jugo debe hacerse de preferencia en los matraces cónicos de que ya hemos hablado (fig. 5.^a) los cuales llevan una línea de aforo correspondiente á 200 centímetros cúbicos que facilita mucho las operaciones.

Tratamiento de los jugos.—Los jugos obtenidos del modo dicho se someten á la acción de la potasa cáustica y del éter en los frascos destina-

dos á la separación de la nicotina, con objeto de poner en libertad este alcaloide y que sea recogido por el éter.

A este efecto, se toman 100 centímetros cúbicos de jugo y se introducen en uno de los frascos, dentro del cual se han puesto previamente 5 centímetros cúbicos de una disolución acuosa de potasa cáustica que marque 20° Baumé. Sobre este líquido y el jugo se echan 30 centímetros cúbicos de éter sulfúrico.

Para facilitar esta operación llevan los frascos que nosotros empleamos tres trazos, según el sentido transversal de los mismos, uno en su parte inferior, correspondiente á la *disolución de potasa*, otro en la parte media, correspondiente al *jugo de tabaco*, y el tercero en la parte superior, correspondiente al *éter*, sirviendo cada uno de ellos de punto de referencia para la medida de los líquidos que deben introducirse en los frascos, á saber: potasa, 5 centímetros cúbicos; jugo de tabaco, 100 centímetros cúbicos; éter, 30 centímetros cúbicos.

Echado el éter en los frascos, se cierran éstos herméticamente con tapones de corcho de buena calidad, pues el caucho es atacado por el éter, y se colocan horizontalmente en el aparato que se ha representado en la figura 9.^a, donde por medio de una rotación continua de los frascos se establece el contacto íntimo entre el jugo salado, la potasa y el éter, en virtud del cual, reaccionando la potasa sobre las sales de nicotina, las descompone para formar compuestos á base de potasa, dejando libre la nicotina, que, en atención á su poca solubilidad en el agua salada, es recogida por el

éter, donde se disuelve. Con este modo de mover los frascos las masas líquidas no se penetran, pero las superficies de contacto del éter con el jugo se renuevan incesantemente sin producirse espuma, tan de temer en esta clase de ensayos.

En el mecanismo que hemos representado para la rotación de los frascos se realiza dicha operación de un modo mecánico, colocándolos horizontalmente sobre dos correas sin fin que marchan en el mismo sentido, movidas á mano por una manivela, oponiéndose á la traslación de los frascos unas espigas de madera colocadas á uno y otro lado de ellos en las dos extremidades de los mismos, quedando, por tanto, obligados á girar sobre su eje cuando se produzca el movimiento de las correas sin fin.

La experiencia ha demostrado que para dar por terminada la operación del movimiento de los frascos y tener seguridad de que la repartición de la nicotina entre sus disolventes se ha verificado totalmente, deben haber dado dichos frascos 3.500 revoluciones próximamente. En el aparato descrito este número corresponde á una marcha continua de veinte minutos, á razón de una vuelta de manivela por segundo.

Empleando el aparato representado en la figura 11.^a, se obtienen los mismos efectos en la mitad de tiempo como máximo.

Decantación del éter.—Terminado el rodado de los frascos, se ponen éstos verticales y se decanta el éter hasta extraer unos 25 centímetros cúbicos, que es el máximo que puede conseguirse.

Para esta operacion es sumamente cómodo servirse del sencillo mecanismo representado en las figuras 4.^a y 13.^a

El éter debe recogerse en una cápsula de porcelana de 10 centímetros de diámetro cuando menos.

Evaporación del éter.—El éter nicotinoso extraído de los frascos se pone á evaporar en la misma cápsula donde fué recogido, en un sitio donde haya una moderada ventilación hasta evaporar por completo todo el éter, debiendo huir de producir dicha evaporación al sol ó calentando la cápsula.

Dosificación de la nicotina.—Obtenida la evaporación completa del éter, se procede á la dosificación de la nicotina en el residuo etéreo que queda en la cápsula, haciendo uso para ello de una disolución de ácido sulfúrico valorada al 5 por 1.000, la cual se aplica por medio de una bureta graduada en décimas de centímetro cúbico, calculando por la cantidad de disolución gastada la nicotina contenida en el residuo que se ensaya, y por ésta, el tanto por ciento que representa con relación al tabaco desvenado.

Detalles sobre la manera de operar.—Durante el curso del ensayo hay que tener presente ciertos detalles que de pasar desapercibidos pudieran ser causa de error en los resultados, por cuya razón damos á conocer á continuación los más principales.

Cuando la desecación del tabaco se efectúe á

la estufa, no conviene que la temperatura sea superior á 35° , pues pasando de este grado puede iniciarse la volatilización de la nicotina, sobre todo si se opera sobre tabacos alcalinos, tales como los habanos.

Si el tiempo estuviera suficientemente seco, la desecación puede hacerse al aire libre.

Para introducir el jugo de tabaco en los frascos donde ha de verificarse la separación de la nicotina, se debe hacer uso del embudo *Q*, representado en la figura 8.^a, y en su defecto deberá colocarse el frasco un poco inclinado para que el jugo al caer resbale á lo largo de las paredes del frasco y no se produzca espuma.

Si á causa de imprimir á los frascos un movimiento demasiado enérgico se produjera algo de espuma, puede deshacerse gran parte de ella colocando el frasco inclinado á 45° é imprimiéndole con la mano un lento movimiento de rotación al rededor de su eje, de tal modo que la espuma se vaya adhiriendo á las paredes del mismo, con lo cual se irán rompiendo las burbujas mayores, reduciéndose notablemente el espesor de la capa de espuma formada.

También se consigue deshacer mucha espuma echando sobre ella un poco de éter.

Ocorre algunas veces durante el movimiento de los frascos que el volumen de éter introducido en los mismos disminuye de una manera extraordinaria, al paso que el del jugo aumenta. Este fenómeno pudiera sorprender de primera impresión, toda vez que el éter no se mezcla con el jugo del tabaco; pero tiene fácil explicación, cual es la de que, adulterándose frecuentemente en el

comercio el éter, agregándole alcohol por ser de más bajo precio, cuando se emplea en los ensayos éter adulterado, al ponerse en contacto con el jugo de tabaco, el alcohol se disuelve en el jugo aumentando su volumen, mientras que el del éter quedará reducido en la cantidad correspondiente al alcohol con que estaba mezclado.

Al decantar el éter de los frascos debe cuidarse que el extremo del sifón que penetra dentro del éter quede cuando menos 5 milímetros por encima de la ligera capa de espuma que siempre se produce en la zona correspondiente á la separación del jugo con el éter, pues de otra suerte, quedando á menos distancia, puede ocurrir durante la salida del éter, sobre todo al principio y final de la operación, que el sifón absorba algo de espuma, la cual, yendo á la cápsula, aumentaría la reacción alcalina del residuo etéreo que después queda en ella por la cantidad de potasa que lleva la espuma, atribuyendo, por tanto, al tabaco que se está ensayando mayor proporción de nicotina que la que realmente tiene.

Cuando dicho accidente ocurra, como que no es fácil sacar de la cápsula la espuma que haya caído, debe repetirse el ensayo.

Para extraer el éter nicotinoso del frasco se tendrá éste en la mano izquierda á la altura de los ojos y en la derecha la cápsula donde se ha de recoger. En esta posición se inyecta aire por la boquilla del tubo de goma que comunica con el sifón, dirigiendo el chorro de éter oblicuamente á las paredes de la cápsula, para evitar que salpique líquido fuera de ella, lo que daría lugar á error en los resultados del ensayo.

La inyección del aire se puede hacer con más comodidad empleando una pera de goma para corriente continua de las usadas en los pulverizadores, como representa la figura 13.

En la evaporación del éter no deben emplearse cápsulas que tengan menos de 10 centímetros de diámetro; aun así, como quiera que el éter dentro de la cápsula tiende á ascender por las paredes y pudiera ganar sus bordes, dando lugar á pérdidas de éter nicotinoso, conviene, después de decantado éste, removerle un poco dentro de la cápsula y soplar los bordes de la misma, con lo cual se determinará la volatilización rápida del éter que mojó las paredes, el cual dejará en éstas un depósito en forma de rodete que servirá para contener el éter cuando durante la evaporación tienda á subir por las paredes de la cápsula.

La evaporación del éter no debe darse por terminada hasta que desaparezca por completo el olor á éter y se aperciba el característico de la nicotina.

Conseguida la evaporación del éter en las cápsulas donde fué recogido, no hay que pensar en proceder á la dosificación de la nicotina empleando la tintura de tornasol, porque el viraje de ésta por el ácido valorado no se aprecia bien en su punto crítico, debiendo, por tanto, hacerse uso del papel tornasol para reconocer el momento de la neutralización de la nicotina por el ácido valorado, operando del modo siguiente:

Se echan por medio de la bureta unas cuantas gotas del líquido ácido valorado en la cápsula, y después de remover el líquido en todos sentidos.

Fig. 13.

y de mezclarlo bien con un pequeño agitador de cristal, se toca con éste, mojado en el líquido, uno de los bordes de una hoja de papel rojo de tornasol mojada en agua destilada y secada entre papel filtro, procurando no producir apenas manchas en el papel para no sustraer al análisis una cantidad apreciable de nicotina.

Se vuelve á echar por medio de la bureta otras dos ó tres gotas de ácido valorado, y se repite el ensayo con el papel rojo de tornasol, continuando así hasta que la reacción que acusa el líquido al papel rojo dé indicaciones poco claras por estar próximo el líquido á la neutralización. Desde este momento, ya se pueden introducir en la cápsula las tiras de papel tornasol, por ser despreciable la cantidad de nicotina que se sustrae al análisis.

Cuando se esté próximo á la neutralización del líquido, se deberá emplear para cada ensayo dos papeles, uno *rojo* y otro *azul*, que se introducen en la cápsula, apreciándose de este modo mejor el momento de la neutralización; mas el líquido puede contener un poco de ácido carbónico tomado del aire, y este ácido, neutralizando parte del álcali, puede llevar un error al ensayo. Este inconveniente es fácil de evitar, porque el carbonato de nicotina no puede reaccionar sino en el seno del agua, bastando, por tanto, desecar los papeles de tornasol para decidir sobre la reacción que ofrezcan.

En vista de esto, después de cada adición de ácido, cuando el líquido está próximo á neutralizarse, se ensayarán dos papeles, uno rojo y otro azul, anotando en ellos la cantidad de líqui-

do ácido gastado para conseguir dicha reacción, y se dejarán secar, continuando de esta suerte hasta que uno de los ensayos dé en los papeles reacción francamente ácida. Se espera que los papeles se sequen, y una vez secos, se busca de entre todas las hojas la pareja que acuse la neutralización más perfecta.

La lectura de la bureta que corresponda á dichos papeles dará la cantidad de ácido sulfúrico real invertido en la neutralización de la nicotina, y por ella se vendrá en conocimiento del tanto por ciento que corresponde a dicho alcaloide.

Pudiendo ser motivo de error la lectura de la bureta, á continuación vamos á decir algunas palabras sobre la manera de hacer dicha lectura y sobre la corrección de la bureta.

Lectura de la bureta.—Se sabe que cuando un líquido moja las paredes del vaso que le contiene, aquél se eleva sobre las mismas por efecto de la atracción molecular hasta un nivel superior al hidroestático.

Cuando los vasos son estrechos, como ocurre con los tubos de que están construídas las buretas, la influencia de dicha atracción alcanza á toda la superficie del líquido, afectando ésta una forma cóncava en la cual sólo se puede apreciar con exactitud su punto más bajo; mas como la superficie del líquido refleja desigualmente la luz según su incidencia y la naturaleza de los objetos que la rodean, hay necesidad de disponer la bureta en cada caso de un modo especial y colocarse el operador de la manera más conveniente

para que la lectura resulte lo más exacta posible, pues las apariencias del nivel del líquido en el interior del tubo serán completamente diferentes según la posición que se adopte, como vamos á demostrar á continuación.

Si se observa una bureta llena de agua sin tomar ninguna precaución de las que diremos des-

Fig. 14.

Fig. 15.

Fig. 16.

pués, se ve en la parte ocupada por el nivel del líquido el fenómeno que se representa en la figura 14, esto es, dos líneas cóncavas cerradas en la parte superior por dos cuerdas, pero todo ello confusamente.

Si se mira la misma bureta poniéndose de frente á un muro bien iluminado, la apariencia será la de la figura 15; las dos líneas cóncavas abrazan un espacio oscuro cubierto en la parte superior por un segmento luminoso. Los objetos oscuros colocados detrás de la bureta se reflejan en este caso mejor en la parte vacía del tubo que en

la parte llena del líquido. El punto más bajo de la superficie observada aparece oscuro en oposición con la luz; pero como no se puede tener siempre delante de la bureta un muro bien iluminado, es necesario recurrir á otros medios para que la lectura se pueda hacer con seguridad; á

Fig. 17.

este efecto, si se coloca una hoja de papel blanco bien iluminada detrás de la bureta, se verá lo que representa la figura 16, ó sea dos arcos en blanco cerrados por sus cuerdas y el intervalo comprendido entre ellos oscuro.

Si se pegan por uno de sus bordes dos hojas de papel satinado, una negra y otra blanca (figura 17) y se colocan de manera que la hoja negra ocupe la parte inferior, y la línea de separación de las dos hojas se halle dos ó tres milímetros

inferior al punto más bajo de la superficie líquida, éste, por reflexión, se dibujará perfectamente negro sobre el fondo del papel blanco, siendo el medio más exacto de hacer la lectura.

Si se invierte el orden de colocación de las hojas, colocando la negra en la parte superior, la línea de separación subsistirá á la misma altura y la superficie del líquido aparecerá blanca sobre fondo negro.

La exactitud de esta manera de proceder no deja nada que desear, pues el error que puede cometerse es menor que el inherente á la manera de reconocer el fin de la reacción.

La lectura se hará en las mismas condiciones cuando se ponga á cero el nivel del líquido que cuando se tome la observación al final de cada ensayo.

Corrección de la bureta.—Las buretas adquiridas de los fabricantes necesitan siempre someterse á una corrección para tener seguridad de sus indicaciones. Para determinar el error de una bureta se la llena de agua destilada á 17,5 grados si es de construcción alemana y á 15 grados si es inglesa, y se vierten sucesivamente de 2 á 4 cc. en un tubo tarado provisto de tapón, determinándose con toda exactitud el peso del agua.

La diferencia entre la cantidad total de agua pesada y leída constituye la corrección para el nivel observado, corrección que debe marcarse sobre la bureta con el diamante.

Ejemplo de un ensayo de nicotina.—Supongamos que se quiere determinar la riqueza en nico-

tina de un tabaco de Kentucky, y que la muestra que va á servir de testigo tenga el 2,475 por 100 de nicotina.

Se pondrán á desecar en la estufa los dos tabacos á 35°, y una vez que resulte la hoja quebradiza, se reducirán separadamente á polvo, pasándolos por el tamiz. Del polvo tamizado se toman 20 gramos de cada una de las muestras, y se ponen á digerir por separado en 200 centímetros cúbicos de agua saturada de cloruro de sodio por espacio de veinticuatro horas. Pasado este tiempo, se filtrarán los jugos obtenidos y se pondrán 100 centímetros cúbicos de cada uno de ellos en los frascos donde se ha de verificar la separación de la nicotina, habiendo colocado en ellos de antemano 5 centímetros cúbicos de una disolución de potasa cáustica de 20° Baumé. Encima del jugo se vierten 30 centímetros cúbicos de éter sulfúrico, y tapados los frascos se someten al movimiento de rotación del aparato representado en las figuras 9 y 10 durante veinte minutos; pasado este tiempo se decantan de cada frasco 25 centímetros cúbicos de éter, los cuales se ponen á evaporar en cápsulas de porcelana, dosificando en ellas la nicotina por medio de la disolución de ácido sulfúrico valorada al 5 por 1.000.

Supongamos que en esta última operación se hayan gastado del líquido valorado 21 centímetros cúbicos para neutralizar el residuo etéreo correspondiente al tabaco de Kentucky y 10 centímetros cúbicos para el del tabaco tipo; veamos ahora qué tanto por ciento de nicotina representan los centímetros cúbicos gastados del licor ácido para cada clase de tabaco.

Para esto empezaremos por averiguar el ácido sulfúrico anhidro que corresponde al líquido gastado, á cuyo efecto, siendo la titulación de dicho líquido al 5 por 1.000, podemos establecer las proporciones siguientes:

$$\frac{1000}{5} = \frac{21}{x}$$

de donde

$$x = 0,105$$

y

$$\frac{1000}{5} = \frac{10}{x'}$$

de donde

$$x' = 0,050$$

La nicotina neutralizada por dicho ácido se obtiene estableciendo las proporciones siguientes:

$$\frac{40^*}{162^{**}} = \frac{0,105}{x}$$

* Equivalente del ácido sulfúrico anhidro:

$$\text{SO}_3 = \left\{ \begin{array}{l} \text{S} = 16 \\ \text{O}_3 = 24 \end{array} \right\} = 40$$

** Equivalente de la nicotina:

$$\text{C}^{20} \text{H}^{14} \text{N}^2 = \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^{20} = 120 \\ \text{H}^{14} = 14 \\ \text{N}^2 = 28 \end{array} \right\} 162$$

de donde

$$x = 0,105 \times \frac{162}{40} = 0,42525$$

y

$$\frac{40}{162} = \frac{0,050}{x'}$$

de donde

$$x' = 0,050 \times \frac{162}{40} = 0,2025$$

cuyas proporciones nos demuestran que para averiguar la cantidad de nicotina contenida en el residuo etéreo de las cápsulas basta multiplicar el ácido sulfúrico anhidro, que representa el licor ácido gastado, por la relación que existe entre los equivalentes de la nicotina y el ácido sulfúrico anhidro, relación que es igual á la constante 4,05.

Como las cantidades de nicotina encontradas son las correspondientes al residuo que queda en las cápsulas después de la evaporación del éter, el cual representa 100 centímetros cúbicos de jugo, ó lo que es lo mismo 10 gramos de tabaco, que descontando de ellos el 10 por 100 debido á la humedad se reducen á 9 gramos, para hallar el tanto por 100 tendríamos:

Para el tabaco de Kentucky,

$$\frac{9}{0,42525} = \frac{100}{x}$$

de donde

$$x = 4,725$$

Para el tabaco tipo,

$$\frac{9}{0,2025} = \frac{100}{x'}$$

de donde

$$x' = 2,25$$

Pero estos tantos por ciento encontrados no son los exactos, por cuanto la muestra que sirvió de testigo sólo nos ha dado 2,25 por 100 de nicotina en lugar de 2,475 por 100, que es la cantidad real que contiene, ó sea una diferencia en menos de 0,225 por 100.

Para hacer el cálculo de la cantidad real de nicotina correspondiente al tabaco ensayado, se pueden seguir varios procedimientos, de los cuales daremos á conocer los más corrientes.

El procedimiento más sencillo es como sigue:

Datos necesarios.

	Per 100.
Proporción de nicotina exacta de la muestra testigo.....	2,475
Proporción de nicotina encontrada en el ensayo para la muestra testigo.....	2,2500
Proporción de nicotina encontrada en el análisis para el tabaco Kentucky ensayado.....	4,7250

En este procedimiento basta establecer la proporción siguiente para obtener el tanto por cien-

to de nicotina real correspondiente al tabaco ensayado:

$$\frac{2,2500}{2,475} = \frac{4,7250}{x}$$

de donde

$$x = 5,1975$$

Se puede comprobar este resultado hallando la diferencia entre la proporción de nicotina exacta de la muestra testigo y la encontrada para esta muestra según el procedimiento industrial, diferencia que expresará el error cometido en el ensayo (1), y con cuyo dato se puede determinar por medio de una sencilla proporción la cifra que hay que sumar al resultado obtenido en el ensayo para el tabaco que se analiza, con el fin de tener la proporción real de nicotina de dicho tabaco. La expresada proporción se plantea del modo siguiente:

$$\frac{2,2500}{0,225} = \frac{4,7250}{x}$$

de donde

$$x = 0,4725$$

(1)

Proporción de nicotina exacta de la muestra testigo	2,475
Proporción de nicotina obtenida en el ensayo para la muestra testigo.....	2,250
<i>Diferencia.....</i>	<u>0,225</u>

cantidad que sumada con el tanto por ciento de nicotina encontrada para el tabaco que se analiza nos da

$$4,7250 + 0,4725 = 5,1975$$

cifra que confirma el resultado encontrado primeramente.

Otro procedimiento que puede seguirse es el que á continuación se expresa:

Datos necesarios.

	Por 100.
Proporción de nicotina exacta de la muestra testigo	2,475
Proporción de nicotina encontrada en el ensayo para la muestra testigo	2,2500
Diferencia	0,225
Tanto por ciento que representa la diferencia anterior (1)	9,0909
Proporción de nicotina encontrada en el análisis para el tabaco Kentucky ensayado	4,7250

Llamando x el tanto por ciento de nicotina real del tabaco ensayado, es evidente que éste se compondrá del tanto por ciento encontrado por el procedimiento industrial, más el correspondiente al error que lleva consigo el procedimiento, hallado con relación á la cantidad real de nicotina que debe contener el tabaco, y que hemos

(1)

$$\frac{2,475}{0,225} = \frac{100}{x}$$

de donde

$$x = 9,0909$$

representado por x ; en su consecuencia, se puede plantear la siguiente ecuación:

$$x = 4,7250 + \frac{9,0909}{100} x$$

y resolviéndola se tiene (1):

$$x = 5,1975$$

que es el tanto por ciento de nicotina real correspondiente al tabaco de Kentucky ensayado.

Aun cuando quedan suficientemente detallados todos los cálculos que se presentan en el ensayo, hemos construido, para facilitar en lo posible las operaciones, las tablas que siguen, calculadas de décima en décima de centímetro cúbico, desde 0,1 hasta 50, con ayuda de las cuales se puede obtener directamente el tanto por 100 de nicotina del tabaco que se ensaya, sin más que conocer la cantidad gastada de licor ácido *bajo las siguientes condiciones de ensayo*, restando sólo, después de hallada la proporción de nicotina que dan las tablas, hacer el cálculo referente á la comparación con la muestra testigo.

Condiciones de ensayo.

Desecación del tabaco	35 grads
Maceración del Agua salada á saturación . . .	200 cc.
polvo del ta- Polvo de tabaco.. . . .	20 gr.
baco Duración del macerado	24 horas.

(1)

$$\begin{aligned}
 x &= 4,725 + \frac{9,0909}{100} x \\
 100 x &= 472,50 + 9,0909 x \\
 100 x - 9,0909 x &= 472,50 \\
 90,909 x &= 472,50 \\
 x &= \frac{472,50}{90,909} = 5,1975
 \end{aligned}$$

Ensayo de nicotina..... {Jugo de tabaco..... 100 cc.
 Disolución de potasa á 20° Be. 5 cc.
 Eter sulfúrico. ... 30 cc.
 Eter nicotinoso recogido..... 25 cc.
 Duración del rodado de los frascos..... 20 minutos

Líquido valorado al 5 por 1.000 de ácido sulfúrico anhidro.

Licor ácido gas- tado.	Propor- ción de nicotina.	Licor ácido gas- tado.	Propor- ción de nicotina.	Licor ácido gas- tado.	Propor- ción de nicotina.	Licor ácido gas- tado.	Propor- ción de nicotina.
—	—	—	—	—	—	—	—
Tanto por 100.	Tanto por 100.	Tanto por 100.	Tanto por 100.	Tanto por 100.	Tanto por 100.	Tanto por 100.	Tanto por 100.
Cts. 5	Cts. 5	Cts. 5	Cts. 5	Cts. 5	Cts. 5	Cts. 5	Cts. 5
0,10	0,0225	2,80	0,6300	5,50	1,2375	8,20	1,8450
0,20	0,0450	2,90	0,6525	5,60	1,2600	8,30	1,8675
0,30	0,0675	3,00	0,6750	5,70	1,2825	8,40	1,8900
0,40	0,0900	3,10	0,6975	5,80	1,3050	8,50	1,9125
0,50	0,1125	3,20	0,7200	5,90	1,3275	8,60	1,9350
0,60	0,1350	3,30	0,7425	6,00	1,3500	8,70	1,9575
0,70	0,1575	3,40	0,7650	6,10	1,3725	8,80	1,9800
0,80	0,1800	3,50	0,7875	6,20	1,3950	8,90	2,0025
0,90	0,2025	3,60	0,8100	6,30	1,4175	9,00	2,0255
1,00	0,2250	3,70	0,8325	6,40	1,4400	9,10	2,0475
1,10	0,2475	3,80	0,8550	6,50	1,4625	9,20	2,0700
1,20	0,2700	3,90	0,8775	6,60	1,4850	9,30	2,0925
1,30	0,2925	4,00	0,9000	6,70	1,5075	9,40	2,1150
1,40	0,3150	4,10	0,9225	6,80	1,5300	9,50	2,1375
1,50	0,3375	4,20	0,9450	6,90	1,5525	9,60	2,1600
1,60	0,3600	4,30	0,9675	7,00	1,5750	9,70	2,1825
1,70	0,3825	4,40	0,9900	7,10	1,5975	9,80	2,2050
1,80	0,4050	4,50	1,0125	7,20	1,6200	9,90	2,2275
1,90	0,4275	4,60	1,0350	7,30	1,6425	10,00	2,2500
2,00	0,4500	4,70	1,0575	7,40	1,6650	10,10	2,2725
2,10	0,4725	4,80	1,0800	7,50	1,6875	10,20	2,2950
2,20	0,4950	4,90	1,1025	7,60	1,7100	10,30	2,3175
2,30	0,5175	5,00	1,1250	7,70	1,7325	10,40	2,3400
2,40	0,5400	5,10	1,1475	7,80	1,7550	10,50	2,3625
2,50	0,5625	5,20	1,1700	7,90	1,7775	10,60	2,3850
2,60	0,5850	5,30	1,1925	8,00	1,8000	10,70	2,4075
2,70	0,6075	5,40	1,2150	8,10	1,8225	10,80	2,4300

Licor ácido gas- tado.	Propor- ción de nicotina.	Licor ácido gas- tado.	Propor- ción de nicotina.	Licor ácido gas- tado.	Propor- ción de nicotina.	Licor ácido gas- tado.	Propor- ción de nicotina.
—	—	—	—	—	—	—	—
Cts. 3	Tanto por 100.	Cts. 3	Tanto por 100.	Cts. 3	Tanto por 100.	Cts. 3	Tanto por 100.
10,90	2,4525	14,40	3,2400	17,90	4,0275	21,40	4,8150
11 00	2,4750	14,50	3,2625	18,00	4,0500	21,50	4,8375
11,10	2,4975	14,60	3,2850	18,10	4,0725	21,60	4,8600
11,20	2,5020	14,70	3,3075	18,20	4,0950	21,70	4,8825
11,30	2,5425	14,80	3,3300	18,30	4,1175	21,80	4,9050
11,40	2,5650	14,90	3,3525	18,40	4,1400	21,90	4,9275
11,50	2,5875	15,00	3,3750	18,50	4,1625	22,00	4,9500
11,60	2,6100	15,10	3,3975	18,60	4,1850	22,10	4,9725
11 70	2,6325	15,20	3,4200	18,70	4,2075	22,20	4,9950
11,80	2,6550	15,30	3,4425	18,80	4,2300	22,30	5,0175
11,90	2,6775	15,40	3,4650	18,90	4,2525	22,40	5,0400
12,00	2,7000	15,50	3,4875	19,00	4,2750	22,50	5,0625
12,10	2,7225	15,60	3,5100	19,10	4,2975	22,60	5,0850
12,20	2,7450	15,70	3,5325	19,20	4,3200	22,70	5,1075
12 30	2,7675	15,80	3,5550	19,30	4,3425	22,80	5,1300
12,40	2,7900	15,90	3,5775	19,40	4,3650	22,90	5,1525
12,50	2,8125	16,00	3,6000	19,50	4,3875	23,00	5,1750
12,60	2,8350	16,10	3,6225	19,60	4,4100	23,10	5,1975
12,70	2,8575	16,20	3,6450	19,70	4,4325	23,20	5,2200
12,80	2,8800	16,30	3,6675	19,80	4,4550	23,30	5,2425
12,90	2,9025	16,40	3,6900	19,90	4,4775	23,40	5,2650
13,00	2,9250	16,50	3,7125	20,00	4,5000	23,50	5,2875
13,10	2,9475	16,60	3,7350	20,10	4,5225	23,60	5,3100
13,20	2,9700	16,70	3,7575	20,20	4,5450	23,70	5,3325
13,30	2,9925	16,80	3,7800	20,30	4,5675	23,80	5,3550
13,40	2,0150	16,90	3,8025	20,40	4,5900	23,90	5,3775
13,50	2,0375	17,00	3,8250	20,50	4,6125	24,00	5,4000
13,60	3,0600	17,10	3,8475	20,60	4,6350	24,10	5,4225
13,70	3,0825	17,20	3,8700	20,70	4,6575	24,20	5,4450
13,80	3,1050	17,30	3,8925	20,80	4,6800	24,30	5,4675
13,90	3,1275	17,40	3,9150	20,90	4,7025	24,40	5,4900
14,00	3,1500	17,50	3,9375	21,00	4,7250	24,50	5,5125
14,10	3,1725	17,60	3,9600	21,10	4,7475	24,60	5,5350
14,20	3,1950	17,70	3,9825	21,20	4,7700	24,70	5,5575
14,30	3,1275	17,80	4,0050	21,30	4,7925	24,80	5,5800

Licor ácido gas- ta d o.	Propor- ción de nicotina	Licor ácido gas- ta d o.	Propor- ción de nicotina	Licor ácido gas- ta d o.	Propor- ción de nicotina.	Licor ácido gas- ta d o.	Propor- ción de nicotina.
—	Tanto por 100.	—	Tanto por 100.	—	Tanto por 100.	—	Tanto por 100.
Cts. 5		Cts. 5		Cts. 5		Cts. 5	
24,90	5,6025	28,40	6,3900	31,90	7,1775	35,40	7,9650
25,00	5,6250	28,50	6,4125	32,00	7,2000	35,50	7,9875
25,10	5,6475	28,60	6,4350	32,10	7,2225	35,60	8,0100
25,20	5,6700	28,70	6,4575	32,20	7,2450	35,70	8,0325
25,30	5,6925	28,80	6,4800	32,30	7,2675	35,80	8,0550
25,40	5,7150	28,90	6,5025	32,40	7,2900	35,90	8,0775
25,50	5,7375	29,00	6,5250	32,50	7,3125	36,00	8,1000
25,60	5,7600	29,10	6,5475	32,60	7,3350	36,10	8,1225
25,70	5,7825	29,20	6,5700	32,70	7,3575	36,20	8,1450
25,80	5,8050	29,30	6,5925	32,80	7,3800	36,30	8,1675
25,90	5,8275	29,40	6,6150	32,90	7,4025	36,40	8,1900
26,00	5,8500	29,50	6,6375	33,00	7,4250	36,50	8,2125
26,10	5,8725	29,60	6,6600	33,10	7,4475	36,60	8,2350
26,20	5,8950	29,70	6,6825	33,20	7,4700	36,70	8,2575
26,30	5,9175	29,80	6,7050	33,30	7,4925	36,80	8,2800
26,40	5,9400	29,90	6,7275	33,40	7,5150	36,90	8,3025
26,50	5,9625	30,00	6,7500	33,50	7,5375	37,00	8,3250
26,60	5,9850	30,10	6,7725	33,60	7,5600	37,10	8,3475
26,70	6,0075	30,20	6,7950	33,70	7,5825	37,20	8,3700
26,80	6,0300	30,30	6,8175	33,80	7,6050	37,30	8,3925
26,90	6,0525	30,40	6,8400	33,90	7,6275	37,40	8,4150
27,00	6,0750	30,50	6,8625	34,00	7,6500	37,50	8,4375
27,10	6,0975	30,60	6,8850	34,10	7,6725	37,60	8,4600
27,20	6,1200	30,70	6,9075	34,20	7,6950	37,70	8,4825
27,30	6,1425	30,80	6,9300	34,30	7,7175	37,80	8,5050
27,40	6,1650	30,90	6,9525	34,40	7,7400	37,90	8,5275
27,50	6,1875	31,00	6,9750	34,50	7,7625	38,00	8,5500
27,60	6,2100	31,10	6,9975	34,60	7,7850	38,10	8,5725
27,70	6,2325	31,20	7,0200	34,70	7,8075	38,20	8,5950
27,80	6,2550	31,30	7,0425	34,80	7,8300	38,30	8,6175
27,90	6,2775	31,40	7,0650	34,90	7,8525	38,40	8,6400
28,00	6,3000	31,50	7,0875	35,00	7,8750	38,50	8,6625
28,10	6,3225	31,60	7,1100	35,10	7,8975	38,60	8,6850
28,20	6,3450	31,70	7,1325	35,20	7,9200	38,70	8,7075
28,30	6,3675	31,80	7,1550	35,30	7,9425	38,80	8,7300

Licor ácido gas- ta d o.	Propor- ción de nicotina.	Licor ácido gas- ta d o.	Propor- ción de nicotina.	Licor ácido gas- ta d o.	Propor- ción de nicotina.	Licor ácido gas- ta d o.	Propor- ción de nicotina.
—	—	—	—	—	—	—	—
Cts. 5	Tanto por 100.	Cts. 5	Tanto por 100.	Cts. 5	Tanto por 100.	Cts. 5	Tanto por 100.
38,90	8,7525	41,70	9,3825	44,50	10,0125	47,30	10,6425
39,00	8,7750	41,80	9,4050	44,60	10,0350	47,40	10,6650
39,10	8,7975	41,90	9,4275	44,70	10,0575	47,50	10,6875
39,20	8,8200	42,00	9,4500	44,80	10,0800	47,60	10,7000
39,30	8,8425	42,10	9,4725	44,90	10,1025	47,70	10,7325
39,40	8,8650	42,20	9,4950	45,00	10,1250	47,80	10,7550
39,50	8,8875	42,30	9,5175	45,10	10,1475	47,90	10,7775
39,60	8,9100	42,40	9,5400	45,20	10,1700	48,00	10,8000
39,70	8,9325	42,50	9,5625	45,30	10,1925	48,10	10,8225
39,80	8,9550	42,60	9,5850	45,40	10,2150	48,20	10,8450
39,90	8,9775	42,70	9,6075	45,50	10,2375	48,30	10,8675
40,00	9,0000	42,80	9,6300	45,60	10,2600	48,40	10,8900
40,10	9,0225	42,90	9,6525	45,70	10,2825	48,50	10,9125
40,20	9,0450	43,00	9,6750	45,80	10,3050	48,60	10,9350
40,30	9,0675	43,10	9,6975	45,90	10,3275	48,70	10,9575
40,40	9,0900	43,20	9,7200	46,00	10,3500	48,80	10,9800
40,50	9,1125	43,30	9,7425	46,10	10,3725	48,90	11,0025
40,60	9,1350	43,40	9,7650	46,20	10,3950	49,00	11,0250
40,70	9,1575	43,50	9,7875	46,30	10,4175	49,10	11,0475
40,80	9,1800	43,60	98,100	46,40	10,4400	49,20	11,0700
40,90	9,2025	43,70	9,8325	46,50	10,4625	49,30	11,0925
41,00	9,2250	43,80	9,8550	46,60	10,4850	49,40	11,1150
41,10	9,2475	43,90	9,8775	46,70	10,5075	49,50	11,1375
41,20	9,2700	44,00	9,9000	46,80	10,5300	49,60	11,1600
41,30	9,2925	44,10	9,9225	46,90	10,5525	49,70	11,1825
41,40	9,3150	44,20	9,9450	47,00	10,5750	49,80	11,2050
41,50	9,3375	44,30	9,9675	47,10	10,5975	49,90	11,2275
41,60	9,3600	44,40	9,9900	47,20	10,6200	50,00	11,2500

CAPÍTULO V

Determinación exacta de la nicotina.

Verificación del tanto por ciento de nicotina de la muestra testigo.—Siendo necesario conocer con toda exactitud la proporción de nicotina de la muestra que sirve de término de comparación cuando se aplica en la dosificación de la misma el procedimiento industrial, vamos á ocuparnos de la manera como puede conseguirse dicho fin haciendo uso de los dos procedimientos siguientes:

1.º Por agotamiento total del tabaco de sus sales de nicotina.

2.º Por el método de destilación continua de Mr. Schloesing.

Primer procedimiento.—Se deseca el tabaco á 35º y se reduce á polvo del modo ya manifestado en otro lugar; del polvo obtenido se toman 10 gramos, los cuales, humedecidos convenientemente con agua, se introducen en la *alargadera forma sifón* representada en la figura 18.^a *a*, en el fondo de la cual debe haberse puesto de antemano un

tapón de algodón en rama *c*, cuidando de no apretarlo mucho.

Preparada de este modo la alargadera, se la sujeta con unas pinzas *p* á un soporte *s* y se hace pasar á través del polvo de tabaco agua saturada de cloruro de sodio (sal común) hasta agotar por completo la materia de jugo, lo cual se reconoce cuando el líquido sale incoloro. El agua salada debe caer en la alargadera solamente en la cantidad de 2 á 3 gotas por minuto, lo cual se consigue con el pequeño frasco de Mariotte *f* provisto de un sifón capilar.

El aparato se dispone como representa la figura 18.^a y debe funcionar hasta que el jugo que salga de la alargadera sea incoloro, lo que se consigue cuando se han recogido 500 cc. de líquido, en cuyo momento debe darse por terminada la operación.

Del jugo obtenido se toman 100 cc., los cuales se introducen en uno de los frascos, donde se produce la separación de la nicotina, en el cual deben haberse puesto de antemano 5 centímetros cúbicos de una disolución acuosa de potasa cáustica que marque 20° Baumé, y se termina de llenar el frasco con éter.

Preparado el frasco ó frascos del modo que queda dicho se someten bien al movimiento de rotación del aparato representado en la figura 9.^a, bien al de oscilación de la figura 11.^a En el resto de la operación se procederá de igual manera que se ha dicho para el procedimiento industrial, con la sola diferencia de que después de la decantación del éter nicotinoso se vuelve á introducir en el frasco nueva porción y se continúa por igual

Fig. 18.

tiempo el rodado de los frascos, repitiendo esta operación tres ó cuatro veces.

Todo el éter empleado se recoge en una cápsula de capacidad suficiente y se abandona á la evaporación, dosificando la nicotina en el residuo nicotinoso resultante del modo ya dado á conocer, cuidando de que en esta manipulación el ácido valorado que se emplee tenga una titulación exactamente determinada, que puede ser la del 5 por 1.000 ya recomendada.

Ejemplo: Supongamos que procediendo del modo indicado se haya empleado para neutralizar la nicotina del residuo etéreo 2,20 centímetros cúbicos de líquido ácido valorado al 5 por 1.000.

Para hallar el tanto por 100 de nicotina correspondiente al tabaco ensayado, empezaremos por averiguar el ácido sulfúrico anhidro correspondiente al líquido ácido gastado, para lo cual basta establecer la proporción siguiente:

$$\frac{1.000}{5} = \frac{2,20}{x}$$

de donde

$$x = 0,011$$

La nicotina neutralizada por este ácido nos da la proporción que sigue:

$$\frac{40}{162} = \frac{0,011}{x}$$

de donde

$$x = 0,04455$$

Ahora bien, como esta cantidad de nicotina encontrada es la correspondiente al residuo eté-

reo de tratar 100 cc. de jugo, que representan dos gramos de tabaco, ó mejor dicho, 1,80 gramos, deduciendo de ellos el 10 por 100 debido á la humedad, que se supone le queda al tabaco cuando se le deseca á 35°, para hallar el tanto por 100 que representa, podemos plantear la proporción siguiente:

$$\frac{1,80}{0,04455} = \frac{100}{x}$$

de donde

$$x = 2,475$$

que es el tanto por 100 de nicotina contenido en el tabaco ensayado.

Para evitar el tener que hacer cálculo de ningún género, hemos formado la tabla que sigue, calculada de décima en décima de centímetro cúbico, desde 0,1 á 10 centímetros cúbicos, con ayuda de la cual se puede obtener directamente el tanto por 100 de nicotina de un tabaco cualquiera bajo las siguientes condiciones de ensayo:

Condiciones de ensayo.

Dsecación del tabaco.....	35° centgs.						
Agotamiento del polvo de tabaco, haciendo pasar el agua salada á través del polvo, á razón de 3 gotas por minuto.	<table> <tr> <td>Agua salada á saturación</td><td>500 cc.</td></tr> <tr> <td>Polvo de tabaco</td><td>10 gramos</td></tr> <tr> <td>Duración, hasta gastar los.</td><td>500 cc.</td></tr> </table>	Agua salada á saturación	500 cc.	Polvo de tabaco	10 gramos	Duración, hasta gastar los.	500 cc.
Agua salada á saturación	500 cc.						
Polvo de tabaco	10 gramos						
Duración, hasta gastar los.	500 cc.						
Ensayo de nicotina...	<table> <tr> <td>Jugo del tabaco.....</td><td>100 cc.</td></tr> <tr> <td>Disolución de potasa á 20° Baumé.....</td><td>5 cc.</td></tr> <tr> <td>Eter sulfúrico hasta disolver toda la nicotina.</td><td></td></tr> </table>	Jugo del tabaco.....	100 cc.	Disolución de potasa á 20° Baumé.....	5 cc.	Eter sulfúrico hasta disolver toda la nicotina.	
Jugo del tabaco.....	100 cc.						
Disolución de potasa á 20° Baumé.....	5 cc.						
Eter sulfúrico hasta disolver toda la nicotina.							

Eter recogido..... .. todo el empleado próximamente.
 Duración del rodado de los frascos..... 20 minutos
 Líquido valorado al 5 por 1.000 de ácido sulfúrico anhidro.

Licor ácido gas- tado. — Cts. 3	Propor- ción de nicotina. — Tanto por 100.	Licor ácido gas- tado. — Cts. 3	Propor- ción de nicotina. — Tanto por 100.	Licor ácido gas- tado. — Cts. 3	Propor- ción de nicotina. — Tanto por 100.	Licor ácido gas- tado. — Cts. 3	Propor- ción de nicotina. — Tanto por 100.
0,10	0,1125	2,60	2,9250	5,10	5,7375	7,60	8,5500
0,20	0,2250	2,70	3,0375	5,20	5,8500	7,70	8,6625
0,30	0,3375	2,80	3,1500	5,30	5,9625	7,80	8,7750
0,40	0,4500	2,90	3,2625	5,40	6,0750	7,90	8,8875
0,50	0,5625	3,00	3,3750	5,50	6,1875	8,00	9,0000
0,60	0,6750	3,10	3,4875	5,60	6,3000	8,10	9,1125
0,70	0,7875	3,20	3,6000	5,70	6,4125	8,20	9,2250
0,80	0,9000	3,30	3,7125	5,80	6,5250	8,30	9,3375
0,90	1,0125	3,40	3,8250	5,90	6,6375	8,40	9,4500
1,00	1,1250	3,50	3,9375	6,00	6,7500	8,50	9,5625
1,10	1,2375	3,60	4,0500	6,10	6,8625	8,60	9,6750
1,20	1,3500	3,70	4,1625	6,20	6,9750	8,70	9,7875
1,30	1,4625	3,80	4,2750	6,30	7,0875	8,80	9,9000
1,40	1,5750	3,90	4,3875	6,40	7,2000	8,90	10,0125
1,50	1,6875	4,00	4,5000	6,50	7,3125	9,00	10,1250
1,60	1,8000	4,10	4,6125	6,60	7,4250	9,10	10,2375
1,70	1,9125	4,20	4,7250	6,70	7,5375	9,20	10,3500
1,80	2,0250	4,30	4,8375	6,80	7,6500	9,30	10,4625
1,90	2,1375	4,40	4,9500	6,90	7,7625	9,40	10,5750
2,00	2,2500	4,50	5,0625	7,00	7,8750	9,50	10,6875
2,10	2,3625	4,60	5,1750	7,10	7,9875	9,60	10,8000
2,20	2,4750	4,70	5,2875	7,20	8,1000	9,70	10,9125
2,30	2,5875	4,80	5,4000	7,30	8,2125	9,80	11,0250
2,40	2,7000	4,90	5,5125	7,40	8,3250	9,90	11,1375
2,50	2,8125	5,00	5,6250	7,50	8,4375	10,00	11,2500

Segundo procedimiento.—También puede verificarse el tanto por ciento de nicotina de la mues-

tra testigo empleando el aparato de destilación continua ideado por Mr. Schlöesing.

Dicho aparato figura 19.^a se compone de un baño de María *B* donde se calienta el matraz *M* que contiene el éter nicotinoso, de una alargadera *A* donde se coloca el tabaco, y de un serpentín *S* donde se condensan los vapores de éter producidos en el matraz.

El serpentín debe ir colocado dentro de un depósito de agua que actúe de refrigerante el cual no va representado en la figura para evitar confusión.

Manera de operar.—El procedimiento que vamos á describir está fundado en el desplazamiento de la nicotina de sus combinaciones por el amoniaco, en el empleo del éter como disolvente y en la dosificación del álcali por un líquido ácido valorado.

Para aplicar el procedimiento se empieza por desecar el tabaco en una estufa hasta que resulte quebradizo, lo cual se consigue á los 30 ó 35 grados, y se reduce á polvo del modo ya dado á conocer en otro lugar. Del polvo obtenido se toman 10 gramos, los cuales se introducen en una alargadera en tres ó cuatro fracciones, después de haber obtenido aquélla con un tapón de algodón en rama. En esta operación hay que tener cuidado de depositar sobre cada capa de tabaco algunas gotas de amoniaco concentrado, con la precaución de que no corra por las paredes de la alargadera. Preparada ésta del modo dicho y montado el aparato, se echa un poco de éter en el matraz, dentro del cual se deben poner algu-

Fig. 19.

nos fragmentos *F* de porcelana ó cristal para regularizar la ebullición, se vierte igualmente éter en la alargadera hasta cubrir por completo el polvo de tabaco y se calienta el matraz al baño de María.

Funcionamiento del aparato. — El funcionamiento del aparato es fácil de comprender, pues se reduce al paso del éter nicotinoso desde la alargadera al matraz, donde, evaporándose al baño de María, abandona el álcali que lleva y se condensa en el serpentín para pasar de nuevo á la alargadera á reaccionar otra vez sobre el polvo de tabaco y volver al matraz con otra porción de nicotina, repitiéndose los mismos fenómenos.

Detalles sobre la manera de operar.—En la construcción del aparato y la marcha del ensayo hay que tener en cuenta ciertas precauciones para que éste llegue á buen fin, y de ellas vamos á ocuparnos á continuación.

Durante la ebullición del éter, que debe prolongarse hasta seis horas, hay que comprobar de tiempo en tiempo si el éter de la alargadera contiene amoniaco, para lo cual se destapa ésta con cuidado y se introduce una tira de papel rojo de tornasol ligeramente humedecido con agua destilada; si éste se pone muy azul, se continúa la operación; pero si el papel sólo azulea débilmente, se deben agregar al éter algunas gotas de amoniaco. Sin este álcali la nicotina no pasará al matraz, pues aun cuando exista en el tabaco formando sales, éstas no son solubles en el éter.

En la alargadera debe ponerse un tapón *T* que

no ajuste bien, y el orificio *O* por donde entra el tubo del serpentín debe ser muy holgado, para poder destaparlo con facilidad corriendo el tapón á lo largo del tubo, pues sólo se persigue al tapar la alargadera el precaverse contra una rápida evaporación del éter. Si se tapa herméticamente dicha alargadera, hay peligro de explosión del aparato.

El tubo de la alargadera debe ser de bastante diámetro, para que no funcione como sifón, sino que, por el contrario, al llegar el líquido á la curvatura superior *c*, se deslice lentamente á la otra rama sin llenar el tubo por completo, porque si esto ocurriera por efecto de la poca sección del tubo, éste obraría como sifón y desocuparía rápidamente la alargadera, lo cual, además de no permitir que el tabaco esté bañado constantemente por el éter, podía dar lugar á una llamada de éste del serpentín al matraz, por efecto de haberse enfriado éste bruscamente á la caída precipitada del de la alargadera, lo cual trastornaría por completo el buen funcionamiento del aparato.

Otra condición relativa al tubo que nos ocupa es que su curvatura superior esté bastante elevada para que toda la masa de polvo contenida en la alargadera permanezca constantemente bañada por el éter y que éste se eleve 1 ó 2 centímetros por encima de ella.

El tapón de algodón *t* con que debe obturarse la alargadera no debe apretarse con exceso, porque si esto sucede se opondrá al paso del éter, y sería necesaria una carga grande de éter en la alargadera para vencer dicha resistencia, pudiendo

do tal vez dar lugar á que se derramara el éter. Para precaverse contra este accidente debe probarse si el algodón está bien puesto antes de introducir el tabaco, vertiendo un poco de éter dentro de la alargadera y observando si se filtra con facilidad.

El orificio *o* practicado en el tapón de la alargadera para dar paso á una de las extremidades del tubo del serpentín debe ser ligeramente excéntrico para poder adaptar con facilidad al cuello del matraz la otra extremidad del serpentín y el sifón en que termina la alargadera.

Esto facilita al mismo tiempo el poder destapar con comodidad la alargadera sin desmontar el aparato cada vez que se quiera reconocer si existe amoniaco en ella en cantidad conveniente para la buena marcha del ensayo.

Todos los tapones que se empleen deben ser de corcho, pues sabido es que el éter disuelve el caucho.

El nivel del liquido contenido en el matraz debe ser siempre superior al del agua del baño de María.

Esta precaución tiende á evitar el calentamiento excesivo de las paredes del matraz, que podría determinar la volatilización de una pequeña cantidad de nicotina.

El fuego aplicado al baño de María debe conducirse con moderación, al objeto de conseguir que la cantidad de éter condensada en el serpentín y que pasa á la alargadera no exceda de la que puede filtrar ésta á través del algodón con que está obturada.

Por último, la marcha normal del aparato se obtiene cuando el nivel del líquido en la alarga-

dera viene á quedar al nivel del tubo del serpen-
tín que penetra dentro de ella, tapándose y des-
tapándose dicho orificio con pequeñas intermi-
tencias. Cuando esto se consigue, la marcha del
aparato está regulada y sólo exige la vigilancia
consiguiente.

El agotamiento del tabaco se dará por termi-
nado cuando, recogiendo algunas gotas del éter
que cae en el matraz, evaporándolas y calentando
ligeramente el residuo, no se perciba el olor ca-
racterístico de la nicotina.

Comprobado del modo que queda dicho que el
éter destilado no contiene nicotina, se da por ter-
minado el agotamiento del tabaco y se hace pa-
sar el éter que hay en la alargadera al matraz,
aplicando la boca al cuello de la misma é inyec-
tando aire; después se separa la alargadera del
aparato, y obturando el agujero que queda libre
en el tapón del matraz, figura 20, se sigue des-
tilando el líquido contenido en éste para eliminar
el amoniaco que contiene y que fué arrastrado
con el éter.

En esta destilación el gas amoniaco es arras-
trado con los vapores del éter, quedando en el
matraz toda la nicotina. El éter condensado se
recoge en un frasco colocado en la extremidad
del serpentín.

Se debe ensayar de tiempo en tiempo si el éter
destilado contiene amoniaco, valiéndose para ello
de papel de tornasol humedecido con agua des-
tilada, continuando ó no la destilación según las
indicaciones que acuse el papel reactivo. Esta
destilación no conviene sea muy prolongada por-
que, recalentándose el residuo etéreo del matraz,

Fig. 20.

podría dar lugar á desprendimientos de nicotina. Para evitar esto, si se observa que el éter destilado contiene aún amoniaco, cuando sólo quedan en el matraz 10 ó 15 cc. de líquido, se debe agregar al residuo éter puro.

A medida que el éter se evapora se irá elevando el matraz para que su nivel interior esté siempre más alto que el del agua del baño de María.

Fig. 21.

Resta ya sólo dosificar la nicotina en el residuo de la destilación, y para esto se procederá del modo siguiente: se deja reposar el matraz veinte á veinticinco minutos en posición inclinada, figura 21, con objeto de que el líquido verdoso que forma el residuo de la destilación se clarifique, y una vez conseguido esto, se decanta á la cápsula. Se lava el matraz con éter puro, para decantarle después con iguales precauciones, repitiendo los lavados hasta que el éter salga incoloro.

El éter procedente de los lavados se agrega á

la cápsula que contiene el primeramente obtenido, y se abandona todo á la evaporación en la misma forma que ya se ha dicho en otro lugar.

Cuando todo el éter se ha evaporado, quedará en la cápsula la nicotina y podrá procederse á su dosificación.

La disolución ácida puede aplicarse con cualquier clase de bureta con tal que esté dividida en décimas de centímetro cúbico, pero son de recomendar las de 25 y 10 c. c. de capacidad, figura 22, especialmente ésta última, porque siendo en ella mayor el espacio correspondiente al centímetro cúbico, las fracciones de estos se aprecian mejor.

Cuanto á la manera de usar la disolución ácida hemos de decir que ésta puede aplicarse sin temor de excederse en la cantidad mientras que el líquido de la cápsula permanezca lechoso por la precipitación de las resinas contenidas en él; pero una vez clarificado el líquido, debe adicionarse aquélla con cuidado, ensayando con el papel rojo de tornasol la marcha que sigue la neutralización del líquido.

Como que en este procedimiento se trata de obtener la cantidad exacta de nicotina contenida en el tabaco, es conveniente asegurarse de que el *sulfato de nicotina* producido en la cápsula está exento de *sulfato amónico*. Para esto se filtra el líquido y se evapora al baño de arena hasta consistencia siruposa, y el residuo se trata por alcohol de 36°. El *sulfato de nicotina* se disolverá rápidamente, mientras que el *sulfato amónico* se precipitará, si le hay, bajo forma cristalina. Este precipitado puede recogerse y dosificar en

Fig. 22.

él el amoniaco; pero la corrección que por esta causa había que hacer en el resultado obtenido no sería tan exacta como debiera, por lo cual es preferible operar de manera que el sulfato de nicotina obtenido sea puro.

Esta consideración es tanto más digna de tenerse en cuenta, cuanto que estando representados respectivamente por 17 y 162 (1) los equivalentes del amoniaco y de la nicotina la presencia de una pequeña cantidad de aquél lleva consigo un error considerable en la proporción de nicotina atribuída al tabaco, toda vez que se calcula aquélla por la cantidad de ácido gastada para conseguir la neutralización del líquido.

Se debe, pues, tener mucho cuidado en evitar la presencia del amoniaco en la cápsula que contiene el éter nicotinoso, y para conseguirlo hay que tener presente también que el éter del comercio contiene con mucha frecuencia *aldehido*, y el *aldehidato de amoniaco* que se produce en el aparato de destilación resiste á la temperatura de ebullición del éter, permaneciendo, por tanto, en el matraz y pasando á la cápsula. Para privar al éter del comercio de esta impureza se le someterá á una corriente de gas amoniaco. El aldehidato formado cristalizará y depositará por reposo. El éter decantado se lavará con ácido sulfúrico di-

$$(1) \text{ Equivalente del amoniaco } \text{N H}_3 = \left\{ \begin{array}{l} \text{N} = 14 \\ \text{H}_3 = 3 \end{array} \right\} = 17$$

$$\text{Idem de la nicotina } \text{C}_{20} \text{H}_{14} \text{N}_2 = \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{20} = 120 \\ \text{H}_{14} = 14 \\ \text{N}_2 = 28 \end{array} \right\} = 162$$

luido, se destilará en presencia del cloruro de calcio para quitarle el exceso de ácido y se desecará.

No es condición indispensable que el éter empleado en este ensayo esté rigurosamente seco; pero si no lo está bastante no disolverá bien el agua de la disolución de amoniaco, la cual formará jugo con el tabaco que pasará al matraz.

El método que acabamos de describir admite verificación en todos sus puntos capitales.

El agotamiento del tabaco en nicotina es completo, pues si se extrae el polvo de la alargadera, y privado del éter y amoniaco por evaporación espontánea se le calienta con agua, no se apercibe ningún olor á nicotina, mientras que si se vierte sobre el tabaco un centímetro cúbico de una disolución de nicotina al 1 por 1.000, se obtiene, siguiendo el mismo tratamiento, el olor característico de la nicotina, aun cuando sólo se ha introducido de este alcaloide la pequeñísima proporción de 0 001 gramos.

Toda la cantidad de nicotina es acusada por el análisis, como lo comprueba el que introduciendo en el matraz del aparato de destilación un peso conocido de nicotina con las cantidades de amoniaco y éter que son corrientes para cada ensayo y operando como es costumbre en el análisis, se encuentra al fin de la operación toda la nicotina que se puso para la experiencia.

Las resinas no introducen ningún error en los resultados del ensayo, como lo demuestra el que preparando resina pura (1) é introduciéndola en

(1) Se puede preparar la resina macerando el tabaco en éter y lavando éste con agua acidulada.

una cápsula juntamente con un peso conocido de nicotina, se encuentra después de ejecutado el análisis el peso exacto que se puso del alcaloide.

CAPÍTULO VI

Preparación, propiedades y reacciones de la nicotina y sus sales.

Historia.—El descubrimiento de la nicotina parece remontarse á época muy lejana, por cuanto en un libro aparecido en Florencia en 1752 se habla del *oleum tabaci*, que mata los animales en un octavo de hora. El autor de dicho libro, Dominico Brogiani, médico, toma á su vez sus informaciones sobre el *oleum tabaci* de una obra publicada en Florencia en 1686

En la química de Lémery, 1696, se describe la destilación seca del tabaco, con producción de un aceite tóxico aplicado en inyecciones subcutáneas.

Según autorizadas opiniones, Mr. Vauquelin (1) ha sido el primero en evidenciar la presencia de la nicotina en el tabaco verde, destilan-

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, tomo LXXI, pág. 139, 1809.

do el jugo de las hojas en presencia de la potasa ó el amoniaco, después de haberlas privado de los ácidos málico y cítrico que contienen, pero sin llegar á aislarla al estado de pureza, operación que consiguieron más tarde Mrs. Posselt y Reimann (1), fijando al propio tiempo, sus propiedades alcalinas.

Posteriormente dicha base ha sido objeto de numerosos estudios por parte de gran número de químicos. entre los cuales figuran Mrs. Davy (2), Boutron, Ortigosa, Henry, Barral, Melsens (3) y Schlœsing, á quien se deben notabilísimos trabajos y procedimientos, tanto industriales como rigurosamente exactos para su preparación y análisis.

Preparación de la nicotina.—Mr. Barral propone destilar con la cal el jugo del tabaco concentrado, separando del líquido condensado la nicotina por medio del éter, que se elimina del alcaloide por el calor. Para obtener el álcali puro, el residuo se destilaba dos veces sobre la cal en una corriente de hidrógeno.

Mr. Debize la prepara haciendo pasar una corriente de vapor de agua á través del tabaco espolvoreado con cal, colocado en un cilindro de cobre. El vapor se condensa en un largo serpen-tín de plomo, arrastrando con él la nicotina, el amoniaco y los aceites esenciales. Los produc-

(1) *Magaz. für Pharm.*, tomo XXIV, pág. 138.

(2) *Ann. der Chem. u Pharm.*, tomo XVIII, pág. 63.

(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3.^a serie, tomo IV, página 465.

tos de la destilación se hacen hervir después de haberlos tratado por el ácido sulfúrico, con lo cual se consigue volatilizar las esencias y una parte de agua, quedando detenidos por el ácido los dos álcalis, nicotina y amoniaco. En el residuo se vierte amoniaco en exceso, y de este modo la nicotina puesta en libertad, como es poco soluble en el agua saturada de sales, flotará sobre la superficie, decantándola y purificándola por destilación.

Mr. Schloësing empleó en 1847 el procedimiento que sigue:

Se concentra el jugo de tabaco hasta consistencia siruposa, se trata por alcohol de 36° y se deja reposar durante un poco tiempo. Aclarado el líquido, se decanta, se trata por la potasa, y después del enfriamiento del líquido, que se calentó por efecto de la reacción de la potasa sobre el jugo del tabaco, se separa la nicotina por el éter que la sirve de disolvente. Para purificarla después, se la precipita tratando el éter nicotinoso con ácido oxálico en polvo.

El oxalato de nicotina, que es insoluble en el éter, se reunirá en el fondo del vaso, bajo la forma de una capa siruposa que se separa por decantación, se lava varias veces con el éter y se trata por la potasa. La nicotina es recogida nuevamente por el éter y el éter nicotinoso destilado al baño María y después, en un baño de aceite. primero á 140°, y por último, á 180°.

Posteriormente Mr. Schloësing ha empleado otro procedimiento con el cual se pueden preparar grandes cantidades de nicotina en poco tiempo. Este procedimiento está fundado en los mis-

mos principios que el procedimiento industrial que se ha descrito para la dosificación de la nicotina.

Se prepara jugo de tabaco concentrado por medio del agua saturada de cloruro de sodio, se le adiciona potasa y se trata por el éter sulfúrico para disolver la nicotina.

Los frascos empleados para efectuar estas mezclas son de forma alargada y de 2 á 3 litros de capacidad.

El éter nicotinoso decantado se destila con las precauciones siguientes:

Se destilará primero al baño de María, en cuya operación el éter y el agua son eliminados casi por completo.

Si se maneja una gran cantidad de éter y se obtuvieran muchos residuos de esta primera destilación, se trasvasará todo á una gran retorta de cristal, figura 23, con una tubulura para dar paso á un termómetro, y cuyo cuello se introduce en un matraz; la retorta se calienta directamente al gas y se debe recubrir con un paño ó camisa que tiene por objeto evitar la condensación del éter sobre las paredes de la panza y activar la destilación. La temperatura del termómetro se eleva poco á poco hasta 250° , y llegado este momento se cambia el matraz para recoger en otro el líquido obtenido á partir de ese momento, que será nicotina pura.

Antes de que todo el contenido de la retorta se haya evaporado debe darse por terminada la destilación.

El hornillo debe colocarse dentro de un baño de agua, para que en caso de rotura de la retorta la nicotina caiga dentro de él.

Fig. 23.

No debe nunca introducirse el matraz dentro de agua para facilitar la condensación, porque si se rompiera el matraz ó el cuello de la retorta y penetra éste en el agua habría una absorción de ésta á su interior que determinaría la rotura de la retorta, con proyección de nicotina por todas partes.

Como que la respiración de los vapores de nicotina no es conveniente, es de aconsejar el operar en una habitación bien ventilada y á ser posible al aire libre.

M. Pribram emplea el procedimiento siguiente:

Se pulverizan groseramente las hojas de tabaco y se ponen en maceración durante 24 horas en agua acidulada por el ácido sulfúrico; después se saca el tabaco y se exprime enérgicamente. Se agrega al jugo una cierta cantidad de polvo de carbón y se evapora hasta que tome cierta consistencia. Se extiende dicha mezcla sobre un tamiz y se termina la desecación á un calor moderado. Se reduce la mezcla á polvo fino y se pone á digerir por espacio de 24 horas en alcohol de 90°. Se filtra la disolución, el alcohol se separa por destilación y el residuo se trata por agua. Efecto de estos tratamientos, se formará un precipitado pardo resinoso que sobrenada en un líquido amarillento que contiene la nicotina, la cual se puede purificar por cualquiera de los procedimientos descritos (1).

Según *Laiblin*, para preparar ventajosamente la nicotina se macera tabaco en agua durante

(1) Pribram, *Zeitsch. für Chem.*, 1867, pág. 381.

una noche, después se hierve para concentrar el líquido y se destila finalmente en presencia de la cal en una corriente de vapor de agua.

Propiedades y reactivos de la nicotina.—La nicotina tiene por fórmula $C^{20} H^{14} N^2$.

Al estado de pureza es un líquido oleaginoso, incoloro mientras se le conserva en tubos cerrados, pero al contacto del aire se vuelve amarillo y oscurece poco á poco, espesándose,

Según Mr. Barral (1), su densidad al estado líquido es de:

1,0330	á	4°	centígrados.
1,0270	á	15°	»
1,0180	á	30°	»
1,0006	á	50°	»
0,9424	á	101°,5	»

Al estado de vapor su densidad varía entre 5,630 á 5,607. Los vapores arden con llama blanca fuliginosa, produciéndose un depósito de carbón, á semejanza de lo que ocurre con los aceites grasos. Su olor es débil en frío, excesivamente acre en caliente y más ó menos aromático.

Los vapores son tan irritantes que la respiración se hace penosa en una atmósfera donde se haya evaporado una sola gota. Su sabor es acre y quemante.

La nicotina es muy soluble en el agua fría, en el alcohol, en el éter y en los aceites grasos, y

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, tomo VII, pág. 151, y tomo XX, pág. 345.

poco soluble en la esencia de trementina y en el agua caliente. Si se calienta una disolución de nicotina, el líquido se enturbia por efecto de la formación de pequeñas gotitas de alcaloide que van reuniéndose y caen al fondo del recipiente; pero basta el enfriamiento del líquido para que la nicotina se redisuelva. Es también poco soluble en el agua saturada de diversas sales, tales como el *cloruro de sodio* y *sulfato amónico*.

Es tan higrométrica, que puede absorber hasta 177 por 100 de agua, la cual pierde por completo en una atmósfera desecada por la potasa. Cuando está hidratada se transforma en una masa cristalina si se la sumerge en una mezcla de hielo y sal; al estado anhidro puede permanecer líquida hasta la temperatura de -10° .

Hierve á unos 250° , alterándose ligeramente; pero en presencia del agua puede destilar sin experimentar ese principio de descomposición; también puede destilarse sin descomponerse en una corriente de hidrógeno entre 100° y 200° .

Su poder rotatorio es de $-161^{\circ},55$ según *Landolt* y $-161^{\circ},71$ según *Schwebel*. Dicha propiedad la conserva después de haber pasado á través de un tubo calentado al rojo sombra (*Cahours* y *Etard*).

Mientras que la nicotina libre desvía á la izquierda el plano de polarización, sus sales la desvían á la derecha (*Biot*). Hé aquí algunos ejemplos (1):

(1) *Schwebel, Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1882, página 2850.

Clorhidrato	+	102 ^o ,23
Acetato.....	+	110 ^o ,29
Sulfato	+	83 ^o ,43

El poder rotatorio de la nicotina disminuye con la disolución, sea en el agua, sea en el alcohol. Dicha propiedad, observada sobre una mezcla de nicotina y agua al 10 por 100 de esta última, conduce al número 133^o,85, mientras que cuando la disolución contiene el 90 por 100 de agua el número es 75^o,53 (1).

La nicotina produce sobre el papel una mancha transparente que desaparece con lentitud. Pardea el papel cúrcuma y azulea el tornasol, siendo estas reacciones más perceptibles con la disolución acuosa concentrada que con la nicotina pura.

Ofrece todos los caracteres de una base enérgica; precipita los óxidos metálicos de sus combinaciones y forma sales con los ácidos. A su vez, la nicotina es desplazada de sus combinaciones salinas por el amoniaco y los óxidos de los metales alcalinos y térreos, excepción hecha de la alúmina.

Si se agita con éter una disolución acuosa de nicotina ó de sus sales, tratada por una lejía de potasa ó sosa, el éter se apodera del alcaloide. Evaporado el éter nicotinoso en un vidrio de reloj entre 20^o y 30^o, queda la nicotina libre bajo forma de gotitas ó estrías, y siguiendo calentando el vidrio, la nicotina se transforma en vapores

(1) Landolt, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1876, página 901.

blancos de un olor penetrante que recuerda el tabaco.

Destilación seca de la nicotina.—Los vapores de nicotina pueden pasar sin descomponerse en su mayor parte á través de un tubo de hierro calentado al rojo y que contenga fragmentos de porcelana. Esta considerable estabilidad explica cómo en la combustión de los cigarros puede pasar al humo una gran cantidad de nicotina. Al rojo cereza se transforma más de la mitad de la nicotina que se emplee.

Las modificaciones que sufre la nicotina al estado líquido, si se la calienta entre 260° y 280° en tubos cerrados durante muchas horas, son idénticas á las que experimenta en la destilación seca.

Reacciones de la nicotina.—Con las sales de *mercurio, plomo y estaño* da un precipitado blanco; con las de *zinc* se obtiene el mismo precipitado, pero éste se disuelve en un exceso de nicotina; con el *tetracloruro de platino* el precipitado es amarillo claro; con las sales de *cobre*, azul gelatinoso soluble en un exceso de nicotina; precipita en amarillo de ocre las sales de *hierro*, sin que el precipitado sea soluble en exceso de álcali; precipita en blanco el *sulfato de magnesia*; decolora instantáneamente el *permanganato de potasa*; con el *cloruro de oro* da un precipitado amarillo-rojizo muy soluble en un exceso de nicotina; con el *cloruro de cobalto* se produce un precipitado azul que pasa á verde, poco soluble en un exceso de nicotina.

El *cloro* ejerce una acción muy enérgica sobre la nicotina, produciéndose en la combinación ácido clorhídrico, y el líquido se tiñe de rojo sangre.

El *bromo* y el *yodo* reaccionan también con energía sobre la nicotina, originando productos cristalinos.

Una disolución de *yodo* en el *yoduro de potasa*, añadida en pequeña cantidad en otra acuosa de nicotina, da un precipitado amarillo que desaparece al cabo de algún tiempo. Si se añade mucha cantidad de *yodo*, el precipitado que se forma es color de kermes.

Acción de los ácidos.—Una disolución de *ácido tánico* produce sobre otra acuosa de nicotina un precipitado blanco, soluble en parte en el ácido clorhídrico.

Con el *ácido sulfúrico* adquiere en frío un color rojo vinoso que calentado se oscurece é hirviéndolo se ennegrece, con desprendimiento de anhídrido sulfuroso.

En presencia del *ácido clorhídrico* espárcese humos blancos, y si se calientan juntos toma un color violeta cada vez más pronunciado.

El *ácido nítrico* toma con la nicotina un color amarillo anaranjado; si se eleva un poco la temperatura se desprenden vapores rojos; si se continúa calentando el líquido cambia en amarillo, y por una ebullición prolongada se convierte en una masa negra.

Acción del azufre.—La acción del azufre sobre la nicotina puede asimilarse á una oxidación.

Cuando se calienta entre 150° y 170° una mezcla formada de una parte de *nicotina* y cinco de *azufre*, se produce una viva reacción con desprendimiento de hidrógeno sulfurado. Al final de la reacción toma el líquido un hermoso color verde. Si se dejan enfriar los matraces donde se produjo la reacción, se obtiene al cabo de algunos días abundantes cristalizaciones en el seno de un líquido verde viscoso. Estos cristales pueden purificarse adicionando á la mezcla dos ó tres volúmenes de éter, que disolverá solamente los cuerpos incristalizables, filtrando después el líquido, lavando los cristales con éter y disolviéndolos en alcohol.

El éter procedente de los lavados sometido á la destilación deja un residuo compuesto en su mayor parte de nicotina.

El producto sólido cristalizado en el alcohol está constituido por prismas de apariencia exagonal, de color amarillo paja.

Dichos cristales, insolubles en el agua, funden á 155° y responden á la fórmula

Acción del selenio.—La nicotina próxima á su punto de ebullición disuelve cierta cantidad de *selenio* que se deposita por enfriamiento.

Oxidación de la nicotina.—Bajo la acción oxidante de una mezcla de *ácido crómico* y *nítrico* origina la nicotina el *ácido nicociánico*. Este ácido tiene por fórmula, según *Huber*:

Laiblin (1) confirma la fórmula anterior y da el siguiente procedimiento para prepararlo:

Se disuelven 10 gramos de nicotina pura en 500 cc. de agua, y á la disolución se le agrega por pequeñas porciones otra formada de 60 gramos de permanganato de potasa en 2 litros de agua.

La decoloración se produce primero rápidamente, pero después es preciso calentar el líquido para que aquélla sea completa. Se filtra para separar el óxido de manganeso y se evapora primero á fuego directo y después al baño de María.

El residuo de la evaporación, constituido por una masa amarillenta, se deseca cuidadosamente á 100°. Se trata después por alcohol absoluto, que disolverá la sal orgánica, y la disolución alcohólica se evaporará en el vacío, originando una cristalización abundante de una sal de potasio que se puede purificar por repetidas cristalizaciones en alcohol. Se disuelve después en una pequeña cantidad de agua, se precipita por el nitrato de plata, y por último la sal de plata resultante se descompone por el hidrógeno sulfurado.

En lugar de emplear el nitrato de plata se puede precipitar por una disolución concentrada de acetato de cobre. En este último caso se formará una sal básica de cobre insoluble, de fácil descomposición por el hidrógeno sulfurado, y que tiene por fórmula (2):

(1) *Liebig's Ann Chem.* t. CXCVI, pág. 129.

Bull. Soc. Chim., t. XXXII, p. 361.

(2) *Oechsner de Coninck, Bull. Soc. Chim.*, t. XXXV, página 302.

Se disuelve en el alcohol absoluto antes de hacer pasar la corriente de hidrógeno sulfurado. Se concentra la solución alcohólica, y si los cristales que se obtienen son amarillentos se les decolora con el negro animal. *Laiblin* aconseja tratar en todos los casos con el carbón animal.

El *ácido nicociánico* ó *nicotínico* en estado de pureza se presenta bajo la forma de agujas ó pequeños prismas, según que la cristalización se efectúe en el seno del alcohol ó del agua. Es muy soluble en caliente en el agua y en el alcohol, y poco soluble en frío. Funde á 230° y comienza á sublimarse á 150°; el sublimado lo constituyen pequeñas pajitas nacaradas de un hermoso aspecto.

Oxidación de la nicotina por el ferricianuro potásico.—La oxidación de la nicotina por el *ferricianuro potásico* es menos enérgica que en el caso precedente, pero puede conseguirse tratando una disolución acuosa y diluída de nicotina á una temperatura de 50° á 60° por otra también diluída de ferricianuro potásico, vertiendo ésta sobre la primera en varias veces.

Oxidación de la nicotina por el óxido rojo de mercurio.—Se puede también oxidar la nicotina proyectando sobre ella en ebullición el *óxido rojo de mercurio*, finamente pulverizado y en pequeñas porciones.

Acción fisiológica de la nicotina.—La nicotina es uno de los venenos más enérgicos; basta una

gota para matar un gato. Sus efectos se dejan sentir casi instantáneamente, consistiendo éstos en vértigos, dolores abdominales agudos, náuseas y dificultad en la respiración, sobreviniendo la muerte á los quince ó veinte minutos. Sus contravenenos son disoluciones de tanino é infusiones concentradas de te, café verde, corteza de encina ó quinina.

Sales de nicotina.—Para dar por terminadas estas instrucciones, vamos á decir cuatro palabras sobre las principales sales del alcaloide que nos viene ocupando.

Oxalato de nicotina.—Es una sal cristalizable, insoluble en el éter y muy soluble en el agua y alcohol hirviendo.

Acetato de nicotina.—Sal incristalizable.

Tartrato de nicotina.—Sal soluble cristalizable.

Sulfato de nicotina.—Sal incristalizable, muy soluble en el agua y alcohol.

Fosfato de nicotina.—Sal cristalizable.

Clorhidrato de nicotina.—Es una sal muy deliquescente, pero puede obtenerse cristalizada, en forma de agujas, tratando la *nicotina* por el *ácido clorhídrico* seco y colocando el líquido bajo la campana de la máquina pneumática. Esta sal es blanca, más volátil que la nicotina é insoluble en el éter.

Cloromercuriato de nicotina.—Se conocen tres combinaciones del bicloruro de mercurio con la nicotina:

1.^a $C^{20} H^{14} N^2, Hg Cl^2$.—Sal blanca cristallizable, insoluble en el agua y en el éter, poco soluble en el alcohol. Se descompone en parte en presencia del agua á una temperatura inferior á 100°.

Mr. Ortigosa la ha obtenido tratando una disolución de *bicloruro de mercurio* por otra de *nicotina*.

2.^a $C^{20} H^{14} N^2, 3 Hg Cl^2$.—Esta sal se ofrece bajo la forma de cristales incoloros, poco solubles en el alcohol y en el agua fría. El agua hirviendo descompone los cristales, transformándolos en una masa resinosa de color pardo. Se disuelve fácilmente con agua acidulada.

Mr. Bædeker (1) ha obtenido esta combinación tratando una disolución diluída de *clorhidrato de nicotina* por otra saturada de *bicloruro de mercurio*, hasta tanto que el precipitado obtenido no se redisuelva. Al cabo de algunos días la sal se depositará al estado cristalino.

Si la disolución de la sal de nicotina empleada es muy concentrada se obtendrá el producto bajo la forma de un cuerpo aceitoso, insoluble en el agua, pero que puede redisolverse con facilidad tratándole por el ácido clorhídrico diluído. La sal en forma cristalina puede obtenerse de nuevo agregando una disolución de bicloruro de mercurio.

(1) *Ann. der Chem., u Pharm.*, tomo LXXIII, p. 372.

3.^o $C^{20} H^{14} N^2, HCl, 4 Hg Cl^2$.—Compuesto cristalizable en el agua hirviendo bajo la forma de agujas.

Mr. Wertheim la ha obtenido tratando en frío una disolución neutra de *clorhidrato de nicotina* por otra acuosa de *bicloruro de mercurio* en exceso.

Cloroplatinato de nicotina —Se obtiene esta sal vertiendo una disolución de *tetracloruro de platino* en otra neutra de *nicotina*.

El precipitado cristalino que se forma es de color amarillo, poco soluble en el agua fría é insoluble en el alcohol y el éter; pero, en cambio, es muy soluble en un exceso de nicotina. El ácido clorhídrico diluído y en caliente la disuelve y por enfriamiento se deposita la sal bajo la forma de prismas romboidales oblicuos.

Cloroplatinitos de nicotina.—Mr. Raewsky (1) ha obtenido dos combinaciones cristalinas diferentes tratando una disolución de *bicloruro de platino* por otra de *nicotina*, una de ellas roja anaranjada, que se precipita inmediatamente; la otra roja, que permanece en disolución en las aguas madres y que puede obtenerse evaporando éstas en el vacío.

Se diferencian entre sí los dos compuestos en dos moléculas de ácido clorhídrico, como se ve por sus fórmulas químicas:

Sal roja anaranjada:

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3.^a serie, t. XXV, p. 332.

Sal roja:

La sal *anaranjada* es insoluble en el agua fría soluble en el agua hirviendo, depositándose por enfriamiento bajo forma cristalina; es soluble en el ácido clorhídrico, en el ácido nítrico y en un exceso de nicotina. Bajo la influencia del ácido sulfúrico en frío la sal blanquea y en caliente se carboniza con desprendimiento de ácido sulfuroso.

La sal *roja* es poco soluble en el agua fría, más soluble en el agua caliente, soluble en frío en los ácidos clorhídrico y nítrico é insoluble en el alcohol y el éter.

CAPITULO VII

Riqueza en nicotina de los tabacos.

Siendo la nicotina el principio activo que más importancia tiene en la composición del tabaco, y variando extraordinariamente las proporciones en que entra en la hoja fermentada, según las clases de tabaco que se consideren, damos á continuación la riqueza en nicotina de algunas de ellas, para que puedan servir de norma al hacer los ensayos:

CLASES DE TABACO	Riqueza en nicotina. Promedio de varios análisis.
	Por 100.
Habano.....	2
Puerto Rico.....	2,25
Santo Domingo.....	2,50
Fernando Póo.....	2,60
Java.....	2,70
Filipino.....	2,80
Brasil.....	2,80
Húngaro.....	2,90
Río Grande.....	2,90
Méjico.....	2,90
Alemania.....	3,30
Argel.....	3,40
Italia.....	3,50

CLASE DE TABACO

Riqueza en nico-
tina. Promedio
de varios
análisis.
—
Por 100.

Bélgica.....	3,60
Sumatra	4,90
Kentucky.	5
Paraguay	6
Alpes-Maritimes.....	3,30
Bouches-du-Rhône... ..	2,20
Corrèze... ..	2,60
Dordogne.....	2,80
Gironde	3,20
Hautes-Pyrénées.....	3,30
Haute-Saone.....	1,50
Haute-Savoie.....	1,40
Ille-et-Vilaine.	3
Isère.....	1,30
Landes.....	3,40
Lot.....	7
Lot-et-Garonne.	4,20
Meurthe-et-Moselle	1,20
Meuse... ..	1
Nord.	4,20
Pas-de-Calais.....	3,30
Puy-de-Dôme... ..	1,50
Savoie.....	1,10
Var.....	2,70
Vaucluse	1,70
Vosges	1,10
Ayassoulouck.....	3,10
Drama... ..	3,30
Giubeck	4,30
Jenidge	4,30
Kir.....	4,50
Latakich.	1,20
Persitzan	2,60
Sirapastal.	2,40

FIN

ÍNDICE

	<u>Páginas.</u>
PRÓLOGO.....	vii
CAPÍTULO I	
PRELIMINARES.....	3
CAPÍTULO II	
PRODUCTOS Y REACTIVOS NECESARIOS PARA EL ENSAYO	
Cloruro de sodio.....	7
Hidrato potásico.....	10
Tintura de tornasol.....	12
Modo de sensibilizar la tintura de tornasol.	13
Papel de tornasol.....	14
Eter.	15
Carbonato de sosa.....	21
Cuadro demostrativo de la solubilidad del carbonato de sosa á diferentes temperaturas.....	22
Cuadro demostrativo de las densidades de la disolución de carbonato de sosa á 23°.....	23
Purificación del carbonato de sosa..	24
Acido sulfúrico.	25
Tabla de Kolb para determinar por medio del areómetro de Baumé la densidad y tantos por 100 en SO ³ y SO ⁴ H ² de los ácidos sulfúricos hidratados....	27

Tabla de Bineau para determinar la riqueza en ácido monohidratado y anhidro de las disoluciones de ácido sulfúrico á 15°.	29
Tabla de correspondencia entre las densidades y los grados de los principales areómetros.	33
Impurezas del ácido sulfúrico.	37
Su reconocimiento.	37
Purificación del ácido sulfúrico.	38
Precauciones que deben tenerse en la destilación del ácido sulfúrico	40
Verificación de la pureza del ácido sulfúrico.	42
Disolución acuosa de ácido sulfúrico al 5 por 1.000.	42
Titulación del ácido.	43
Manera de operar.	45
Verificación del líquido titulado.	48
Manera de operar.	48
Ejemplo.	49

CAPÍTULO III

MATERIAL NECESARIO PARA EL ENSAYO Y FIN Á QUE RESPONDE EN EL MISMO

Frascos.	54
Sifón.	56
Bureta.	56
Probeta.	57
Matraces.	58
Alargadera de forma de sifón.	58
Frasco de Mariotte.	59
Cápsulas.	61
Areómetro de Baumé.	61
Tamices.	62
Embudos.	63

CAPÍTULO IV

MANERA DE OPERAR

Elección de muestras.	73
Muestra tipo.	73
Muestra testigo.	75

Preparación del jugo de tabaco.....	76
Tratamiento de los jugos.....	76
Decantación del éter.....	78
Evaporación del éter.....	79
Dosificación de la nicotina.....	79
Detalles sobre la manera de operar.....	79
Lectura de la bureta.....	85
Corrección de la bureta.. ...	88
Ejemplo de un ensayo de nicotina.....	88
Tablas para la determinación del tanto por 100 de nicotina conocido el volumen de ácido valorado gastado, siguiendo el procedimiento industrial.	96

CAPÍTULO V

DETERMINACIÓN EXACTA DE LA NICOTINA

Verificación del tanto por 100 de nicotina de la muestra testigo.....	101
Primer procedimiento: Por agotamiento total del tabaco de sus sales de nicotina.....	101
Tablas para la determinación del tanto por 100 de nicotina conocido el volumen de ácido valorado gastado, siguiendo el procedimiento exacto....	106
Segundo procedimiento: Por destilación continua.	106
Manera de operar.. ...	107
Funcionamiento del aparato.....	109
Detalles sobre la manera de operar... ..	109

CAPÍTULO VI

PREPARACIÓN, PROPIEDADES Y REACTIVOS DE LA NICOTINA Y SUS SALES

Historia.....	121
Preparación de la nicotina....	122
Propiedades y reactivos de la nicotina.. ..	127
Destilación seca de la nicotina.....	130
Reacciones de la nicotina.....	130
Acción de los ácidos.	131
Acción del azufre.....	131
Acción del selenio.....	132

Oxidación de la nicotina por los ácidos crómico y nítrico...	132
Idem por el ferricianuro potásico.	134
Idem por el óxido rojo de mercurio.	134
Acción fisiológica de la nicotina.	134
Sales de nicotina.	135
Oxalato de nicotina.	135
Acetato de nicotina.	135
Tartrato de nicotina.	135
Sulfato de nicotina.	135
Clorhidrato de nicotina.	135
Cloromercuriato de nicotina.	136
Cloroplatinato de nicotina.	137
Cloroplatinitos de nicotina.	137

CAPÍTULO VII

RIQUEZA EN NICOTINA DE LOS TABACOS

Habano.	139
Puerto Rico.	139
Santo Domingo.	139
Fernando Poo.	139
Java.	139
Filipino.	139
Brasil.	139
Húngaro.	139
Río Grande.	139
Méjico.	139
Alemán.	139
Argel.	139
Italia.	139
Bélgica.	140
Sumatra.	140
Kentucky.	140
Paraguay.	140
Francés.	140
Oriente.	140