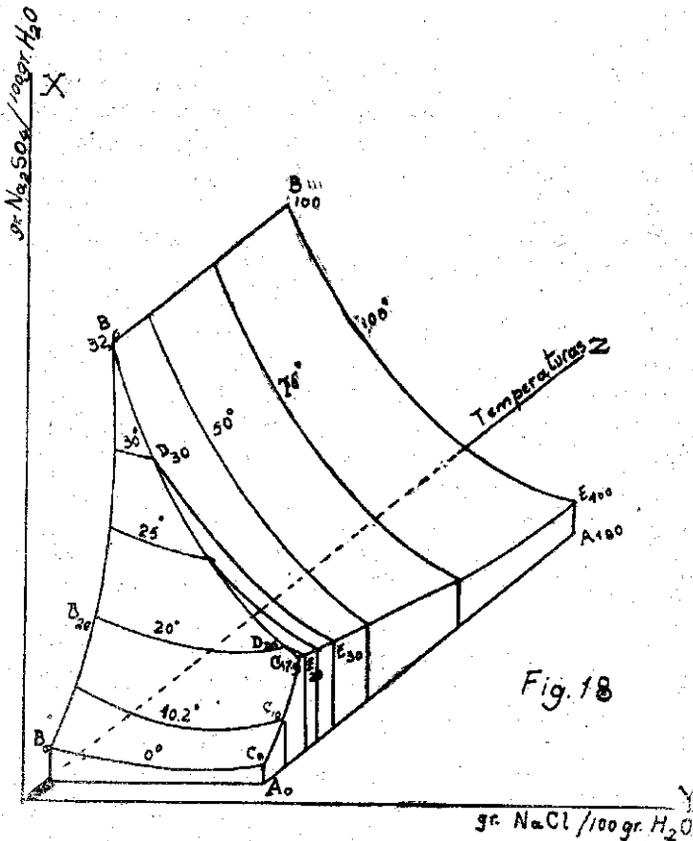


Los equilibrios de las sales en solución acuosa

(Conclusión)

Esta figura debe considerarse como la proyección de un diagrama tridimensional. Los ejes X e Y representan las moléculas gramos de sulfato y cloruro de sodio, respectivamente, el eje Z las temperaturas. Una vista perspectiva de tal diagrama se reproduce a la figura 18 (tomada de la página 356 de la revista Caliche, Tomo VIII).



En ella se puede observar la línea $A_0 A_{100}$ que corresponde a la solubilidad del NaCl en agua pura, la línea $B_0 B_{32.4} B_{100}$ que corresponde a la solubilidad del Na_2SO_4 hidratado y anhidro, respectivamente, también en agua pura. La línea $C_0 C_{17.9}$ corresponde a las soluciones saturadas en cloruro de sodio y sulfato de sodio hidratado. Más arriba de $17.9^\circ C$ y hasta 32.4° hay dos clases de soluciones saturadas que contienen tanto sulfato como cloruro. La una que corresponde a los puntos E está saturada en cloruro de sodio y en sulfato anhidro. La otra que corresponde a los puntos D está saturada en las sales sulfato de sodio anhidro y sulfato de sodio hidratado. Esta línea termina a los 32.4° puesto que el sulfato hidratado no puede existir a temperaturas superiores. En cuanto a los planos se ve que la napa $C_0 C_{17.9} B_{32.4} B_0$

córrresponde a las soluciones saturadas en sulfato de sodio hidratado; la napa $A_0 C_0$, $C_{17,0}$, E_{100} , A_{100} a las soluciones saturadas en cloruro de sodio; la napa $B_{32,4}$, $C_{17,0}$, E_{100} , B_{100} a las soluciones saturadas en sulfato de sodio anhidro. El punto $C_{17,0}$ es el punto cuádruple del sistema. En él y sólo en él coexisten 4 fases, a saber: solución, cloruro de sodio, sulfato de sodio hidratado y sulfato anhidro (1). Por fin cabe mencionar que todas las soluciones saturadas en dos sales tanto las representadas por los puntos C y E como también las de los puntos D son soluciones congruentes.

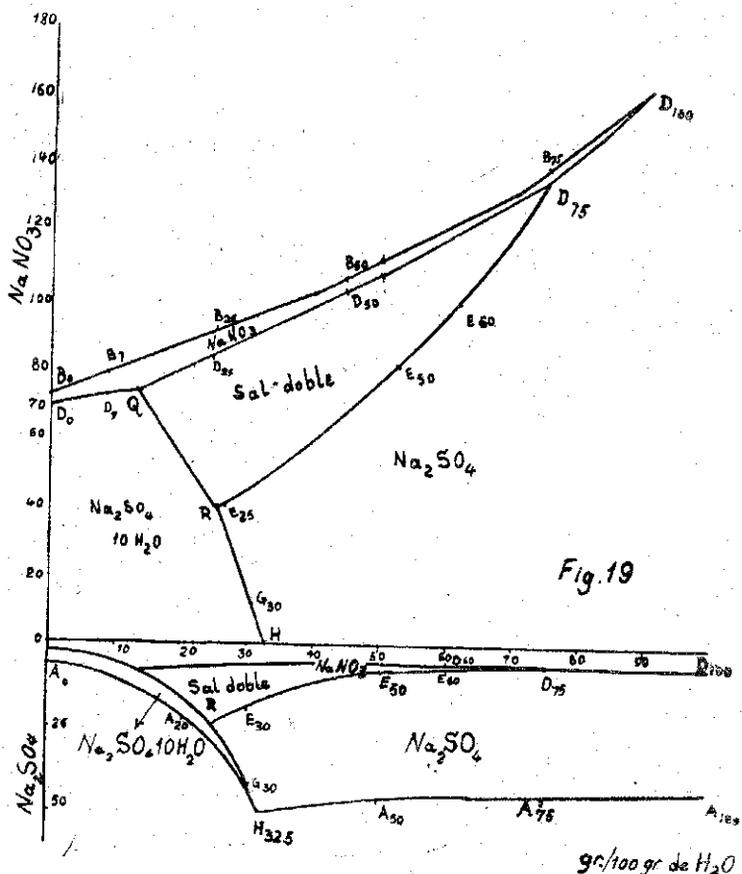
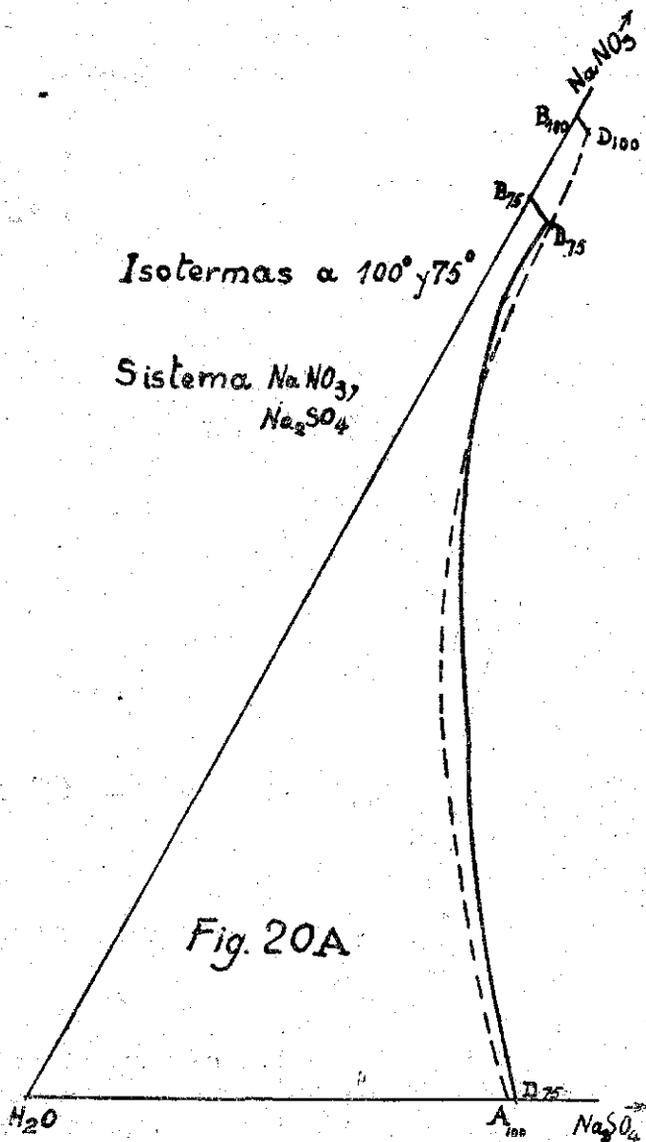


Fig. 19

8) Sistema NaNO_3 , Na_2SO_4 , H_2O .—En el sistema formado por estas sales se verifica tanto la formación de un hidrato, como la de una sal doble. Tiene por consiguiente un interés científico especial, pero lo tiene también desde el punto de vista de la práctica puesto que la formación de la sal doble (Darapskita) ocurre en la lixiviación del salitre a temperaturas medias y es la razón de ciertas perturbaciones en la elaboración del caliche. El señor Chretien ha hecho un estudio completo de este sistema (Caliche, VII, p. 439, 500, 541).

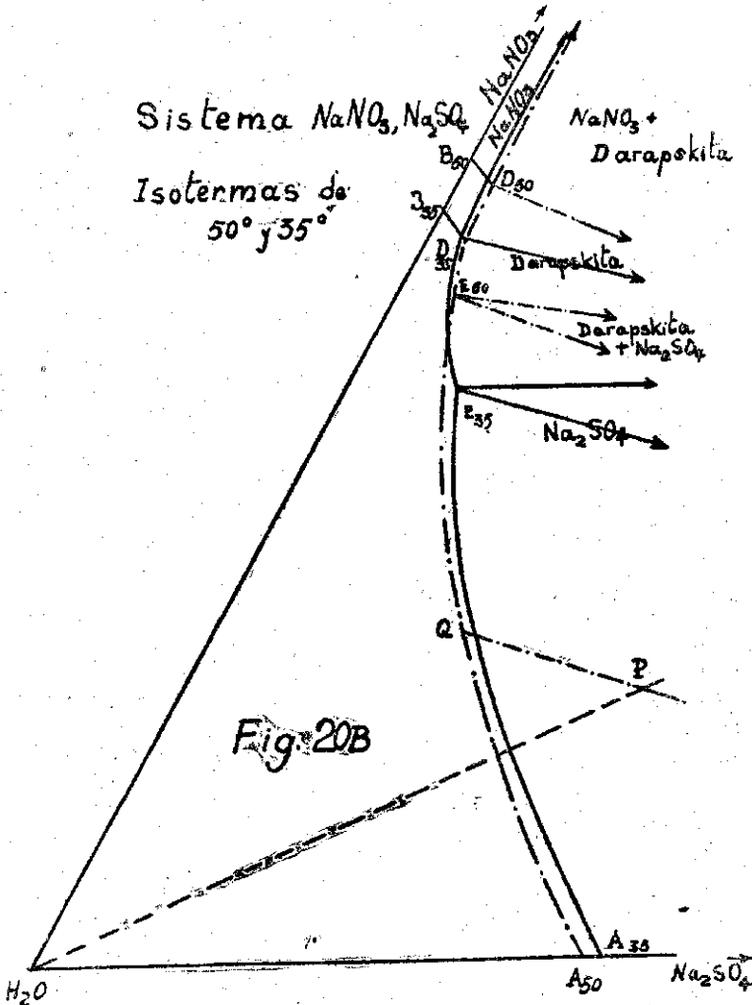
(1) Tomando en cuenta además la fase gaseosa, hay en realidad cinco fases presentes y sería más exacto hablar de un punto quíntuple invariante, puesto que según la ley de las fases en un sistema de tres componentes no quedan libertades en presencia de cinco fases.

Consideremos primero la politerma de este sistema tal como queda representado en la fig. 19. La parte superior se refiere a la solubilidad del nitrato. La línea B_0B_{100} representa los gramos de nitrato solubles en 100 g. de agua pura. En la parte inferior que se refiere a sulfato la línea A_0HA_{100} representa las cantidades de sulfato solubles



en 100 gr. de agua pura. Como el sulfato hidratado se convierte en la sal anhidra a la temperatura de $32,4^\circ$ la curva tiene un ángulo a esta temperatura (punto H). Si se agrega, a temperaturas elevadas, sulfato de sodio al nitrato, la solubilidad de éste disminuye; la curva de la solubilidad del nitrato queda ahora representada por la línea $D_{100}D_{75}$ en la parte superior de la fig. 19, línea que indica las cantidades de nitrato disueltas en 100 g. de agua, saturado a su vez en sulfato de sodio. En la misma forma la línea $D_{100}D_{75}$ de la parte inferior de la figura 19 indica la solubilidad del sul-

fato en soluciones saturadas de nitrato. Se ve que la solubilidad del nitrato a estas temperaturas entre 100 y 75°C casi no disminuye, debido a la presencia de sulfato, mientras que este último es mucho menos soluble en presencia de nitrato. Una mezcla de nitrato y sulfato lixiviado a temperaturas entre 75 y 100°C formará por consiguiente una solución muy rica en nitrato y pobre en sulfato y se podrá enfriar hasta 10° precipitando únicamente nitrato sin que el sulfato se separe. En consecuencia, con lo expuesto, las isoterma de 100° y 75° sólo se componen de dos ramas, una corta que se refiere al nitrato y una larga que corresponde al sulfato anhidro. (Véase fig. 20 a).



A temperaturas debajo de 74° las condiciones cambian en forma radical. Se ve en la representación de la politerma (fig. 19), que a cada temperatura ahora no sólo corresponde una solución saturada que contiene nitrato y sulfato, sino que hay dos soluciones tales, que se han designado con las letras D y E y con los índices que se refieren a las temperaturas. Es exactamente como en el sistema $\text{KCl}, \text{MgCl}_2, \text{H}_2\text{O}$ donde al comportamiento se verifica a todas las temperaturas. Si se consideran las isoter-

mas de 50° y de 35° (fig. 20b) se ve que se componen de 3 ramas que corresponden: entre los puntos B y D a soluciones en equilibrio con NaNO_3 ; entre los puntos D y E a soluciones en equilibrio con Darapskita (sal doble $\text{Na}_2\text{NO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), entre los puntos E y A a soluciones en equilibrio con sulfato de sodio anhidro. La solución D está en equilibrio con NaNO_3 y Darapskita sólidas, la solución E en equilibrio con Darapskita y Na_2SO_4 anhidro.

En las figuras que representan las isotermas sólo se ha dibujado una parte del triángulo para ahorrar espacio. El punto representativo de la Darapskita se encuentra en la prolongación de la línea interrumpida. Además se han trazado en los puntos D y E las líneas que unen estos puntos con los que representan el NaNO_3 , la darapskita y al Na_2SO_4 , respectivamente.

La forma de la isoterma de 50° es tal que apenas se puede percibir el ángulo en el punto E mientras que en la curva de 35°, el cambio de dirección en este punto es mucho más fuerte.

Si se disuelve ahora una mezcla de sulfato y nitrato de sodio a temperaturas entre 35 y 74°C la concentración de cada una de las sales en la solución dependerá de la relación de las cantidades de las sales sólidas presentes. La sal doble (darapskita), cuya composición es de 58,0% de sulfato, 34,7% de nitrato y 7,3% de agua, al tratarla con una cantidad insuficiente de agua pura para disolverla completamente, se descompone en una solución relativamente rica en nitrato, y en sulfato anhidro sólido. En el diagrama cualquier punto de la línea interrumpida representa una mezcla de Darapskita sólida y de agua. Si queremos saber ahora cuál será la composición de la solución que se formará a la temperatura de 50° de una mezcla de agua y Darapskita que corresponde por ejemplo al punto P, tenemos que unir este punto con el que representa al sulfato de sodio sólido y prolongar esta línea a la izquierda del punto P hasta cruzar la línea $A_{50}E_{50}$. Resulta el punto Q del diagrama. Al evaporar tal solución a la misma temperatura de 50° se precipita sulfato de sodio anhidro y la solución cambia su concentración a lo largo de la línea QE_{50} hasta llegar a la composición que este último punto representa.

El punto E representa una solución no congruente, puesto que esta solución no puede obtenerse de agua, de la sal doble (darapskita) y del sulfato anhidro, a pesar de estar en equilibrio con estas dos sales. Por consiguiente, se separa ahora Darapskita hasta que la composición de la solución ha llegado al punto D_{50} donde se deseca completamente.

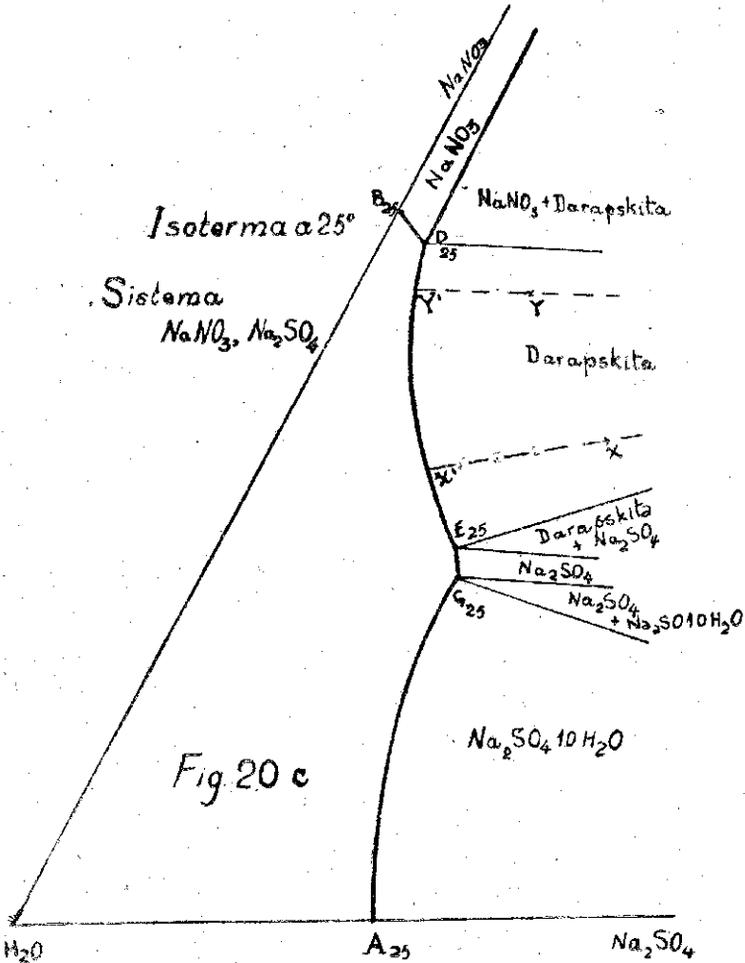
A temperaturas debajo de 32,5° se presenta una nueva complicación de la politerma (fig. 19), se nota que entre esta temperatura hasta la de 24° existen 5 soluciones saturadas de composición constante. Primero las soluciones de sulfato y nitrato, respectivamente en agua pura (puntos A y B) y además 3 soluciones de nitrato y sulfato que contienen las dos sales.

- 1) Las soluciones en equilibrio con nitrato y sal doble (puntos D);
- 2) Las soluciones en equilibrio con sal doble y Na_2SO_4 anhidro (puntos E); y
- 3) Las soluciones en equilibrio con Na_2SO_4 anhidro y $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (puntos G).

Además de las soluciones D y E ya mencionadas para las temperaturas entre 75° y 32,50° aparece ahora esta solución G. La transformación del sulfato hidratado en el anhidro se verifica en agua pura a 32,5°C. Si se agrega nitrato de sodio a la solución del sulfato, esta temperatura de transformación va bajando y por esto la sal

anhidra en presencia de nitrato aparece en nuestro sistema también a temperaturas inferiores.

La isoterma de 25° ilustra este comportamiento. Aparece en ella el campo del sulfato de sodio hidratado que no teníamos a las temperaturas superiores, (fig. 20c).



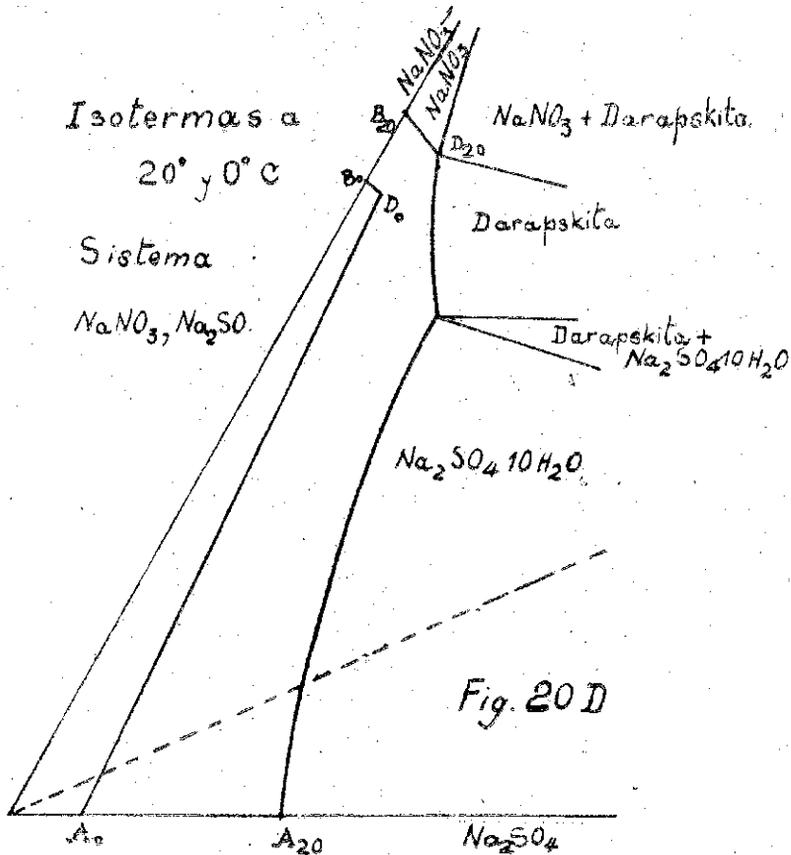
Salta a la vista el carácter diferente de esta isoterma en comparación con las de las temperaturas superiores, especialmente en la curva A_{25}, C_{25} que se refiere a la solubilidad del sulfato de sodio hidratado en presencia de cantidades crecientes de nitrato.

A temperaturas debajo de 24° el sulfato de sodio anhidro no puede existir y desaparece por consiguiente del diagrama. Nuevamente hay sólo 4 soluciones constantes, (fig. 20d).

Entre los puntos B_{20} y D_{20} tenemos soluciones saturadas en nitrato con cantidades crecientes de sulfato. El punto D_{20} representa una solución constante saturada en nitrato y darapskita. Las soluciones entre D_{20} y F_{20} están en equilibrio con darapski-

ta sólida. El punto F_{20} es una solución constante saturada en darapskita y sulfato de sodio hidratado. Por fin, las soluciones representadas por los puntos de la línea $F_{20}A_{20}$ se mantienen en equilibrio con sulfato de sodio hidratado en presencia de cantidades decrecientes de nitrato.

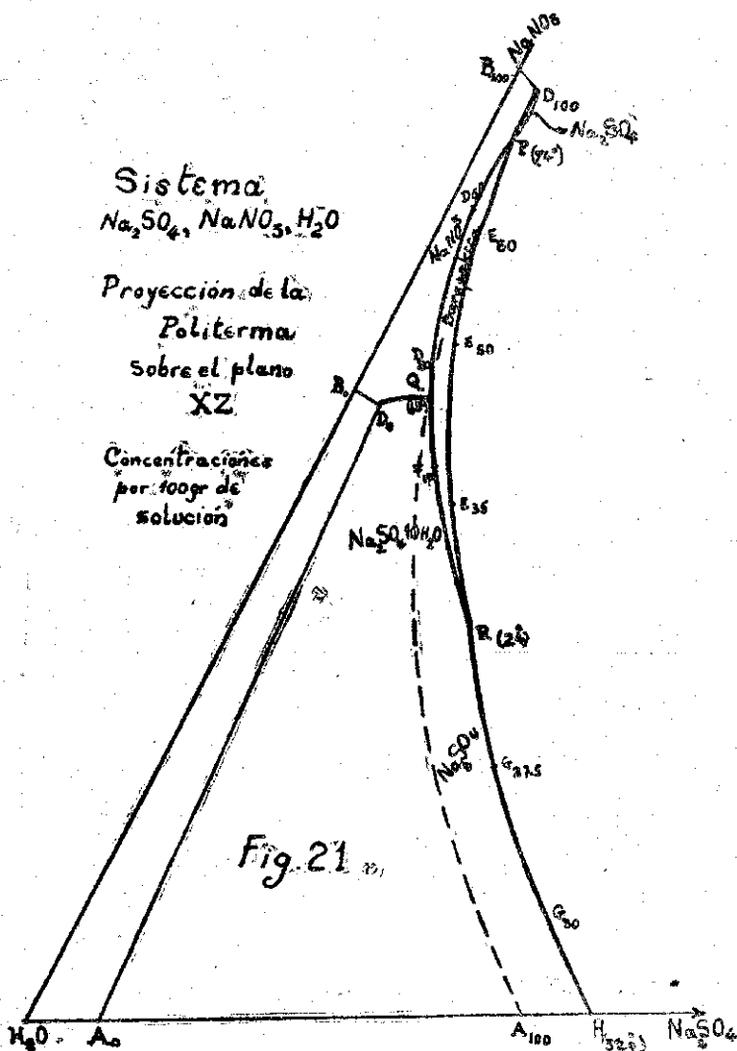
La figura 20d representa esta isoterma como también la de 0° . Esta última tiene nuevamente un carácter muy sencillo. Debajo de 13°C la darapskita se descompone debido probablemente a la mayor afinidad del sulfato de sodio anhidro para el agua



que para el nitrato de sodio. La isoterma se reduce pues a dos ramas. Una—entre B_0 y D_0 —que representa soluciones saturadas en nitrato con cantidades crecientes de sulfato, y la otra entre A_0 y D_0 que corresponde a soluciones saturadas en sulfato hidratado con cantidades crecientes de nitrato. El punto D_0 representa a la solución constante, saturada tanto en nitrato como en sulfato, la única que puede existir debajo de 13°C .

La figura 19 nuevamente puede considerarse también como la proyección de una representación en el espacio, sobre los planos XY y ZY . Las isotermas, por otra parte, son los cortes de los planos verticales en la dirección XZ con esta misma repre-

sentación tridimensional. Por fin la figura 21 representa la proyección sobre un plano en la dirección XZ, en la cual sólo se han trazado las líneas que unen los puntos que representan las soluciones constantes, saturadas en 2 sales respectivamente, a diferentes temperaturas y las isoterma de 0° y 100°. que limitan la figura que representa la politerma. La línea $D_{100} A_{100}$ de la isoterma de 100° queda invisible en la mayor parte



de su trayecto y por esto se ha dibujado en esta parte como línea interrumpida, (en parte, además se confunde con la línea que une las soluciones E). Como la figura 21 no representa una isoterma, se han indicado las temperaturas a las cuales corresponde cada punto. La línea $D_0 D_{100} Q$ representa las soluciones constantes saturadas en $NaNO_3$ y $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ entre las temperaturas de 0°C y 13°C. La línea $D_{100} A_{100}$ representa las soluciones constantes saturadas en $NaNO_3$ y Na_2SO_4 anhidro

entre 100 y 74°. La línea P. D₁₀ D₃₅ D₂₀ Q. las soluciones constantes saturadas en NaNO₃ y Darapskita entre 74 y 13° C. La línea Q-F₁₇ R. las soluciones constantes saturadas en Na₂ SO₄ 10H₂O y Darapskita entre 13 y 24°C. La línea P. E₅₀ E₃₀ E₂₅ R. las soluciones constantes saturadas en Darapskita y sulfato de sodio anhidro entre 74° y 24°, y la línea R G_{27,5} H por fin representa las soluciones constantes saturadas en Na₂SO₄ 10H₂O y Na₂ SO₄. Se obtienen así las proyecciones de las superficies de cristalización de las 4 sales. NaNO₃, Na₂SO₄ hidratada, Darapskita y sulfato de sodio anhidro. Esta última en su mayor parte queda detrás de las superficies de saturación del sulfato hidratado y de la darapskita y por consiguiente está cubierta en la figura por la proyección de estas otras. Los puntos en los cuales tres de las líneas que representan soluciones constantes se cruzan son puntos invariantes, es decir, puntos en los cuales el sistema no tiene libertades. Siendo el sistema formado por 3 componentes; el número máximo de fases coexistentes en estas condiciones es 5. La posición exacta de esos puntos se puede obtener por interpolación, prolongando las líneas respectivas que representan soluciones constantes saturadas en 2 sales hasta que se crucen. La temperatura a la cual corresponden se obtiene por la misma interpolación. Así, por ejemplo, tenemos para la temperatura de 25° los puntos E₂₅, F₂₅ y G₂₅, respectivamente. Prolongamos las líneas respectivas se obtiene el punto R y en la misma forma se determina el punto Q y el punto P. Así se han determinado las condiciones en las cuales pueden coexistir 3 fases sólidas:

Punto	Temp.	Solución en equilibrio con	Concentración de		
			Na ₂ SO ₄	NaNO ₃	H ₂ O
P	74°	NaNO ₃ , Na ₂ SO ₄ y darapskita.	2,0	56,2	41,2
R	24,3	Na ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ 10H ₂ O y darapskita. .	13,9	26,3	59,8
Q	13°	Na ₂ SO ₄ 10H ₂ O, Na NO ₃ y darapskita. .	4,2	41,4	54,4

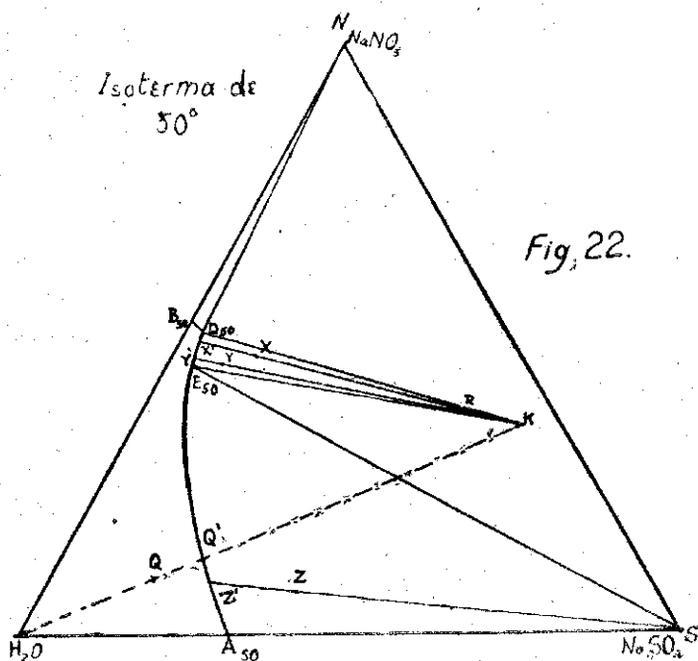
Para darnos cuenta de la importancia que en la práctica tiene la existencia de la darapskita, consideramos la lixiviación de un caliche ideal, que se compone de una mezcla de nitrato y de sulfato de sodio, a la temperatura de 50°. Si se trata de nitrato puro se tendrá una solución saturada que tiene por 100 g. de agua, 113,6 g. de NaNO₃. Al enfriar tal solución hasta 0° se obtendrá la cristalización de 40,3 g., puesto que los 100 g. de agua disuelven 73,3 g. de NaNO₃ a esta temperatura. El rendimiento de la cristalización es casi el 30%.

Si por otra parte el caliche contiene un exceso de sulfato se formará a 50° una solución que tendrá por 100 de agua sólo 85,1 g. de NaNO₃. Si se enfría esta solución hasta 0° se precipitan sólo 13,6 g. puesto que la solución a 0° tiene por 100 g. de agua 71,5 y de salitre, y el rendimiento de cristalización es sólo de 16%. Pero hay más; junto con el salitre se habrá precipitado sulfato de sodio, debido a que su solubilidad a 0° es inferior a la de 50°, 100 g. de agua disuelven en presencia de un exceso de sul-

fato, lo que permite la formación de sal doble, 8,5 g. de sulfato a 50° y sólo 1,9 g. de esta sal a 0° . La precipitación del sulfato es por consiguiente de 6,6 g. Es decir, el producto obtenido tendrá m. o. m 67% de nitrato y 33% de sulfato de sodio. Si se hubiese interrumpido la cristalización a 24° (Punto R) habría cristalizado solamente darapskita y se habría obtenido una solución que corresponde a un punto de la curva $D_{24} E_{25}$ (como puede comprobarse en el gráfico) a muy poca distancia del punto D_{20} , es decir de una composición de m. o. m. 6,5 g. de Na_2SO_4 y 84 g. NaNO_3 por 100 de agua. Se habrían precipitado pues sólo 1 g. de NaNO_3 y 2,0 g. de sulfato.

Nos queda por explicar todavía cómo se ha determinado la composición de la sal doble (darapskita) y de qué manera se ha procedido para saber cuáles son los productos sólidos con los cuales están en equilibrio las soluciones.

El método empleado (que por lo demás es igual al que hemos descrito en el caso del sistema NaCl , NaNO_3 , H_2O) se puede explicar fácilmente considerando los gráficos. En estos hemos fijado el campo que representa a soluciones de darapskita en presencia de esta sal sólida, por ejemplo a la temperatura de 50° (fig. 22), como en-



cerrado entre la rama $D_{50} E_{50}$ de la isoterma y las líneas que unen estos puntos con el punto que representa la darapskita (K). Cualquier mezcla representada por un punto de este campo, por ejemplo, la del punto X se puede descomponer en una parte sólida darapskita (K) y una solución saturada en ella, representada por el punto X' .

Filtrando la parte sólida y analizándola se obtiene su composición, si se logra separarla cuantitativamente del agua madre adherida. Haciendo la misma operación con una mezcla que corresponde a la composición representada por el punto Y se de-

be obtener un residuo de la misma composición (de la darapskita), y la igualdad de las dos composiciones es la prueba de la existencia de la sal doble, es decir de un compuesto químico. Por otra parte, si se examina una mezcla cuya composición está representada por un punto del campo Na_2SO_4 (por ejemplo a 50° el punto Z) el residuo sólido—separado completamente del agua madre—se compondrá únicamente de Na_2SO_4 anhidro. Sólo en el caso de que la solución saturada que se obtenga corresponda a los puntos E y D, el residuo tendrá composiciones variables, según la posición de la mezcla inicial en los campos correspondientes.

Al llevar a la práctica el método descrito se presentan ciertas dificultades. No es posible separar el producto sólido en forma completa del agua madre y por esto el análisis de este residuo da una composición algo diferente de la teórica. Como este residuo representa una mezcla de la solución saturada y del cuerpo sólido, el punto que la representa en el diagrama, por ejemplo, R debe estar situado sobre la prolongación de la recta que une esta solución saturada (X') con el punto X. Mientras menos es la cantidad de agua madre más se acerca la composición del residuo a la composición ideal, y ésta se puede obtener prolongando las rectas construídas para varias mezclas y fijando el punto donde se cruzan. Se procederá pues en la forma siguiente. Se tomarán una serie de mezclas de NaNO_3 , Na_2SO_4 y H_2O que tienen exceso de estas sales sobre las cantidades solubles y la relación entre las dos sales se hará variar para abarcar todas las partes del diagrama. Para cada una de estas mezclas se analiza el residuo sólido y se determina la composición de la solución saturada. Así se obtienen por una parte las curvas de solubilidad y por otra parte la composición de los productos sólidos correspondientes. Tal trabajo hay que hacer para cada temperatura, para la cual se desea conocer la forma de la isoterma y finalmente las diversas isotermas permiten la construcción de la politerma del sistema.

En cuanto a la sal doble—darapskita—que existe en este sistema, es útil hacer notar, que no se puede purificarla por una recristalización. En efecto, si se disuelve darapskita en un exceso de agua lo que da una solución diluída de ésta, representada por un punto de la línea O K por ejemplo el punto Q, y si se evapora esta solución (véase fig. 22) se separa en el punto Q' sulfato de sodio anhidro. Es decir la solución saturada que se obtiene tratando darapskita con agua, no es en equilibrio con esta sal, sino con sulfato anhidro. La darapskita, por consiguiente, es una sal incongruente.

9. SISTEMA FORMADO DE H_2O , NaNO_3 y KNO_3

El estudio de este caso tiene una importancia práctica apreciable. Muchos caliches contienen cantidades elevadas de nitrato de potasio y éste, que es más soluble que el de sodio, se precipita junto con el último cuando las soluciones se enfrían a temperaturas bajas. Con el nombre de salitre potásico se vende un producto que contiene más de 30% de KNO_3 . Si se quieren separar los dos nitratos hay que conocer el comportamiento de ellos en solución.

Los datos sobre la solubilidad de estas dos sales se deben, en parte, a un estudio de Frowein en parte a Cornec: Caliche X, p. 9. No son muy exactos y especialmente no hay datos sobre las solubilidades de una sal en una solución diluída de la otra sal. Por esto no se puede fijar la forma de las curvas de solubilidad en las diversas isoter-

mas. Se ha supuesto por esto que estas curvas sean rectas (fig. 23). La figura representa las isoterma del sistema a 0°, 20°, 40°, 60°, 80° y 100° en g. por 100 g. de agua. Hay que llamar la atención sobre una particularidad muy interesante de este sistema, que consiste en que la solubilidad de cada una de las dos sales aumenta con la adición de la otra. Este aumento es especialmente marcado para el KNO_3 y para la temperatura de 100°. Por lo demás, el diagrama no necesita explicaciones y podremos ir inmediatamente a una aplicación práctica. Supongamos un salitre con 30% de

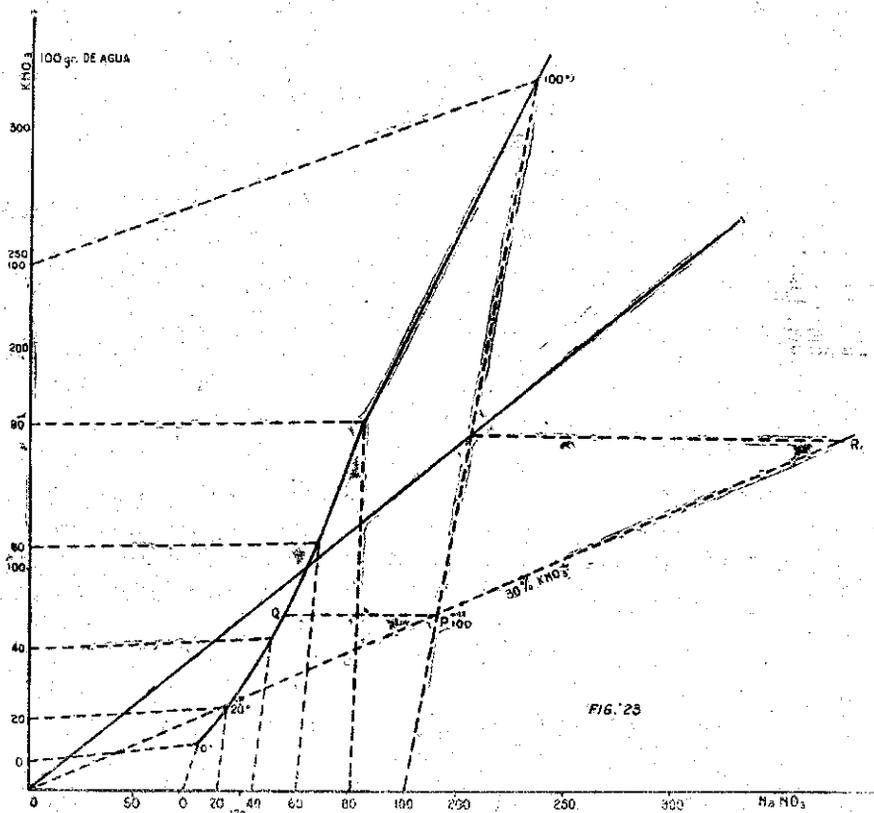


FIG. 23

KNO_3 . Las mezclas de tal producto con agua están representadas por la línea OR. La solución saturada a 100 grados tiene

190 g. de NaNO_3
82 g. de KNO_3
por 100 g. de H_2O (Punto P_{100})

Si se enfría esta solución, primero sólo se precipita NaNO_3 a lo largo de la línea $P_{100}Q_2$ paralela al eje de las abscisas. El punto Q pertenece a la curva que une los puntos que representan soluciones saturadas en las dos sales a todas las temperaturas y se refiere a la temperatura de m. o m. 47°C. Si seguimos enfriando más la solución también se precipitará nitrato de potasio. Separado de la solución el nitrato de sodio

que ha cristalizado a lo largo de la línea $P_{100}Q$, y evaporado el agua se obtiene un residuo más rico en nitrato de potasio que la sal original. La cantidad de nitrato de sodio cristalizado por 100 g. de agua es de 72 g. Queda, por consiguiente, una mezcla de 82 g. de KNO_3 con 118 g. de $NaNO_3$, pero no se le ha separado en forma pura. Esto lo podremos conseguir, si seguimos enfriando la solución Q por ejemplo hasta $25^\circ C.$, agregando al mismo tiempo la cantidad de agua necesaria para mantener en solución al nitrato de sodio. La cantidad de agua requerida se calcula en la siguiente forma. A $20^\circ C.$ la solución saturada de las dos sales contiene:

98 g. de $NaNO_3$
48 g. de KNO_3
por 100 g. de H_2O

Por otra parte, la solución Q tiene 118g $NaNO_3$ y 82 g. KNO_3 por 100 g. de agua. Para mantener en solución los 118 g. de $NaNO_3$ a la temperatura de 20° necesitamos $\frac{118 \cdot 100}{98} = 120,5$ g. de agua. Estos 120,5 g. disolverán además $\frac{48 \cdot 120,5}{100}$ g. de KNO_3 , = 57,8 g. De los 82 g. de KNO_3 presentes en la solución Q se precipitan pues 24,2 g. y queda una solución de 120,5 g. de H_2O con:

118 g. de $NaNO_3$ y 57,8 g. KNO_3

Tratando nuevas cantidades de salitre potásico con esta solución a 100° y evaporando el agua que se ha agregado en la operación anterior, se vuelve a obtener una solución, que por enfriamiento primero cristaliza $NaNO_3$. En esta forma se puede idear un procedimiento cíclico, mediante el cual se separan completamente las dos sales.

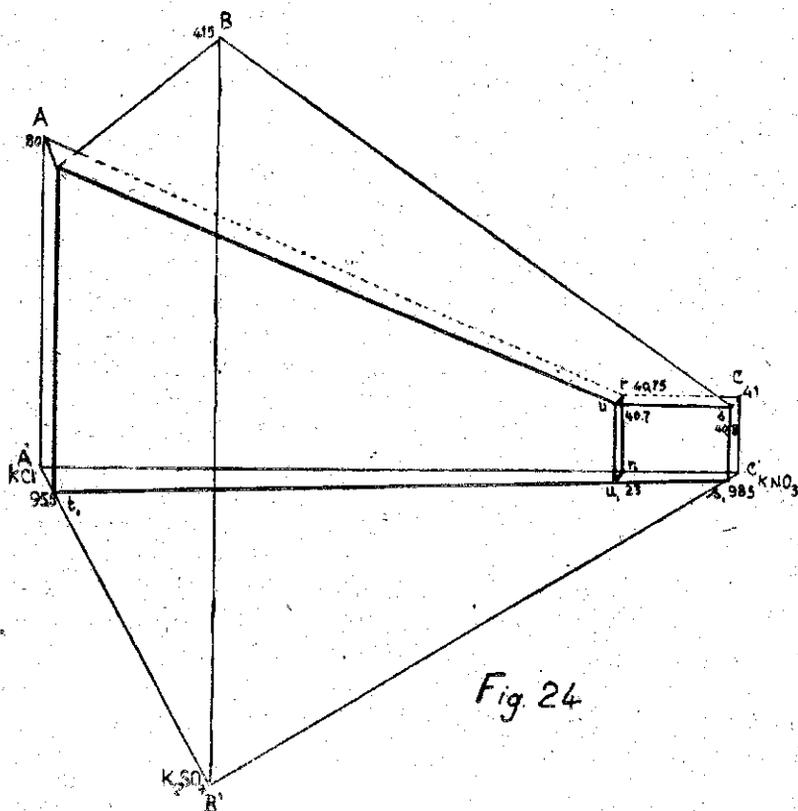
TERCERA PARTE

SISTEMAS CUATERNARIOS

10. EL SISTEMA FORMADO POR H_2O , KCl , KNO_3 , K_2SO_4

Si pasamos de los sistemas ternarios que hasta ahora hemos considerado, a los cuaternarios, debemos cambiar los métodos de representación. Ya no basta el plano para la isoterma, necesitamos usar el espacio. Podemos trazar un triángulo en el cual cada vértice corresponde a una de las tres sales, las caras del triángulo representan mezclas binarias, el plano las mezclas ternarias. Si ahora erigimos en cada punto de este triángulo una vertical cuya longitud hacemos igual a la cantidad mínima de agua necesaria para formar con todas las sales presentes una solución saturada, obtendremos superficies que pasan por los extremos de todas estas verticales y que serán las superficies de saturación. La figura que se obtiene es un prisma como lo representan perspectiva la figura 24.

En el plano se ha trazado (en perspectiva) un triángulo equilátero que corresponde a las mezclas secas de las 3 sales (Se refiere la figura a mezclas de KCl , KNO_3 y K_2SO_4). Las verticales en cada punto del plano de este triángulo corresponden a las cantidades de agua que se han agregado a 100 gramos de las diferentes mezclas, representadas por el punto correspondiente del triángulo. Las cantidades de agua que se necesitan para formar las soluciones saturadas varían, de tal manera que una cantidad grande de agua—altura grande—corresponde a las sales poco solubles. En especial tenemos en la figura la isoterma de 100° del sistema KCl , KNO_3 , K_2SO_4 .



Los puntos A, B y C corresponden a soluciones saturadas de estas sales puras. Se ve que el punto C (KNO_3) tiene la menor altura lo que corresponde a la gran solubilidad de esta sal, mientras que el punto B nos indica con la longitud grande de su coordenada vertical una pequeña solubilidad del sulfato de potasio que representa. Las soluciones de las mezclas binarias saturadas en 2 sales se han designado con las letras:

- s que corresponde a la mezcla de KNO_3 y K_2SO_4 ;
- t que corresponde a la mezcla de KCl y K_2SO_4 ; y
- r que corresponde a la mezcla de KCl y KNO_3 .

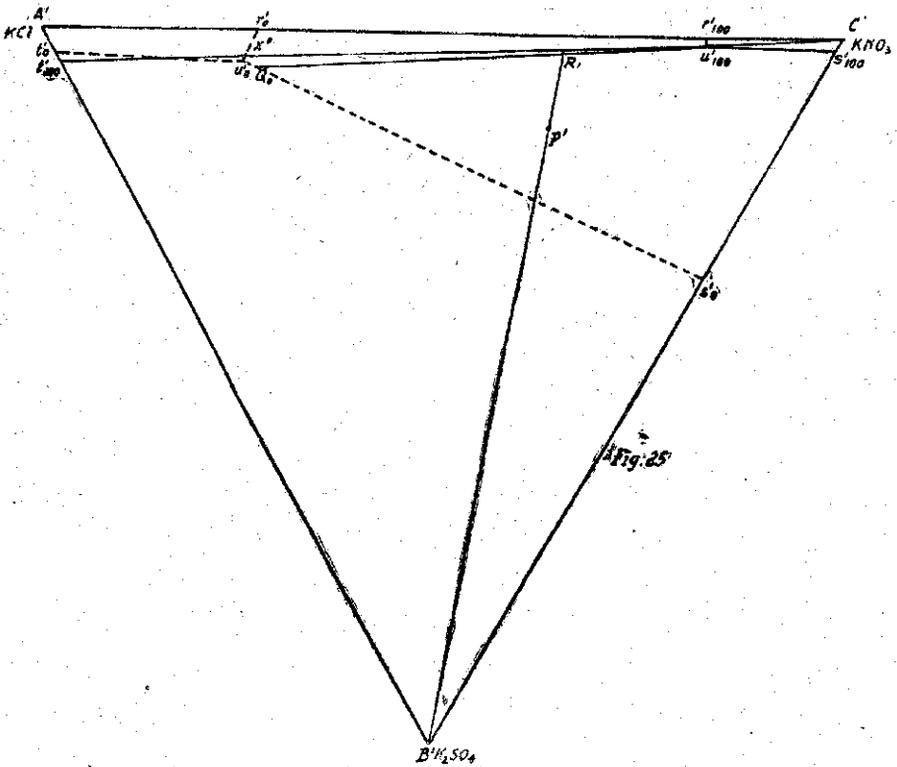
Se han trazado ahora las líneas que unen los puntos A B y C con los puntos r, s y t, respectivamente. Las curvas (en la figura se han trazado rectas para simplificarlas) correspondientes se encuentran en las superficies laterales del prisma y representan las 3 isoterms de los 3 sistemas ternarios (2 sales y agua). Si ahora se le agrega a una de las soluciones saturadas en dos sales por ejemplo a la del punto s (sistema KNO_3 , K_2SO_4) algo de la tercera componente—en nuestro caso KCl —resulta un sistema cuaternario que produce una solución saturada en KNO_3 y K_2SO_4 con cantidades crecientes de KCl . La línea s u representa estas soluciones. En la misma forma la línea t u representa soluciones saturadas en K_2SO_4 y KCl con cantidades crecientes de KNO_3 , y la línea r u soluciones saturadas en KNO_3 y KCl con cantidades crecientes de K_2SO_4 . Todas estas líneas convergen en el punto u que representa una solución saturada en las 3 sales. Las curvas de solubilidad mencionadas forman los límites de las 3 superficies curvas que cubren nuestro prisma.

Se llaman éstas las superficies de cristalización o saturación. Así la superficie A t u r es la superficie de saturación del KCl . (Para simplificar se han trazado líneas rectas para unir los diferentes puntos y así resulta la superficie plana. Por lo general habrá que reemplazar las rectas por curvas). C s r u corresponde a la superficie de cristalización del NO_3K , B t s u a la del sulfato y se puede observar que esta superficie es la más grande debido a la solubilidad menor de esta sal. Es claro que para conocer el sistema en forma completa hay que construir tal prisma para una serie de temperaturas, lo que resulta muy complicado. Se puede simplificar la tarea considerando la proyección de las superficies de cristalización sobre la base triangular del prisma. Esta proyección queda trazada en la figura 25 para las temperaturas de 100° y 0° , (las líneas enteras se refieren a la temperatura de 100° , las interrumpidas a la temperatura de 0°).

Los puntos A', B', C' son las proyecciones de los puntos A, B y C, respectivamente; y su posición no varía si varía la temperatura, puesto que se refieren a las soluciones saturadas de las sales puras. En cuanto a las soluciones saturadas en dos sales se observa una conducta diferente. En ellas no sólo varía la cantidad de agua necesaria para formarlas cuando cambia la temperatura, sino también se modifica la relación entre las dos sales. Por esto los puntos s'_0 y s'_{100} no coinciden, como tampoco coinciden los puntos s_0 y s_{100} y lo mismo vale con relación a los puntos r_{100} y r_0 , t_{100} y t_0 y por fin para u_{100} y u_0 , los puntos que representan las soluciones saturadas de la mezcla cuaternaria. Se ve que la proyección del punto u_0 (u_0), se traslada del lado izquierdo de la figura al lado derecho (u_{100}) cuando la temperatura sube de 0° a 100° . Es decir en la solución saturada con las tres sales a 0° hay relativamente mucho más cloruro de potasio que en la de 100° y la cantidad relativa de nitrato ha bajado apreciablemente. Esto no quiere decir que la solución saturada a 0° contenga por 100 g. de agua más cloruro de potasio que la de 100° . Muy al contrario. Pero la figura no permite apreciar estas variaciones absolutas. Para este efecto necesitaríamos conocer también los valores de las ordenadas erigidas en cada punto, es decir, las cantidades de agua que forman las soluciones saturadas y que aumentan mucho al bajar las temperaturas de 100 a 0° C.

Debido a las circunstancias expuestas, las proyecciones sólo se pueden aprovechar bien, cuando no hay cambios de temperatura. Consideramos por ejemplo la mezcla representada por el punto P'. A la temperatura de 100° la solución respectiva

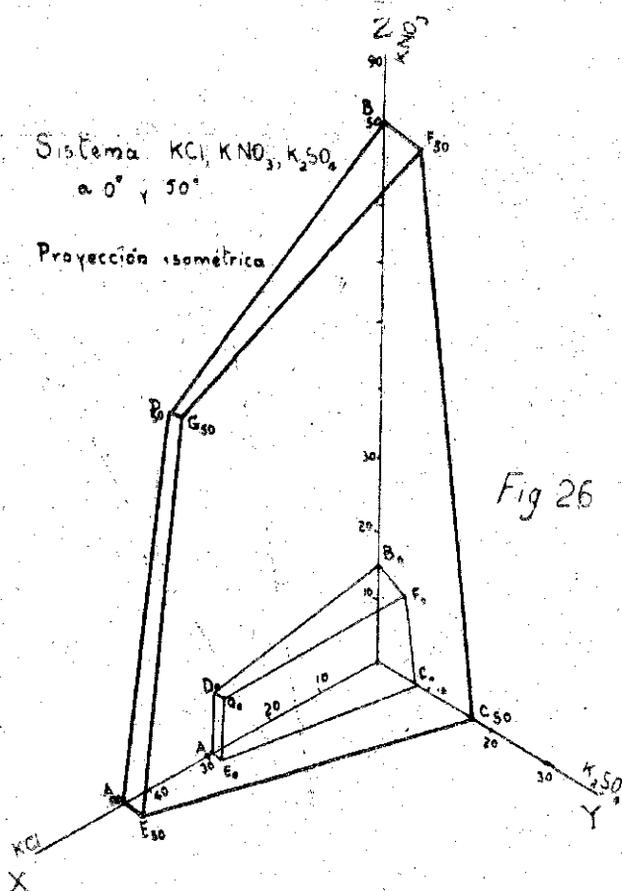
se encuentra en el campo $s_{100} u_{100} t_{100} B'$. Agregando, pues, a tal mezcla de sales a 100° una cantidad suficiente de agua para disolver completamente las sales presentes se va a formar una solución saturada en K_2SO_4 . Evaporándola su composición varía a lo largo de la línea de conjunción que se obtiene prolongando la recta que une el punto B' con P' hasta cruzar en el punto R' la línea $u'_{100} t'_{100}$, línea que representa las soluciones saturadas no sólo en K_2SO_4 , sino también en KCl . Es decir, a lo largo de la línea $P'R'$ cristaliza K_2SO_4 . La cantidad relativa de esta sal que se precipita se puede calcular, puesto que el diagrama nos enseña la cantidad de K_2SO_4 que contienen 100 g.



de las mezclas P' y R' . Si seguimos evaporando siempre a la misma temperatura se precipitará ahora una mezcla de K_2SO_4 y KCl en una proporción que corresponde aproximadamente a la composición de la mezcla binaria t'_{100} y la solución irá cambiando hasta llegar al punto u'_{100} que representa la solución ternaria saturada en las tres sales.

En la práctica, por otra parte, resultará muchas veces desde un principio esta solución ternaria debido a que hay exceso de todas las sales en comparación con la cantidad de agua usada. Para saber ahora lo que va a pasar al enfriar esta solución

hasta 0° hay que conocer las cantidades de agua que corresponden a los puntos u_{100} y u_0 . Supongamos que después de formar la solución saturada a 100° ésta se ha filtrado y se ha agregado la cantidad de agua que corresponde al punto Q'_0 . Este punto Q'_0 lo obtenemos prolongando la recta $C'u_{100}$ hasta cruzar la línea $s'_0u'_0$. Representa una solución saturada en KNO_3 y K_2SO_4 a 0° . Siendo que el punto u'_{100} se encuentra en el campo C', r'_0, u'_0, s'_0 se precipita a lo largo de esta línea de conjunción $u'_{100} Q'_0$ únicamente nitrato de potasio y éste así se puede separar de una mez-



cla con sulfato y cloruro por enfriamiento de una solución saturada en las tres sales, agregando la cantidad de agua necesaria. En igual forma se separará de la solución R_{100} (que hemos obtenido por evaporación de la solución P' cristalizando K_2SO_4) al enfriarla con adición de la cantidad de agua suficiente, únicamente nitrato de potasio, y resultará una solución de sales cuya composición corresponde al punto X' situado en la línea $r'_0u'_0$ y en la prolongación de la recta $C'R'$. (En la figura, casualmente, la línea $u'_{100}t'_{100}$ y la prolongación de $C'R'$ se confunden).

Fuera de la representación explicada, se puede usar también otra, que tiene la ventaja de que se pueden observar más fácilmente los cambios debidos a variaciones

de temperatura. Se trata de una representación en el espacio de la cual se considera la proyección isométrica. De un centro O (fig. 26), salen 3 ejes X , Y y Z cuyas coordenadas representan las cantidades de KCl , K_2SO_4 y KNO_3 respectivamente, que a una temperatura dada se disuelven en 100 g. de agua. En el plano XOZ se representa el sistema ternario formado de agua, KCl y KNO_3 . A 0° , por ejemplo, la solubilidad de KCl está representada por el punto A_0 que corresponde a 27,92 g. de KCl en 100 g. de H_2O ; la solubilidad del KNO_3 por el punto B_0 que corresponde a 13,3 g. por 100 g. de H_2O . La solución saturada en KNO_3 y KCl contiene a esta temperatura 27,68 de Cloruro y 8,72 g. de nitrato y queda representada por el punto D_0 . Las curvas $A_0 C_0$ y $B_0 C_0$ son las curvas de solubilidad mutua de estas dos sales. En igual forma se han obtenido las curvas de solubilidad de los otras dos pares de sales $A_0 E_0 C_0$ para el sistema KCl , K_2SO_4 y $B_0 F_0 C_0$ para el sistema K_2SO_4 , KNO_3 . La solución saturada en las 3 sales contiene por 100 g. de agua 8,79 g. de nitrato, 27,42 de cloruro y 1,15 de sulfato y queda representada por el punto G_0 situado en el espacio y cuya proyección resulta muy cerca del punto D_0 , debido a la pequeña cantidad de sulfato disuelto. Trazando las curvas (en la figura son rectas) que unen este punto G_0 con los puntos D_0 , E_0 y F_0 se obtienen las proyecciones de las superficies de saturación. El mismo diagrama se ha trazado para la temperatura de 50° (líneas gruesas). La comparación de estos dos diagramas muestra en forma clara como varían las relaciones entre las 3 sales que forman soluciones saturadas con 100 g. de agua a estas dos temperaturas distintas. No obstante, es más difícil sacar conclusiones cuantitativas de esta clase de diagramas que de la representación en el triángulo que antes hemos considerado.

El estudio del sistema KCl , KNO_3 , K_2SO_4 ha demostrado que a ninguna temperatura existe una sal doble, ni tampoco un hidrato. Por consiguiente, no hay más que tres superficies de cristalización, lo que hace especialmente sencillo el sistema aludido.

11. SISTEMA, H_2O , $NaNO_3$, $NaCl$, $Na_2 SO_4$

Este sistema nos presenta mayores complicaciones puesto que existe por una parte un hidrato del sulfato y por otra parte un compuesto entre el nitrato y el sulfato sódico—la darapskita—que ya hemos conocido. El estudio de este sistema merece un interés especial, puesto que las tres sales que lo forman son los principales componentes del caliche. Ha sido estudiado por A. Chrétien (Caliche VIII, p. 390) y por Pleiffenberger y Leimbach (Caliche IX, p. 485).

Siendo que el sistema se compone de 4 componentes, el número de fases más libertades es igual a 6. Junto con el vapor y la solución pueden existir, por consiguiente, un máximo de 4 fases sólidas, a temperaturas determinadas. Teóricamente son las siguientes:

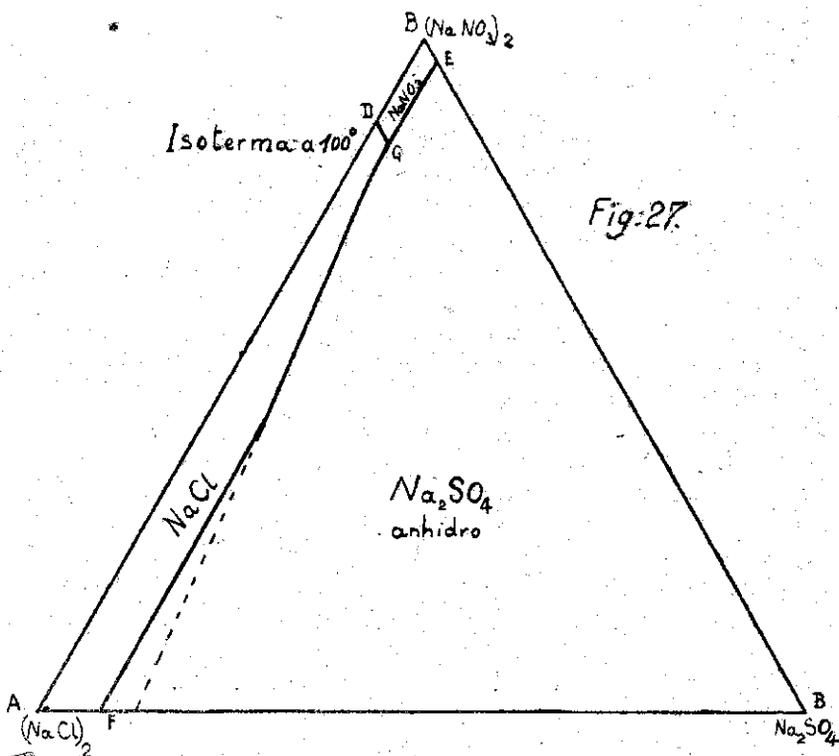
- 1) Sulfato hidratado, Sulfato anhidro, $NaNO_3$, $NaCl$.
- 2) Sulfato hidratado, Sulfato anhidro, Darapskita, $NaCl$
- 3) Sulfato hidratado, Sulfato anhidro, Darapskita, $NaNO_3$,
- 4) Sulfato hidratado, Darapshita, $NaNO_3$, $NaCl$.
- 5) Sulfato anhidro, Darapskita, $NaNO_3$, $NaCl$

Debido a que tanto el sulfato hidratado como la darapskita están limitados en su campo de existencia, no se pueden realizar todas estas posibles soluciones saturadas en 4 sales. En verdad sólo existen:

A 68,5° C la solución saturada en NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄ anhidro y darapskita (caso 5, punto K en los diagramas).

A 16° C. la solución saturada en NaCl, Na₂SO₄, Darapskita y Na₂SO₄ hidratado (caso 2, punto U en los diagramas).

A 7,2° la solución saturada en NaCl, NaNO₃, Darapskita y Na₂SO₄ 10H₂O (caso 4, punto Y en los diagramas).



Si dejamos una libertad, por ejemplo la temperatura, entonces puedan coexistir 3 fases sólidas. Es decir hay soluciones saturadas en 3 sales con cantidades crecientes de la cuarta. Serían las siguientes:

Sales en las cuales están saturadas:	Existe entre	Puntos en los diagramas
1) NaNO ₃ , NaCl, Na ₂ SO ₄ anhidro	100° y 68,5°	G
2) NaNO ₃ , Darapskita, Na ₂ SO ₄ anhidro	74° y 68,5°	J
3) NaNO ₃ , Darapskita, NaCl.....	68,5° y 7,2°	M
4) NaCl, Darapskita, Na ₂ SO ₄ anhidro.....	68,5° y 16°	L
5) Na ₂ SO ₄ hidrat. Darapskita Na ₂ SO ₄ anh.	24,3° y 16°	R
6) Na ₂ SO ₄ hidratado, NaCl, Na ₂ SO ₄ anh.	18° y 16°	T
7) Na ₂ SO ₄ 10H ₂ O, NaCl, Darapskita.....	16° y 7,2°	U'
8) Na ₂ SO ₄ 10H ₂ O; NaNO ₃ , Darapskita	13° y 7,2°	X
9) Na ₂ SO ₄ 10H ₂ O, NaNO ₃ , NaCl	debajo de 7,2°	Z

A $68,5^{\circ}$ se confunden los puntos G, J, M y L para formar la solución K saturada en NaNO_3 , NaCl , Darapskita y sulfato anhidro; a 16° se confunden los puntos L, R, T y U' para formar la solución U saturada en NaCl , Darapskita, Na_2SO_4 anh. y $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; y por fin a $7,2^{\circ}$ se confunden los puntos M, U', X y Z para formar la solución Y saturada en NaNO_3 , Darapskita, NaCl y $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

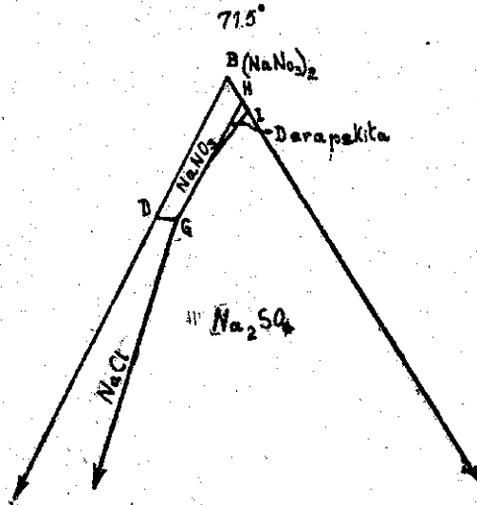


Fig. 28

Fuera de estas soluciones saturada en 4 y 3 sales y que son invariantes o monovariantes respectivamente, debido a lo cual se representan por puntos en los diagra-

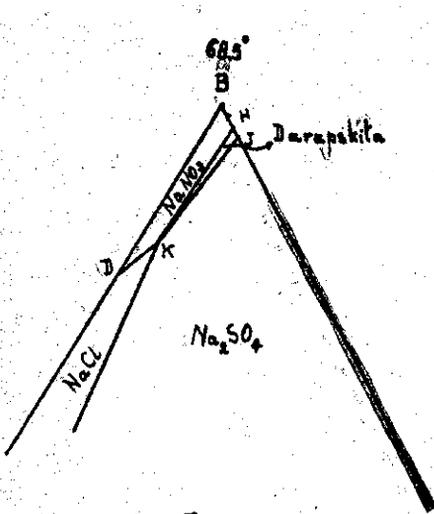


Fig. 29

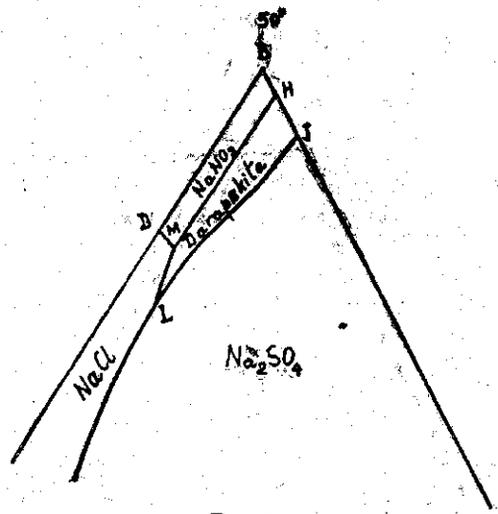


Fig. 30

mas de las isotermas, hay soluciones saturadas en dos sales con cantidades variables de una o de dos otras sales. Tales soluciones son bivalentes—monovariantes a tempe-

ratura dada—y por consiguiente se representan por curvas en los diagramas de las isoterms. Por fin, hay soluciones solamente saturadas en una sola sal que están representadas por las superficies de cristalización respectivas.

Para poder determinar la naturaleza de este sistema y los límites de existencia de las diferentes soluciones y sales fué necesario estudiar isoterms a una serie de temperaturas. Representamos los resultados de estos estudios en los diagramas N.º 27 a 36, que están tomados de la publicación de Pfeifferberger y Leimbach. Se trata de

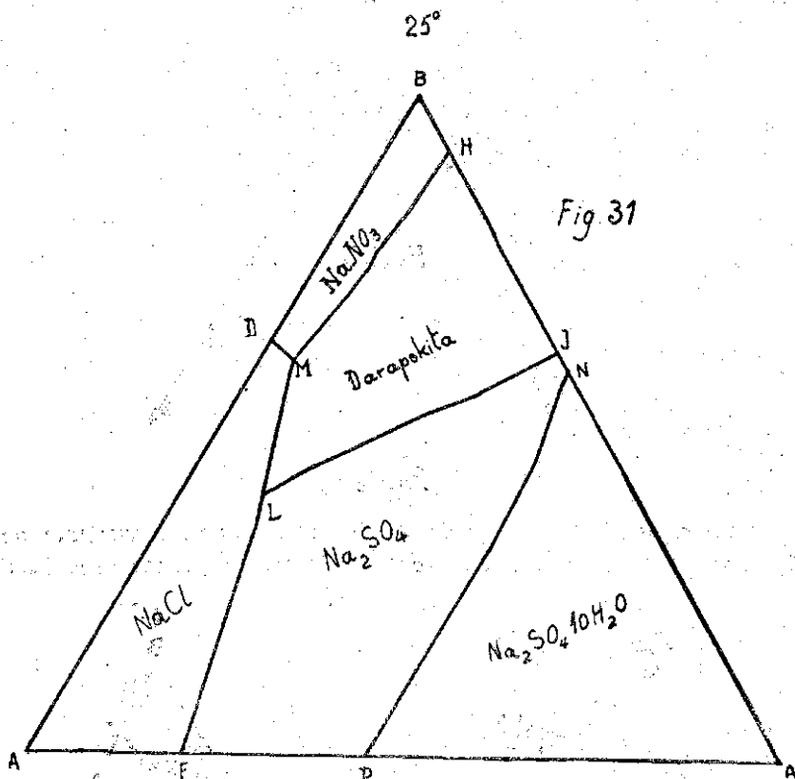


Fig. 31

las proyecciones sobre la base triangular del prisma que representa las isoterms. Las concentraciones se miden en por cientos moleculares, de tal manera que la suma de $(\text{NaNO}_3)_2$, Na_2SO_4 y $(\text{NaCl})_2$ siempre da 100. El diagrama de 100° no ofrece particularidades (fig. 27). Hay una solución binaria saturada en NaNO_3 y NaCl (punto D), otra saturada en NaNO_3 y Na_2SO_4 (punto E) y una tercera saturada en NaCl y Na_2SO_4 (punto F). Por fin, el punto G marca la solución saturada en las 3 sales, la única que existe a esta temperatura. Hasta la temperatura de 74° las isoterms no cambian su carácter. A esta temperatura (véase el punto P en la politerma del sistema NaNO_3 , Na_2SO_4 , H_2O , fig. 19), aparece en las soluciones de sulfato y nitrato de sodio la darapskita, debido a que se forma esta sal doble del nitrato y sulfato a esta temperatura. La presencia de cloruro de sodio disminuye la temperatura a la cual esta transformación tiene lugar, de tal manera que la superficie de cristalización de la darapskita que empieza a aparecer a esta temperatura va aumentando al bajar la temperatura. En la

figura 28 que se refiere a la isoterma de $71,5^{\circ}$ aparecen en vez del punto E los puntos H e I, que representan soluciones saturadas en NaNO_3 y darapskita y en darapskita y Na_2SO_4 , respectivamente. (Sólo se representa una parte del diagrama, la parte restante no ofrece novedades). Además se nota el punto J que representa una solución saturada en NaNO_3 , Darapskita y Na_2SO_4 . Bajando la temperatura los puntos J y G se acercan y a $68,5^{\circ}$ (fig. 29) se confunden en el punto K, que representa por consiguiente la solución invariante de NaNO_3 , NaCl , Na_2SO_4 y Darapskita. Siguiendo a temperaturas menores el campo de la darapskita se ensancha a expensas del área del sulfato de sodio. La isoterma de 50° nos sirve de ejemplo (fig. 30). Hay ahora una solución

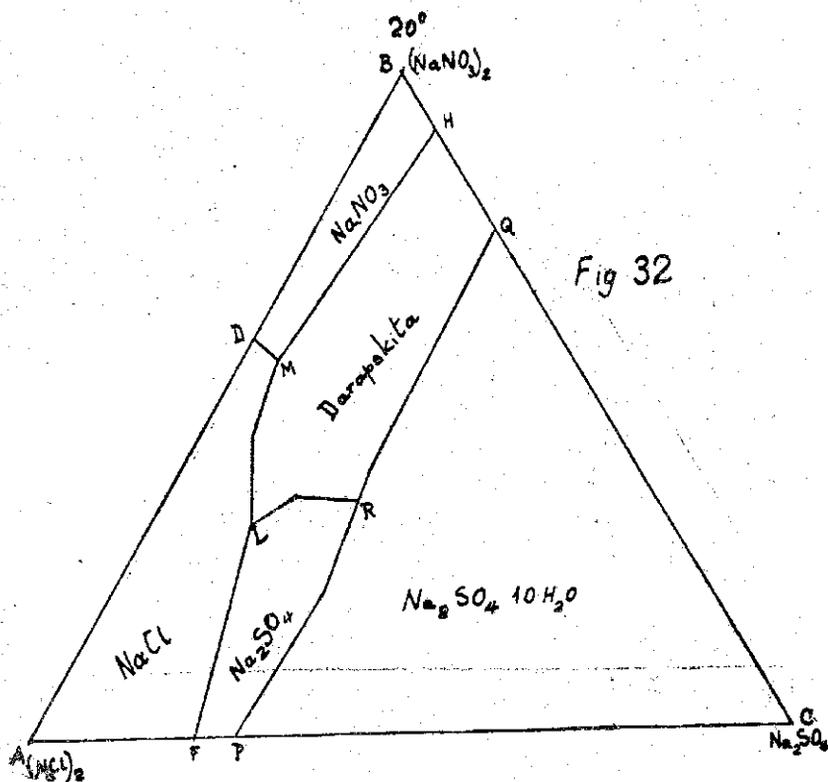
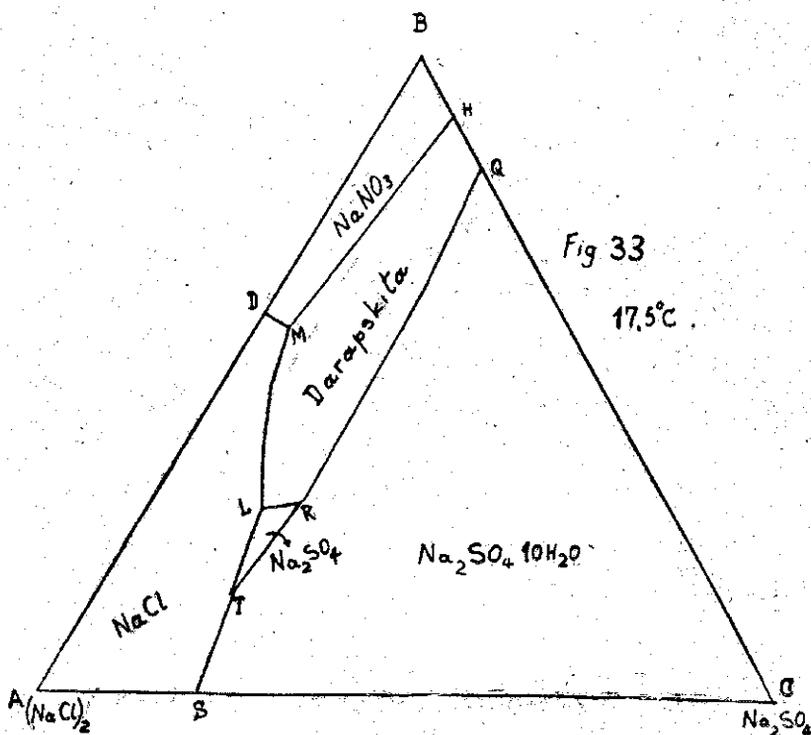


Fig 32

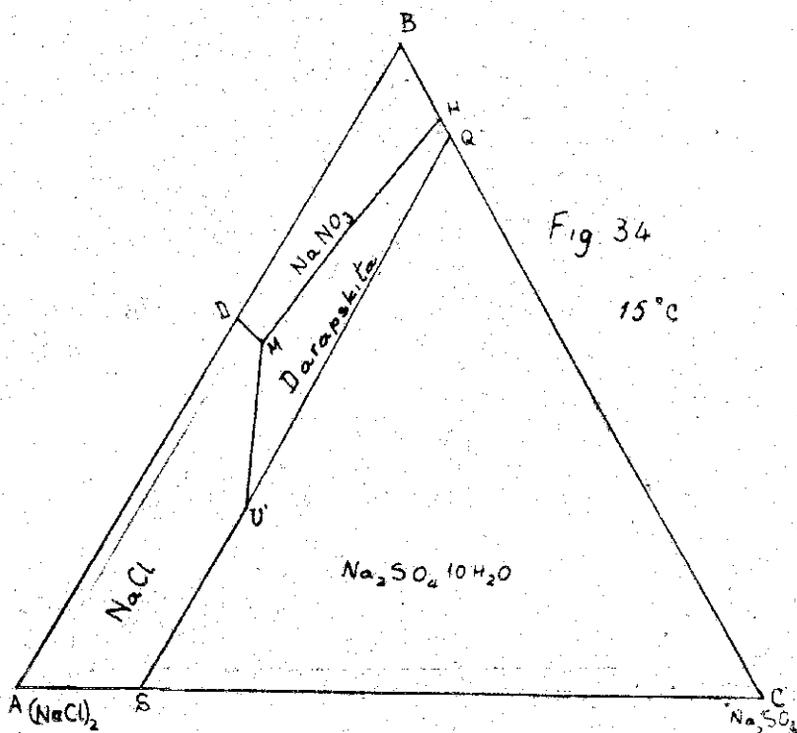
de tres sales, NaNO_3 , NaCl y darapskita (punto M) otra de NaCl , Na_2SO_4 y Darapskita (punto L). Debajo de $34,2^{\circ}$ aparece en las figuras un nuevo campo, el del sulfato de sodio hidratado. Su extensión va creciendo lentamente puesto que la temperatura de transición del sulfato anhidro en el hidratado nuevamente baja con la adición de nitrato y de cloruro respectivamente. A 25°C (fig. 31) este nuevo campo ya tiene una extensión apreciable. Existen ahora fuera de las soluciones ya mencionadas, las siguientes: El punto N. solución saturada en $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y Na_2SO_4 en presencia de NaNO_3 , y el punto P solución saturada en $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y Na_2SO_4 en presencia de NaCl . Al bajar la temperatura, a $24,3^{\circ}\text{C}$ los puntos N y J se confunden (Fig. 32) en:

un punto (punto R en la fig. 19 en el sistema NaNO_3 , Na_2SO_4 , H_2O), mientras que los puntos F y P sólo se confunden a $17,9^\circ\text{C}$ (véase el punto C en la politerma del sistema NaCl , Na_2SO_4 , H_2O fig. 17). Pero entretanto se ha formado una nueva solución corriendo el punto R a lo largo de la línea JL, ahora reemplazada por la línea QL. Esta solución R (fig. 32 a 20°C), está saturada en $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 anhidro y Darapskita. Después de la coincidencia de los puntos F y P el campo del sulfato de sodio anhidro se achica más y más. El punto T (fig. 33 temperatura $17,5^\circ$) representa una solu-



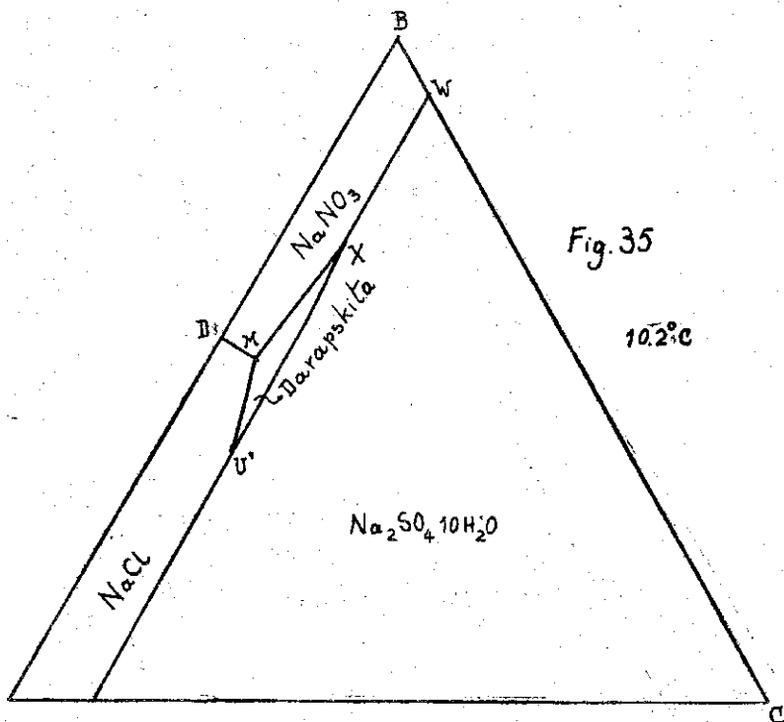
ción saturada en NaCl , Na_2SO_4 y $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ en presencia de cierta cantidad de NaNO_3 , mientras que a $17,9^\circ$ esta solución saturada en las tres sales no contiene NaNO_3 . Debajo de 16° el sulfato anhidro no puede existir aún en presencia de cloruro o nitrato de sodio. Desaparece por consiguiente el campo del sulfato anhidro por completo. Los puntos L, R y T de la figura 33 se confunden en un solo punto. A temperaturas algo inferiores (15°C fig. 34) aparece una solución U' saturada en NaCl , Darapskita y $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. A 13° los puntos H y Q se confunden, puesto que la darapskita desaparece en soluciones de NaNO_3 y sulfato en ausencia de cloruro (véase el punto Q en la fig. 19). Bajando más la temperatura el campo de la darapskita sigue achicándose corriendo el punto Q a lo largo de la línea HM y aparece ahora una solución saturada en NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y Darapskita en presencia de

algo de cloruro de sodio. En la fig. 35 que se refiere a $10,2^\circ$ esta solución queda representada por el punto X. Por fin a $7,2^\circ\text{C}$ la darapskita desaparece aún en presencia de cloruro de sodio, su campo queda eliminado y la isoterma adquiere la misma sencillez que tiene a las temperaturas elevadas. (véase fig. 36 isoterma a 0°C). La única diferencia en relación con la fig. 27 consiste en que el sulfato hidratado ocupa el lugar de la sal anhidra.



La politerma del sistema ya no se puede representar en una sola figura. Pero se pueden considerar las variaciones de las concentraciones de una de las 3 sales en las soluciones saturadas. Debajo de $7,2^\circ$ y sobre 74° existe una sola solución en sulfato, nitrato y cloruro, entre $7,2^\circ$ y 13° hay tres soluciones tales representadas por los puntos X, M y U' (fig. 35). Esta cantidad de soluciones fijas (saturadas en 3 sales) se reduce a 2 en el intervalo de temperatura de 13 a 16° . Debido a que aparece el Na_2SO_4 anhidro a esta temperatura nuevamente hay 3 soluciones fijas entre 16° y $24,3^\circ$ (véase fig. 32 y 33). A $24,3^\circ$ desaparece la solución R y por consiguiente el número de soluciones saturadas en tres sales se reduce otra vez a 2, las que se mantienen hasta la temperatura de $68,5^\circ$ donde se confunden en el punto K, (fig. 29). Luego vuelven a aparecer 2 soluciones saturadas entre $68,5$ y 74° (véase fig. 28, puntos G y J) y a

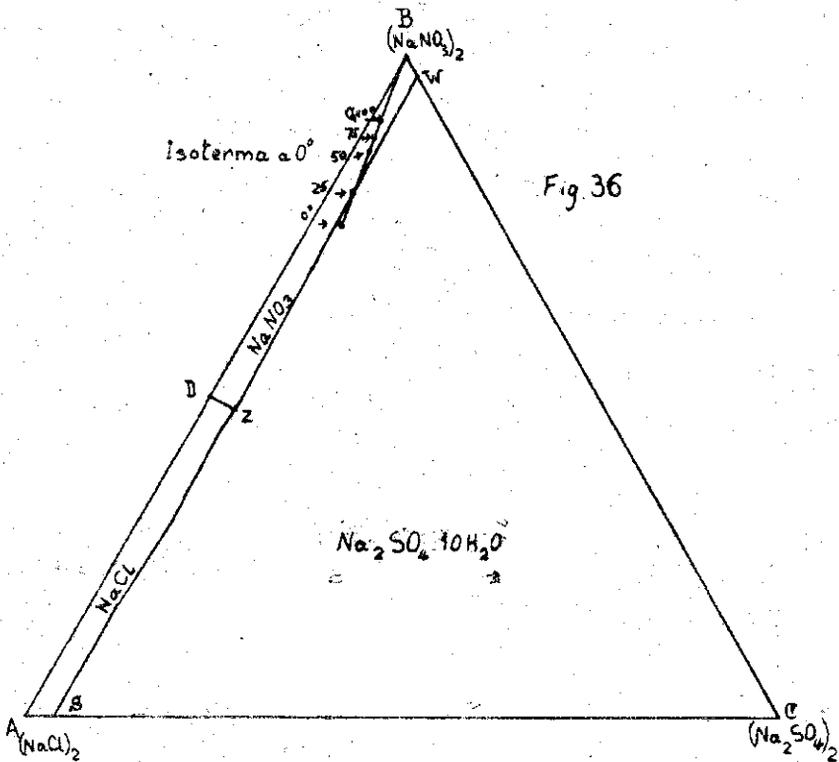
temperaturas superiores a esta última se repite la reducción a una sola solución saturada en tres sales. En la figura 37 se indican las concentraciones de nitrato de sodio en todas estas soluciones como ordenadas (gr. por 100 g. de agua), en relación con las temperaturas como abscisas. Las figuras 38 y 39 están construídas de la misma manera, utilizando como ordenadas las concentraciones del cloruro y sulfato, respec-



tivamente. Mediante estas curvas y las de las figuras 18 y 19 que se refieren a los sistemas de 2 sales se pueden construir las isoterma para cualquier temperatura, lo que permite la utilización completa del estudio.

Veamos unas aplicaciones prácticas. Supongamos un caliche compuesto sólo de materias insolubles y de nitrato, cloruro y sulfato de sodio. Si se trata este caliche a 100°C con una cantidad de agua insuficiente para disolver todas las sales, se obtendrá una solución cuya composición corresponde a la del punto G en la figura 27. En la fig. 36 (que representa la isoterma a 0°) se ha indicado este punto (G_{100}) y se ve que cae en la superficie de cristalización del NaNO_3 . Al enfriar esta solución su composición tendrá que cambiar a lo largo de la prolongación de la línea de conjunción B G_{100} y se han indicado en la figura también los puntos que representan las composiciones de la solución enfriada a 75, 50,25 y 0°C . Sobreponiendo la figura 36 sobre las isoter-

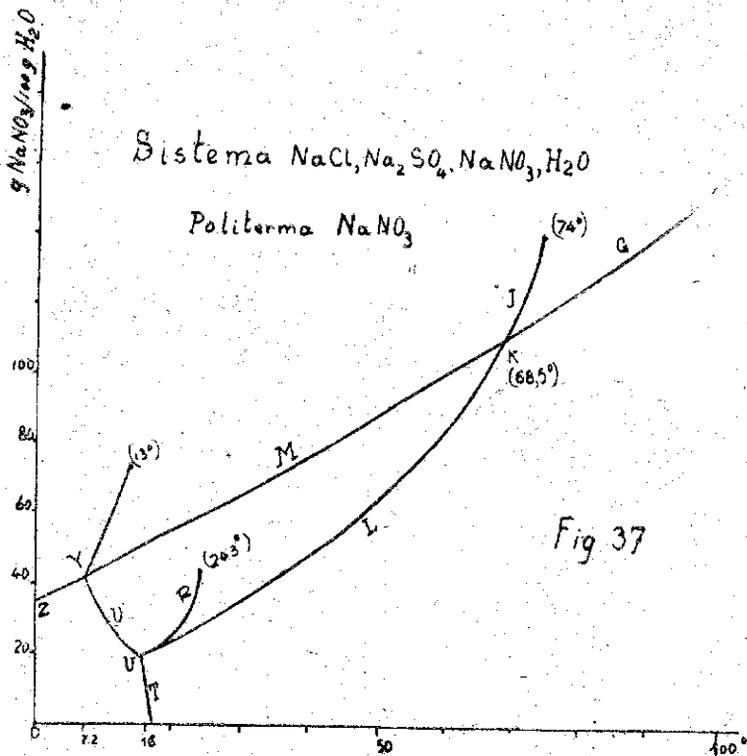
mas a temperatura superiores, se ve que sólo a 0° el punto que representa la solución, enfriada cae dentro de la napa del sulfato. Por consiguiente, se precipitará hasta temperaturas bastante bajas nitrato prácticamente puro y sólo al bajar la temperatura a cerca de 0°C se separará también sulfato, aun en cantidades pequeñas. El peligro de que se separe esta sal como impureza disminuye además algo, debido a la formación fácil de soluciones sobresaturadas de sulfato. Por medio de la comparación de los diagramas se observa también que sólo a 50° hay peligro de que se formara darapskita, puesto que la línea de conjunción, que por lo general no entra al campo de cristaliza-



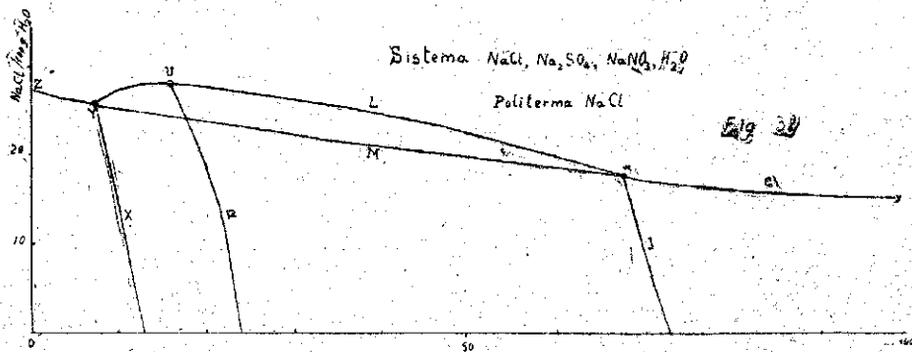
ción de esta sal, a esta temperatura alcanza al límite de las dos napa, del nitrato y de la darapskita.

Por otra parte se nota que las soluciones enfriadas no se acercan a ninguna temperatura al campo del cloruro, cuya solubilidad relativa aumenta al bajar la temperatura. No habrá, por consiguiente, separación de esta sal, aun en el caso de que se evapore una parte del agua durante el enfriamiento de la solución, lo que sucede en la prác-

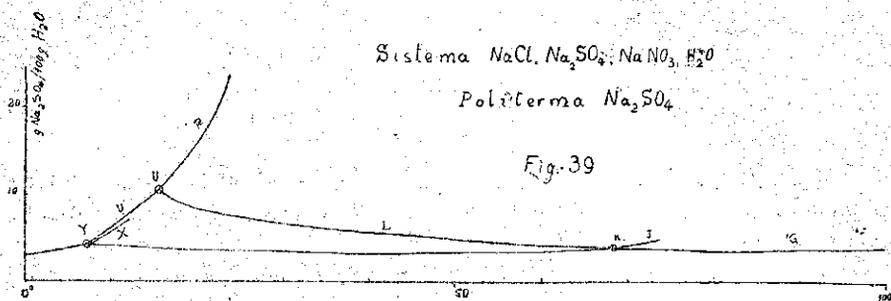
tica. Conociendo la composición de la solución inicial a 100° y la de las soluciones enfriadas se pueden calcular naturalmente las cantidades de nitrato que se separan.



Iguales consideraciones y cálculos se pueden hacer para las soluciones saturadas a otras temperaturas como por ejemplo para las soluciones M y L, obtenidas a 50°, las



que se obtendrán según la composición del caliche usado. (Obsérvese que el punto L es incongruente, es decir que no es un punto de cristalización final).



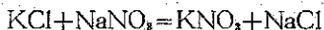
CUARTA PARTE

SISTEMAS DE SALES RECÍPROCAS

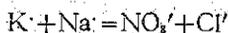
En todos los sistemas que hasta ahora se han considerado se trata de sales que tienen siempre un ión común. El caso se complica si se deja de mantener esta condición. Existe entonces la posibilidad de que se efectúen reacciones. Tomamos por ejemplo las dos sales:

12. KCl y NaNO_3 (PAR DE SALES RECÍPROCAS)

Pueden reaccionar según:

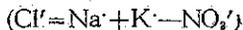
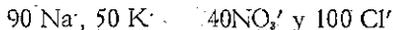


y las fases sólidas que pueden obtenerse por evaporación de una solución pueden ser distintas de las sales que han servido para la preparación de la solución. Cuáles de las sales están presentes en solución no podemos decir. Sólo hay iones y si la solución es neutra la suma de los iones positivos y de los negativos tiene que ser igual:



Si se conocen las concentraciones de 3 de los iones, la cuarta queda determinada, pero no se puede decir nada sobre la forma en que estos iones se combinan para formar sales. No obstante cualquiera que fueren las cantidades de los diferentes iones, siempre podemos combinarlos de tal manera que sólo se forman 3 sales.

Si tenemos por ejemplo en 1000 moléculas de agua:



podemos combinarlos para formar $90 \text{ NaCl} + 10 \text{ KCl} + 40 \text{ KNO}_3$ (Si el sodio está en exceso sobre uno de los iones se tendrá NaCl , NaNO_3 y $+\text{KNO}_3$ o KCl , respectivamente, según si hay más NO_3' o Cl').

Basta pues suponer sólo 3 sales en solución y por consiguiente el sistema puede representarse como cualquier otro sistema cuaternario (3 sales y H_2O) en el triángulo.

Según la ley de las fases (siendo que hay cuatro componentes, 3 iones independientes y el H_2O) tenemos $\text{fases} + \text{libertades} = 6$. Eligiendo la temperatura, pueden existir teóricamente los siguientes puntos invariantes:

Vapor, solución, NaCl, KCl, NaNO₃,
 Vapor, solución, NaCl, KNO₃, NaNO₃,
 Vapor, solución, KCl, NaNO₃, KNO₃,
 Vapor, solución, KCl, KNO₃, NaCl

La práctica experimental ha demostrado que sólo dos de estos puntos son realizables, los que corresponden al par de sales NaCl, KNO₃ en coexistencia con NaNO₃ y KCl, respectivamente.

Es decir sólo el NaCl y KNO₃ pueden coexistir en presencia de soluciones. Las otras dos sales KCl y NaNO₃, al agregar agua, siempre reaccionan, hasta que una de ellas desaparece. El par de sales que puede coexistir se llama el par de sales estables. En el diagrama este comportamiento se manifiesta por el hecho de que la superficie de cristalización de las sales NaCl y KNO₃ tienen una línea común, mientras que las superficies de cristalización del KCl y del NaNO₃ están completamente separadas.

Para poder representar el sistema en el diagrama, debemos tener los valores en por cientos atómicos y elegiremos las coordenadas de tal manera que la suma de $Na' + K' + NO_3' = 100$. De esta ecuación y de la ecuación anterior resulta la nueva ecuación:

$$Cl' = 100 - 2 NO_3'$$

En el triángulo (véase fig. 40) la línea que une los puntos B ($K' = 100$) y A ($Na' = 100$) representa las mezclas libres de NO_3' . En ellos Cl' es pues igual 100. Se trata por consiguiente de mezclas de KCl y NaCl. En el punto céntrico de la línea que une el punto B ($K' = 100$) y N ($NO_3' = 100$) tenemos iguales cantidades de K' y NO_3' . Este punto representa, por consiguiente, el KNO₃ y en la misma forma el NaNO₃ queda representado por el punto céntrico de la línea que une el punto A ($Na' = 100$) y N ($NO_3' = 100$).

Por fin, las mezclas de KNO₃ y NaNO₃ se tienen en la línea que une los puntos C y D, representantes de estas sales puras. Todo el sistema, por consiguiente, queda representado por los puntos del cuadrilátero. En el triángulo restante el valor del Cl' calculado de la ecuación $Cl' = 100 - 2 NO_3'$ resultaría negativo puesto que NO_3' allá es superior a 50.

Para la representación del sistema, por ejemplo a 5°C tenemos los datos siguientes:

Puntos A, B, C y D representan soluciones saturadas de NaCl, KCl, KNO₃ y NaNO₃, respectivamente.

Punto E, sol. saturada de NaCl y KCl, 79,4 Na' 20,6 K' 0,0 NO₃'

Punto F, sol. saturada de KCl y KNO₃; 83,3K' 16,7 NO₃'

Punto H, sol. saturada de NaCl y NaNO₃; 33,8 NO₃' 66,2 Na'

Punto G, sol. saturada de NaNO₃ y KNO₃; 42,2 Na' 7,8K' 50 NO₃'

Punto I, sol. saturada de KCl, NaCl, KNO₃; 61,2 Na' 19,8K' 19,0NO₃'

Punto K, sol. saturada de NaCl, NaNO₃, KNO₃; 56,1 Na' 7,6K' 36,3 NO₃'

Se obtiene la isoterma en la proyección según la fig. 40 (líneas delgadas).

Mediante esta figura podemos estudiar la evaporación isotérmica de cualquier solución, trazando nuevamente las líneas de conjunción. Cuando estas líneas cru-

zan una de las líneas que separan dos napas, la composición de la solución sigue estas líneas de separación, hasta llegar a uno de los puntos I o K donde hay cristalización completa. Sólo en un caso hay excepción. Si el sistema queda representado por un punto de la línea AC, el punto final de cristalización es el punto L. La razón es la siguiente. En tales soluciones la razón de $K' : NO_3'$ es igual a 1 : 1 y por consiguiente también la razón $Na' : Cl'$ debe ser 1 : 1 puesto que tenemos:

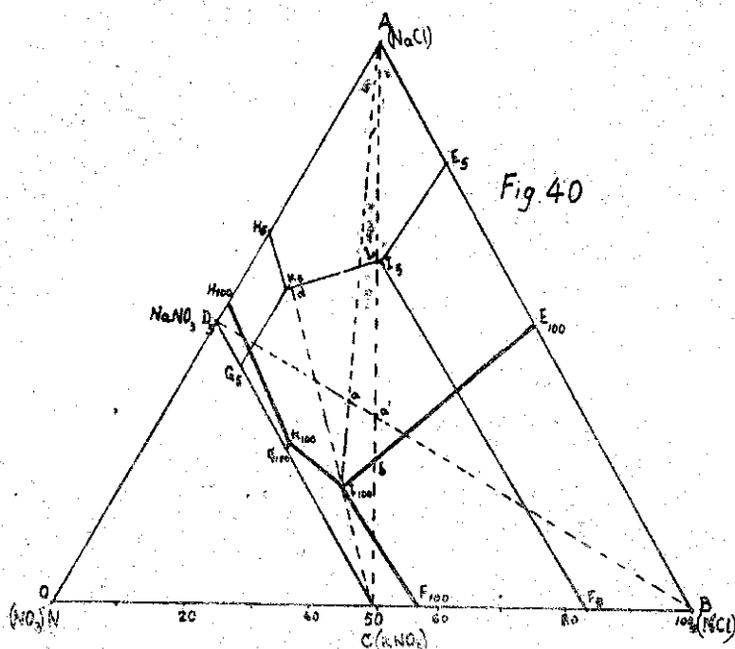
$$Na' + K' = Cl' + NO_3' \text{ y si}$$

$$K' = NO_3'$$

debe ser

$$Na' = Cl'$$

Se trata, pues, de soluciones que podemos considerar como compuestos únicamente de KNO_3 y $NaCl$, que podrán existir juntos sin reaccionar. Al evaporar la solución



saturada de estas sales debe quedar constante su composición. A la derecha del punto L (o de la línea AC) el punto final de cristalización será por esto I, a la izquierda lo será el punto K. (a $5^{\circ}C$ los puntos I y L casi se confunden casualmente).

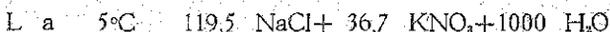
Para 100° la isoterma está representada en la misma figura por las líneas gruesas y se puede ahora también estudiar la cristalización por enfriamiento.

Llama desde luego la atención de que ahora el punto I representa una solución incongruente. La solución representada por este punto está en equilibrio con las sales:

KCl, NaCl y KNO_3 , puesto que el punto I pertenece a las superficies de cristalización de estas tres sales. Por otra parte este punto I queda fuera del triángulo formado por los puntos A, B, y C, que son los que representan estas tres sales mencionadas. Por esto I no puede ser un punto de cristalización final.

Para aprovechar el diagrama en el estudio del procedimiento de conversión de salitre sódico en potásico supongamos que hemos elegido una relación de KCl y $\text{NaNO}_3 = 1 : 1$ representada en el sistema por el punto «a'». A 100° está en el campo de cristalización del NaCl. Al disolver pues las sales KCl y NaNO_3 en cantidades equivalentes, y evaporando la solución a 100° se precipita NaCl y la solución cambiará su composición a lo largo de la prolongación de la línea Aa', hasta llegar al punto «b». Aquí debemos interrumpir la evaporación para evitar la cristalización simultánea de KCl. Enfriando ahora (después de haber separado el NaCl de la solución) hasta 5° debe precipitarse KNO_3 , puesto que a esta temperatura el punto «b» está situado dentro del campo de cristalización del KNO_3 . La composición de la solución, debido a esta separación de KNO_3 , sigue la prolongación de la línea Cb hasta llegar a L, donde se separará también NaCl. Para evitar que—durante este enfriamiento de la solución—se precipiten también otras sales, hay que agregar la cantidad de agua necesaria. No hay que olvidar, que el diagrama sólo indica la relación entre las sales presentes y no la cantidad de agua que corresponde a la solución saturada. Esta cantidad varía según la temperatura y puede representarse como ordenada vertical sobre el plano del triángulo. Las superficies que así se obtienen serían las superficies de cristalización y de ellas nuestro plano es la proyección.

Podemos hacer un cálculo cuantitativo para determinar el rendimiento de la conversión, si conocemos tanto la composición del punto «b» como la del punto «L» en moléculas gramos



Para obtener esta solución «b» de cantidades equivalentes de NaNO_3 y KCl habrá que disolver 208,5 Moléculas gramos de cada una de las sales en los 1000 Mol. gr. de agua, los que reaccionaron según la ecuación siguiente:

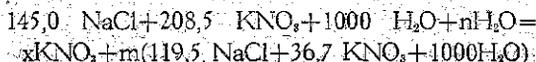
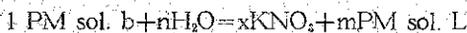


Se deduce del ión de sodio:

$$x = 208,5 - 145 = 63,5$$

Es decir al disolver 208,5 Mol. gr. de NaNO_3 y KCl a 100°C en 1000 Mol. gr. de H_2O cristalizan 63,5 Molgr. de NaCl.

La solución se enfría según



Se deduce del

$$\begin{array}{rcl} \text{ión de Na} & 145 = m & 119,5 & m = 1,213 \\ \text{ión de K} & 208,5 = x + 36,7 & m & x = 164,0 \\ \text{H}_2\text{O} & 1000 + n = 1000 & m & n = 213 \end{array}$$

Resulta pues que de 208,5 NaNO_3 se formaron 164 $\text{KNO}_3 = 78,7\%$ (Rendimiento del NO_3) y que de 208,5 KCl se formaron 164 $\text{KNO}_3 = 78,7\%$ (Rendimiento del K).

Los dos rendimientos, en este caso, resultan iguales.

La solución restante debe volver a usarse para disolver nuevas cantidades de NaNO_3 y KCl evaporando agua. Es claro que hay que evaporar los mismos 213 mol. gr. de H_2O que se ha tenido que agregar y que hay que agregar los mismos 164 mol. gr. de NaNO_3 y KCl cuyos equivalentes se han separado en forma de KNO_3 y NaCl respectivamente. Al hacer esto se va a precipitar de nuevo NaCl ahora en la cantidad de 164 Mol. gr.

La conversión puede hacerse también en forma más ventajosa. Si se observa el diagrama se ve inmediatamente que por evaporación de una solución de KCl y NaNO_3 (un punto de la línea BD) se puede obtener la mayor precipitación de NaCl , si en vez de empezar con la solución «a'» se empieza con la solución «a». Si esta solución se evapora llega al punto I_{100} , y enfriando esta solución a 5° , —con adición de agua,— se pasa a lo largo de la prolongación de la línea CI_{100} al punto d.

Las soluciones tienen las siguientes composiciones respectivas:

$$\text{sol. I}_{100} \quad 110,6 \text{ NaCl} \quad 342,8 \text{ KNO}_3 \quad 99,5 \text{ NaNO}_3 \quad 1000 \text{ H}_2\text{O}$$

$$\text{sol. d} \quad 92,2 \text{ NaCl} \quad 26,0 \text{ KNO}_3 \quad 82,2 \text{ NaNO}_3 \quad 1000 \text{ H}_2\text{O}$$

Calculamos primero las cantidades de KCl y NaNO_3 que hay que usar para obtener una parte mol. de la solución I_{100} y para precipitar NaCl .

$$x \text{ NaNO}_3 + y \text{ KCl} + 1000 \text{ H}_2\text{O} = z \text{ NaCl} + (110,6 \text{ NaCl} + 342,8 \text{ KNO}_3 + 99,5 \text{ NaNO}_3 + 1000 \text{ H}_2\text{O})$$

De esta ecuación se deduce por separación:

$$\text{Del Na} \quad x = z + 110,6 + 99,5$$

$$\text{Del NO}_3 \quad x = 342,8 + 99,5$$

$$\text{Del K} \quad y = 342,8$$

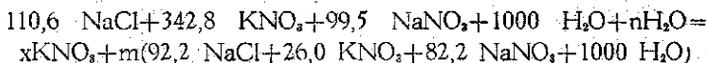
$$\text{Del Cl} \quad y = z + 110,6$$

$$\text{Del H}_2\text{O} \quad 1000 = 1000$$

Se obtiene así:

$$x = 442,3 \quad y = 342,8 \quad z = 232,2$$

Se separa mucho más NaCl que en el primer caso.
Para el enfriamiento tenemos la ecuación:



De esta ecuación se deduce por separación:

$$\begin{array}{l} \text{Del Na} \cdot \quad 110,6 + 99,5 = 92,2 \quad m + 82,2m \\ \text{Del Cl} \cdot \quad 110,6 = 92,2 \quad m \\ \text{Del K} \cdot \quad 342,8 = x + 26,0 \quad m \\ \text{Del NO}_3 \cdot \quad 342,6 + 99,5 = x + 26,0 \quad m + 82,2 \quad m \\ \text{Del H}_2\text{O} \quad 1000 + n = m \cdot 1000 \quad \text{y resultan:} \end{array}$$

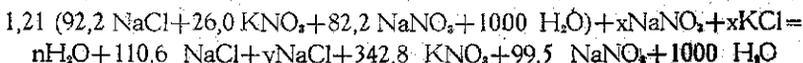
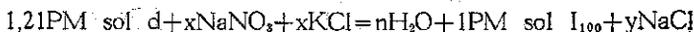
$$x = 311,3 \quad n = 210 \quad m = 1,210$$

Se han precipitado 311,3 KNO₃ en relación con los 442,3 NaNO₃ y los 342,8 KCl que se han usado.

$$\text{El rendimiento con relación al NO}_3 \text{ es pues } \frac{311,3}{442,3} = 70,4\%$$

$$\text{El rendimiento con relación al K} \cdot \text{ es pues } \frac{311,3}{342,8} = 90,8\%$$

Si ahora se agrega a la solución obtenida NaNO₃ y KCl y si se evapora agua a 100° se precipitará NaCl conforme a la ecuación que sigue. Se volverá a obtener una parte molecular de la solución I₁₀₀



De esta ecuación se deducen las siguientes:

$$\begin{array}{l} \text{Del Na} \cdot \quad 1,21 (92,2 + 82,2) + x = 110,6 + 99,5 + y \\ \text{Del NO}_3 \cdot \quad 1,21 (26,0 + 82,2) + x = 342,8 + 99,5 \\ \text{Del Cl} \cdot \quad 1,21 (92,2) + x = 110,6 + y \\ \text{Del K} \cdot \quad 1,21 \cdot 26,0 + x = 342,8 \\ \text{Del H}_2\text{O} \quad 1,21 \cdot 1000 = n + 1000 \end{array}$$

De lo cual se obtiene:

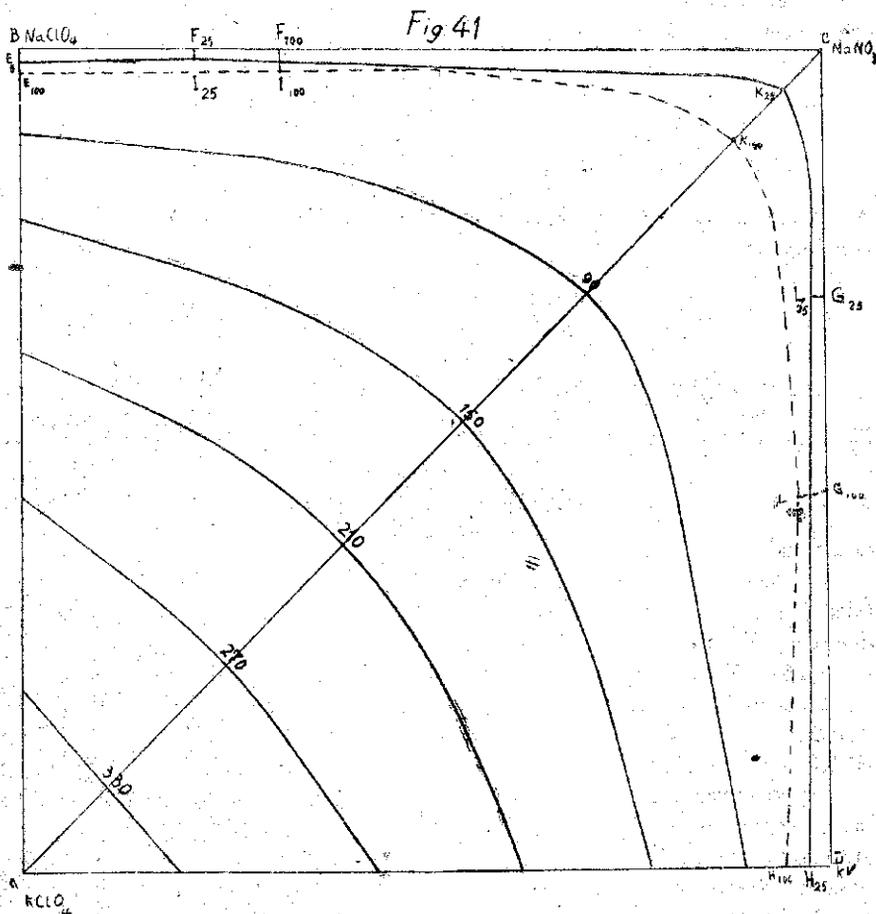
$$n = 210 \quad x = y = 311,3$$

Es decir, hay que agregar 311,3 molgramos de NaNO_3 y KCl y después de evaporar 210 Mol. gr. de agua se precipitarán 311,3 Mol. g. de cloruro de sodio.

13. SISTEMA $\text{KClO}_4 + \text{NaNO}_3 = \text{KNO}_3 + \text{NaClO}_4$

La representación en el triángulo o más bien dicho en un cuadrilátero irregular puede ser reemplazada por la representación en un cuadrado en la forma siguiente:

Si se considera una solución que contiene en total una molécula grano de sales, esta solución queda representada por un punto de un cuadrado cuyos vértices corresponden a 1 molécula de una de las cuatro sales, respectivamente. Los dos vértices en cada uno de los lados siempre tienen un ión común, mientras difieren en cuanto al otro. En la figura 41 el punto A por ejemplo representa al KClO_4 , el punto B al NaClO_4 . La



línea AB eje de las «y» representa mezclas de KClO_4 y NaClO_4 , y si la cantidad «y» representa la cantidad del ión Na, la del ión K queda igual a (1-y). En la misma forma x corresponde al ión NO_3 y (1-x) al ión ClO_4 . De esta manera queda definida la com-

posición de cualquier mezcla representada por uno de los puntos del cuadrado. En la figura 41 que se refiere a 25° y 100° se indican las composiciones de las soluciones constantes saturadas en 2 sales a saber: $\text{NaClO}_4 + \text{KClO}_4$ (punto E) en NaClO_4 y NaNO_3 (punto F) y $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ (punto G-). Además las soluciones constantes saturadas en tres sales a saber:

NaClO_4 ; KClO_4 y NaNO_3 punto I y

KNO_3 ; KClO_4 y NaNO_3 punto L.

Para poder estudiar mediante el diagrama la purificación del KClO_4 , se ha indicado el punto K_{100} que corresponde a una solución de $\text{KClO}_4 + \text{NaNO}_3$, y que se obtiene disolviendo sólo estas 2 sales en la cantidad suficiente de agua. La composición de esta solución es la siguiente:

H_2O	KClO_4	NaNO_3
100	38,6	186

A 25° (veáanse las curvas enteras de la figura 41) el punto K_{25} tiene la siguiente composición:

H_2O	KClO_4	NaNO_3
100	7,24	94,4

Si se enfría la solución K_{100} a 25° y se quiere mantener en disolución todo el NaNO_3 , hay que agregar agua. Los 186 g. NaNO_3 necesitan a 25° $\frac{186 \cdot 100}{94,4} = 197$ g. de H_2O , los que a su vez disuelven $\frac{197 \cdot 7,24}{100} = 14$ g de KClO_4 ; así se precipitan 24,6 g. de esta sal.

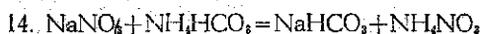
Por otra parte también se puede aprovechar la figura para determinar la posibilidad de separar clorato por medio de la adición de nitrato de potasio a una solución que corresponde a la del punto K, trabajando a 25°C.

La solución K_{25} tiene por 100 de agua 7,24 KClO_4 y 94,4 NaNO_3 .

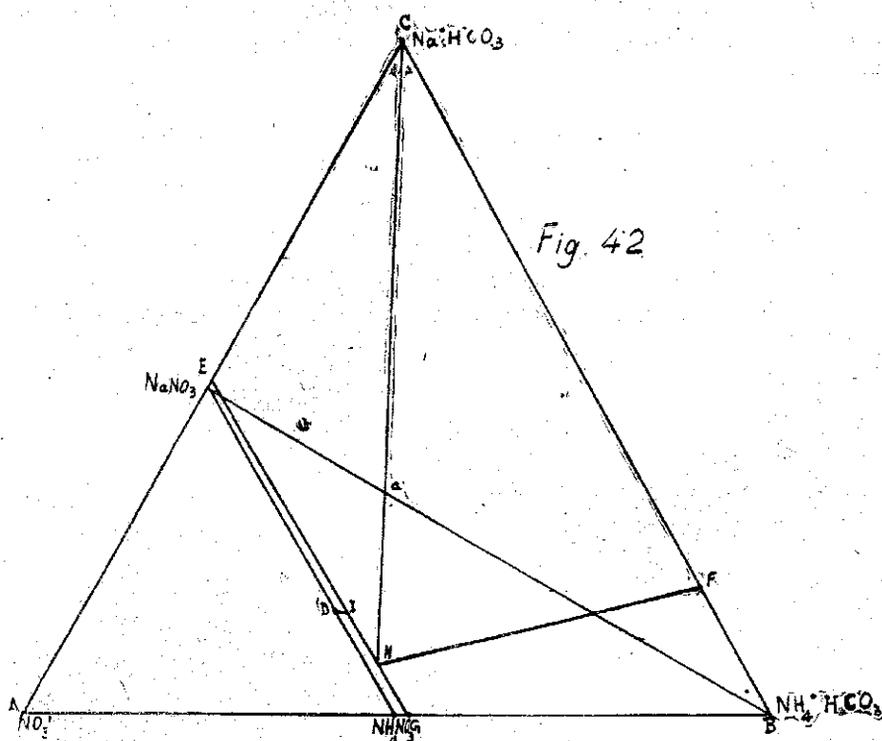
La solución L_{25} tiene por 100 de agua 1,92 KClO_4 y 97 NaNO_3 y 49,1 de KNO_3 . Agregando pues a la solución K. 3,3 NaNO_3 y 49,1 de KNO_3 se precipita 5,32 de KClO_4 .

Como ya hemos recordado varias veces las representaciones sólo quedan completas si se agrega a cada punto la cantidad de agua que se necesita para obtener la solución saturada, disolviendo un total de una molécula gramo de las sales en las proporciones que indican los puntos respectivos. Por otra parte se podrán trazar en la figura las líneas que unen las mezclas que necesitan la misma cantidad de agua, obteniéndose así las curvas isohídricas. En la figura 41 se han trazado algunas de estas curvas indicando las cantidades de Molgr. de agua a las cuales se refieren. La isoterma de 25° no difiere mucho de tal curva isohídrica, especialmente en la parte que se

refiere al perclorato de sodio y al nitrato de sodio. Así corresponde al punto E 3,23, a I 2,53, a K 4,78 y a L 3,37 moléculas gramos de agua por una mol gr. de la mezcla de sales respectivas. En el punto H sube el nivel de la curva mucho hasta 14,2.



El estudio de esta reacción puede ser útil por la posibilidad de aprovecharla para la fabricación de ceniza de soda que se puede obtener por calcinación del bicarbonato. Sería esto una variante del sistema Solvay para producir ceniza de soda con sal como materia prima, en la cual la sal se reemplazaría por salitre.



La isoterma a 15°C representada en la figura 42, se puede construir usando los datos siguientes referentes a la composición de las mezclas que forman soluciones constantes de 2 y de 3 sales respectivas

	Composición iónica			Sales sólidas presentes
D	15,6 Na	34,4 NH ₄	50 NO ₃	NaNO ₃ y NH ₄ NO ₃
E	50,6 Na	...	49,6 NO ₃	NaNO ₃ y NaHCO ₃
F	19,86 Na	80,15 NH ₄	...	NaHCO ₃ y NH ₄ HCO ₃
G	...	51,2 NH ₄	48,8 NO ₃	NH ₄ HCO ₃ y NH ₄ NO ₃
H	8,08 Na	43,12 NH ₄	48,8 NO ₃	NaHCO ₃ , NH ₄ HCO ₃ y NH ₄ NO ₃
J	15,8 Na	34,6 NH ₄	49,6 NO ₃	NaHCO ₃ , NH ₄ NO ₃ y NaNO ₃

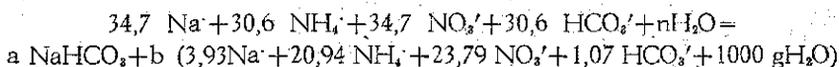
El par de sales recíprocas estables en este caso es el NaHCO_3 y NH_4NO_3 cuya solución saturada existe o bien con exceso de NH_4HCO_3 o exceso de NaNO_3 , mientras que el par NaNO_3 y NH_4HCO_3 no puede coexistir en presencia de solución.

Para efectuar la conversión de nitrato de sodio en bicarbonato en la mejor forma posible tendremos que buscar la mezcla de NaNO_3 y NH_4HCO_3 (preparado por medio de amoníaco y anhídrido carbónico), que al disolverla produce la mayor cantidad de NaHCO_3 precipitado. Para esto trazamos en la figura la línea CH, siendo que H representa la solución más pobre en NaHCO_3 que puede existir sin que se precipiten otras sales. El punto «a» donde la línea CH cruza la línea BE que une los puntos que representan el NH_4HCO_3 y el NaNO_3 representa la relación de estas dos sales que tenemos que emplear, disolviéndolas en una cantidad suficiente de agua para formar la solución H. Nos valdremos de los datos siguientes (iongramos por 1000 molgr. de H_2O):

Composición de la sol. a: Na: 34,7; NH_4 : 30,6; NO_3 : 34,7; HCO_3 : 30,6

Composición de la sol. H: Na: 3,93; NH_4 : 20,94; NO_3 : 23,79; HCO_3 : 1,07

De la ecuación:



Se deduce:

$$\begin{aligned} 34,7 &= a + 3,93 b \\ 30,6 &= 20,94 b & b &= 1,46 \\ 34,7 &= 23,79 b & a &= 28,97 \\ 30,6 &= a + 1,07 b \\ n &= 1000 b & n &= 1460 \end{aligned}$$

Es decir, disolviendo

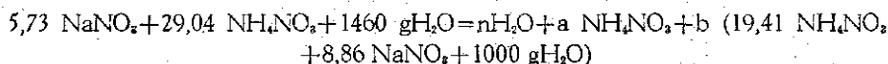
34,7 Mol. gr. de nitrato de sodio (2950 g) en 1460 g. de agua e introduciendo 30,6 mol. gr. de NH_3 (520 g.) y la cantidad equivalente de CO_2 (1836 g.) se precipitan 28,97 mol. gr. de bicarbonato de sodio (2433 g.) y queda una solución que contiene por 1460 g. de agua 1,56 Mol. gr. de NaHCO_3 (131 g.) 30,6 Mol. gr. de NH_4NO_3 (2448 g.) y 4,17 Mol. gr. de NaNO_3 (354 g.). El rendimiento de la precipitación es muy grande. En relación al sodio tenemos que se han precipitado 28,97 Mol. gr. de un total de 34,7 o bien el 83,3%. El rendimiento que se refiere al anhídrido carbónico es todavía mejor. De 30,6 mol. g. se han precipitado 28,97 o bien el 94,6%.

Si se quiere trabajar en este caso en forma continua hay que eliminar ahora el bicarbonato de amonio, lo que se consigue haciendo hervir la solución, la que pierde amoníaco y anhídrido carbónico en estas condiciones. Se eliminan 1,56 Mol. gr. de bicarbonato de amonio y se llega a una solución que contiene 5,73 Mol. gr. de NaNO_3 y 29,04 Mol. gr. de NH_4NO_3 en 1460 g. de agua. Esta solución podrá evaporarse hasta

que corresponda al punto D de nuestro diagrama, sin que en el enfriamiento hasta 15° se precipite otra sal que el nitrato de amonio. La solución D tiene la siguiente composición:

19,41 Mol. gr. (1553 g.) de NH_4NO_3 + 8,86 Mol. gr. (753,8 g.) de NaNO_3 en 1000g H_2O

Para la evaporación tenemos, por consiguiente, la ecuación siguiente:

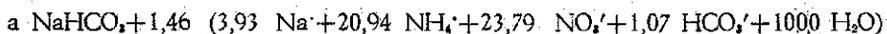
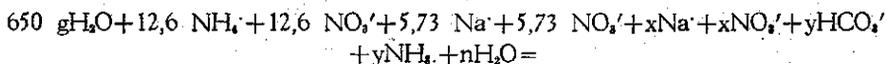


De ella se deduce:

$$\begin{aligned} 5,73 &= 8,86 b; & 29,04 &= a + 19,41 b; & 1460 &= 1000 b + n \\ b &= 0,65; & a &= 16,49 & n &= 810 \text{ gr.} \end{aligned}$$

Es decir, de los 1460 g. de agua hay que evaporar 810 g. y se precipitan entonces 16,49 mol. gr. (1319,2 g.) de NH_4NO_3 resultando una solución formada por 650 g. de agua con 12,6 mol. gr. (1008 g.) de NH_4NO_3 y 5,73 mol. gr. (487 g.) de NaNO_3 .

En esta solución habrá que disolver después de separar el nitrato de amonio precipitado nuevas cantidades de NaNO_3 , de NH_3 y CO_2 y habrá que agregarle el agua necesaria para volver a obtener una precipitación de NaHCO_3 y la misma cantidad de la solución H como anteriormente. La ecuación correspondiente es la siguiente:



De esta ecuación se deduce

$$\begin{aligned} 12,6 + y &= 30,6 \\ 12,6 + 5,73 + x &= 34,7 \\ 5,73 + x &= a + 5,73 \\ y &= a + 1,56 \\ 650 + n &= 1460 \end{aligned}$$

y resulta:

$$\begin{aligned} x &= (\text{NaNO}_3) = 16,37 \text{ Mol. gr. (1391,5 g.)} \\ y &= (\text{NH}_3) = 18 \text{ Mol. gr. (206 g.)} \\ y &= \text{CO}_2 = 18 \text{ Mol. gr. (1080 g.)} \\ a &= \text{NaHCO}_3 \text{ precipitado} = 16,37 \text{ Mol. gr. (1375 g.)} \\ n &= \text{Agua agregada} = 810 \text{ g.} \end{aligned}$$

En este segundo ciclo el rendimiento absoluto ha bajado mucho. Sólo se precipitan 1375 g. de NaHCO_3 por 1460 g. de agua contra 2433 g. que se precipitaron en la

primera operación. Pero el rendimiento relativo es ahora de 100% en lo que se refiere al ión de sodio. Se disuelven 16,37 Mol. gr. de nitrato y se precipitan 16,37 Mol. gr. de bicarbonato. En cuanto al rendimiento del CO_2 , éste es menor $\frac{16,37}{18,00} = 91\%$ lo que se comprende, porque se ha eliminado del ciclo una cierta cantidad de anhídrido carbónico al calentar la solución despues de precipitar el bicarbonato. El ciclo descrito ahora puede repetirse indefinidamente, siempre que el salitre usado no contenga impurezas que a la larga vayan a acumularse en las soluciones.