

Tesis de Posgrado

Cenizas de yerba mate : su composición química

Meoli, Gabriel

1912

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

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

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

Cita tipo APA:

Meoli, Gabriel. (1912). Cenizas de yerba mate : su composición química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0085_Meoli.pdf

Cita tipo Chicago:

Meoli, Gabriel. "Cenizas de yerba mate : su composición química". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1912.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0085_Meoli.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

Cenizas de Yerba Mate

SU COMPOSICIÓN QUÍMICA



TESIS

FRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN QUÍMICA

POR EL EX-ALUMNO

GABRIEL MEOLI



85

BUENOS AIRES
EST. GRÁFICO CAZES—CHACABUCO 657
1912

La Facultad no se hace responsable de las opiniones vertidas en esta Tesis.

A LA VENERADA MEMORIA
DE MIS PADRES

A MIS HERMANAS

A MIS HERMANOS

A MI TIA EMILIA

A MI NOVIA

AL SEÑOR PROFESOR
JUAN A. DOMÍNGUEZ

PADRINO DE TESIS

PROFESOR DR. ATANASIO QUIROGA

Señores Consejeros:

Señores Profesores:

Tengo el honor de presentar á vuestro ilustrado criterio la última prueba exigida para optar al título de Doctor en Química.

Confío en que juzgaréis este modesto trabajo con la misma benevolencia con que habéis juzgado siempre mis exámenes.

El fin que me ha guiado al elegir este tema ha sido el de contribuir, en el límite de mis fuerzas, al estudio de un producto que es una gran fuente de riqueza para nuestro país.

Al rendir la última prueba, debo cumplir con un deber: agradecer públicamente al que ha sido mi profesor de Química Analítica, desde la iniciación de mis estudios universitarios en la Escuela de Farmacia, el sabio doctor Atanasio Quiroga, quien ha querido honrarme acompañándome en este acto.

Mi agradecimiento al profesor Juan A. Dominguez, Director del Instituto de Farmacología, por haber puesto a mi disposición el laboratorio del Instituto y proporcionádome el material para este trabajo; a los amigos Valentini y Claudet por haberme facilitado datos de importancia.

INTRODUCCION

La yerba mate (*Ilex Paraguayensis*) ha sido objeto de numerosos estudios tanto en Europa como aquí, predominando los estudios botánicos, donde se establecen las diversas especies de *Ilex*.

Hay también varios trabajos de química y de fisiología. En la República Argentina se han ocupado de esta planta los doctores Kyle y Arata. La Farmacopea Argentina cita también la yerba mate, dando los caracteres de las hojas y un ligero estudio químico. Sin embargo, ninguno ha hecho un estudio completo de las cenizas, habiéndose limitado algunos a determinar uno que otro de sus elementos. Por esta razón he creído útil efectuar el análisis completo.

En la primera parte he descrito con detalles los métodos usados, pues algunos resultados por mí obtenidos no concuerdan con los de otros autores. Estas diferencias las atribuyo a errores de métodos.

En la segunda parte doy el resultado de los análisis por mí efectuados sobre seis muestras comerciales.

Tengo el ánimo de dar a este trabajo mayor extensión analizando las cenizas de la yerba después de haber sido usada, es decir después de ser sometida a una infusión. En esta forma se podrá establecer cuales son las sales que ingiere el organismo y en qué proporción.

I

DETERMINACION DE LA HUMEDAD

En una cápsula de platino tarada hemos colocado una cantidad cualquiera de substancia y hemos pesado. Sea A el peso de la cápsula, más la substancia. Colocado el todo en una estufa común de cobre, provista de un termo-regulador, hemos calentado durante una hora a una temperatura de 100° a 105°. Al cabo de este tiempo y después de haber hecho enfriar en un secador de ácido sulfúrico, se ha pesado. En seguida se ha vuelto a la estufa y calentado nuevamente durante media hora, enfriado y pesado. Esta operación se ha repetido varias veces, hasta que dos pesadas consecutivas fueran iguales. En general han bastado tres operaciones. Sea B el peso de la cápsula, más la substancia desecada. Por un cálculo sumamente sencillo determinaremos la humedad por ciento:

$$\begin{array}{rcl} \text{cápsula + substancia húmeda} & == & \text{A} \\ \text{tara de la cápsula} & \dots\dots\dots & == \text{---a} \\ & & \text{-----} \\ \text{substancia húmeda} & \dots\dots\dots & == \text{b} \end{array}$$

por otra parte tenemos:

$$\begin{array}{rcl} \text{cápsula + substancia húmeda} & = & A \\ \text{cápsula + substancia seca ...} & = & -B \\ \hline \text{pérdida que corresponde á agua} & = & C \end{array}$$

con estos datos se plantea una proporción:

$$b : c :: 100 : x$$

$$x = \frac{100 \ c}{b} = \text{humedad por ciento.}$$

II

DETERMINACION DE LAS CENIZAS

La cápsula con la substancia desecada se ha colocado en una mufla comenzando por calentar ligeramente. Una vez carbonizada completamente la substancia se ha elevado la temperatura hasta el rojo incipiente, manteniendo esta temperatura hasta incineración completa.

En la mufla se producía una pequeña corriente de aire, debido al cierre imperfecto de la puerta, lo suficiente para producir la combustión completa de la substancia.

Durante esta operación parte de las tierras alcalinas que se hallaban al estado de carbonatos pueden haberse transformado en óxidos, por cuya razón y con el objeto de regenerar los carbonatos, una vez terminada la incineración y después de enfriamiento, se han ligera-

mente humedecido las cenizas con una solución al 10 % de carbonato de amonio. Se ha secado y calentado por breve tiempo al rojo para eliminar el exceso de carbonato. Una vez frío se ha pesado.

$$\begin{array}{r} \text{substancia húmeda} \dots \quad b \\ \text{humedad} \dots \dots \quad = \quad c \\ \hline \text{substancia seca} \dots \quad = \quad b' \end{array}$$

Sea D el peso de la cápsula más las cenizas :

$$\begin{array}{r} \text{cápsula} - \text{cenizas} \dots \quad D \\ \text{tara de la cápsula} \dots \quad -a \\ \hline \end{array}$$

d cenizas correspondientes a una cantidad b de substancia húmeda y b' de substancia seca.

$$b : d :: 100 : x$$

$$x = \frac{d \cdot 100}{b} = \text{cenizas } \% \text{ de substancia húmeda}$$

$$b' : d :: 100 : x$$

$$x = \frac{d \cdot 100}{b'} = \text{cenizas } \% \text{ de substancia seca.}$$

III

SILICE Y CARBON

En una cápsula de porcelana de fondo plano se han colocado 4 gr. de las cenizas. Se ha tapado la cápsula con un embudo invertido cuyo diámetro era un centí-

metro menos que el diámetro de la cápsula. Después de haber humedecido las cenizas con poca agua se ha vertido por las paredes del embudo Cl H antes diluído, después concentrado. Al actuar el ácido sobre la sustancia se ha producido una efervescencia. El objeto del embudo es evitar pérdidas por proyección. Se calentó y una vez terminado el desprendimiento del $C O^2$ se lavó el embudo, recogiendo en la cápsula las aguas del lavaje. Calentando siempre a baño-maría y removiendo de cuando en cuando se evaporó completamente a sequedad. Humedecido con ácido clorhídrico se evaporó nuevamente a sequedad. Después de enfriamiento se trató con Cl H concentrado; se calentó a baño-maría diluyó con agua y filtró con filtro secado, de peso conocido y tarado en cenizas. Se lava varias veces con agua caliente uniendo las aguas de lavaje con el líquido filtrado y se completan 200 centímetros cúbicos. Al tratar las cenizas por el Cl H los silicatos se han descompuesto, pasando las bases al estado de cloruros, precipitando la sílice en forma gelatinosa y, por consiguiente, parcialmente soluble en agua. Para insolubilizar esta sílice se ha evaporado a completa sequedad, pues de otra manera se tendrían pérdidas en este dosaje, y la sílice pasada a través del filtro molestaría en los dosajes sucesivos. Lo que queda en el filtro es, pues, $Si O^2$ más una pequeña cantidad de carbón no quemado durante la incineración. Se seca el filtro y su contenido a 120° y se pesa. Restando de esta cantidad el peso del filtro, se tiene la cantidad de $Si O^2 + C$ contenida en 4 gr. de cenizas.

molibdato de amonio, pues es un método aplicable siempre, aun en presencia de cualquier metal, cuando el ácido fosfórico se halla al estado de ácido ortofosfórico.

50 centímetros cúbicos del líquido obtenido después de la separación de la sílice y que corresponden a 1 gr. de cenizas, son colocados en un vaso de precipitación y, a baño-maría evaporado a sequedad. El residuo se toma por NO^3H y se vuelve a evaporar a sequedad. Esta operación se repite varias veces con el objeto de eliminar el Cl II. Por último, se toma el residuo por agua nítrica, y con agua se lleva a un volumen de 50 centímetros cúbicos aproximadamente. En seguida se agregan 15 centímetros cúbicos de una solución de $\text{NO}^3(\text{NH}^4)$ al 34 % y 10 centímetros cúbicos de ácido nítrico al 25 % : se calienta a la ebullición. Cuando el líquido comienza a hervir se añaden 30 centímetros cúbicos de una solución hirviendo de molibdato de amonio al 3 %. Inmediatamente se forma un precipitado amarillo de fosfo-molibdato de amonio. $(\text{NH}^4)^3 \text{P O}^4.12 \text{ Mo}^3 \text{ O}$.

El fosfomolibdato así obtenido, puede no ser puro, pues al precipitar arrastra generalmente pequeñas porciones de los metales que se encuentran en la solución. Para purificarlo se deja reposar y se decanta el líquido a través de un filtro, se lava el precipitado con agua nítrica hirviendo y se disuelve en amoníaco líquido. A la solución se añade nitrato de amonio y molibdato de amonio, se calienta a la ebullición y se añade gota a gota NO^3H hirviendo. El fosfomolibdato de amonio precipita nuevamente al estado de pureza. Se deja depo-

sitar y se filtra sobre filtro tarado. Se lava repetidas veces con agua nítrica y se seca en la estufa a una temperatura de 140° hasta peso constante.

Multiplicando el peso del fosfomolibdato por 0.0375 se obtiene la cantidad de anhídrico fosfórico contenido en un grano de cenizas.

Teniendo en cuenta la gran diferencia que hay entre las cifras dadas por diversos autores que han dosado el ácido fosfórico en las cenizas de yerba mate he creído útil usar otro procedimiento, que me sirviera de contralor al anteriormente descrito. En la ceniza número 3, pues he usado también el método llamado al citrato de amonio perfeccionado por Glasse y Foulie. Los resultados obtenidos han sido sensiblemente iguales.

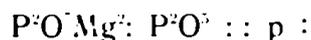
El principio sobre el que reposa este método es el siguiente: El ácido cítrico en presencia de sales de Ca, Fe, Al, etc., puede impedir completamente la precipitación de los hidratos de Fe, Al por el amoníaco, cuando ellos están solos o en presencia de ácido fosfórico en una solución. Se puede, pues, con el ácido cítrico, mantener en disolución el ácido fosfórico en presencia de $Fe^2 O^3$, $Al^2 O^3$, CaO en un licor amoniacal. Una sal de magnesia formará en este líquido un precipitado de fosfato triple, pudiendo así separarse todo el ácido fosfórico.

A 50 centímetros cúbicos del líquido, correspondiente a un gramo de cenizas, se agregó gota a gota NH^3 hasta obtener enturbiamiento persistente. El precipitado for-

mado se disolvió a favor de una solución de ácido cítrico al 50 %, que se fué agregando gota a gota. Al líquido ácido se agregó amoníaco, y habiéndose enturbado nuevamente se le volvió á añadir ácido cítrico y después amoníaco. Después de la segunda adición de NH^3 el líquido permaneció límpido. Entonces se agregó lentamente mixtura magnésiana, agitando continuamente, y por último amoníaco. El ácido fosfórico ha precipitado al estado de fosfato amónico magnésiano. Se ha dejado en reposo, filtrado, lavado con agua amoniacal, disuelto en CH diluido y precipitado nuevamente. Después de lavado y secado se ha calcinado en cápsula de platino tarada. Por la acción del calor el fosfato triple se ha transformado en pirofosfato de magnesio.



De la fórmula (2) se deduce que a cada molécula de pirofosfato de magnesio corresponde una molécula de anhídrido fosfórico; del peso de aquél, (p) se calcula el de éste mediante la siguiente ecuación:



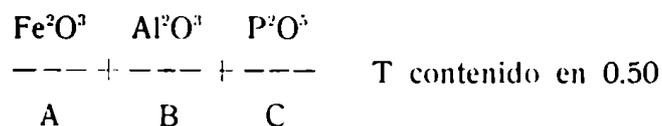
V

HIERRO Y ALUMINA

A 50 centímetros cúbicos de líquido, correspondientes a un grano de cenizas, se agrega gota a gota una so-

lución saturada de carbonato amónico, hasta que empiece a formarse un precipitado persistente. Se agrega ácido acético en pequeño exceso, acetato de amonio, se diluye con agua y se hierve. Se forma un precipitado. Se filtra en caliente y se lava repetidas veces con agua. Se disuelve el precipitado en ácido clorhídrico diluído y se vuelve a precipitar de la misma manera indicada. Se filtra y lava. El filtrado y los líquidos de lavaje se reúnen con el filtrado anterior y se conservan para dosajes posteriores.

El precipitado se vuelve a disolver en ácido clorhídrico diluído, llevando la solución a un volumen determinado. Se divide ésta en dos partes iguales; en una se dosa el ácido fosfórico por el método del molibdato de amonio ya indicado, en la otra mitad se vuelve a precipitar el todo con acetato de amonio. Se filtra, lava, seca, calcina y pesa. El peso total T representa la cantidad de



de cenizas. Si de este total se resta la cantidad de Pb^2O^5 hallada en la otra mitad del precipitado, se tiene el $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{Al}^2\text{O}^3$.

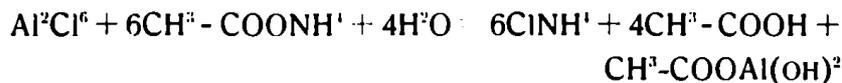
$$T - C = A + B = D$$

Consideremos que en la solución que tenemos al separar la sílice, el hierro y el aluminio se encuentran al estado de cloruros, y el ácido fosfórico al estado de fosfato disódico.



Una reacción igual se produce con la alúmina. Los fosfatos de hierro y alúmina son insolubles en ácido acético, pero son solubles en los ácidos minerales. Por esta razón se añade CO^2NH^4 hasta ligera reacción alcalina a los líquidos que contienen Cl^3 libre, y se acidula después con ácido acético.

Si el ácido fosfórico contenido en el líquido no fuera suficiente para precipitar al estado de fosfato todo el hierro y la alúmina nada importaría, pues con el exceso de acetato de amonio agregado precipitarían lo mismo totalmente estos dos cuerpos, parte al estado de fosfato y el resto al estado de acetato básico (por ebullición).



cuerpo que por calcinación se transforma en óxido.

El líquido primitivo contiene también manganeso. Si el ácido fosfórico se hallara en exceso, tampoco importa; el fosfato de manganeso no puede precipitar, pues es soluble en ácido acético.

El producto de la calcinación se coloca en un frasco de Erlenmeyer y se le añade la llamada mezcla de Mitscherlich, compuesta de tres partes de ácido sulfúrico y ocho de agua destilada. Se hierve hasta disolución completa, o por lo menos hasta que quede un ligero residuo perfectamente blanco y constituido por alúmina in-

soluble o que se conseguiría disolver solamente después de una larga digestión. En seguida se dosa el hierro volumétricamente. Sabiendo la cantidad de óxido férrico que se tiene, por diferencia se deduce la del $Al^2 O^3$.

D A B



La práctica de la operación es la siguiente: Después de haber disuelto la mezcla de los óxidos en ácido sulfúrico, y como el Fe se encuentra al estado de sal férrica, es necesario reducirla, es decir, transformarla en sal ferrosa. Para esto lo que más se usa es el Zn a condición de que sea puro y especialmente sin hierro. Para asegurarse de la pureza del Zn es conveniente hacer un ensayo en blanco o substituir el zinc por el magnesio, producto algo caro pero que permite obtener resultados más exactos.

La solución a reducir no debe contener más de 0.15 gramos de Fe por 250 cm.³. Para estas proporciones se agregan 25 cm.³ de ácido sulfúrico y 10 gramos de Zn. El hidrógeno que se desprende transforma la sal férrica en ferrosa. Para evitar la elevación de temperatura se coloca el frasco en un recipiente con agua fría o debajo un chorro de agua, y para evitar la acción del oxígeno atmosférico se une al dispositivo de Buusen. En estas condiciones la reacción se hace con lentitud, pero seguramente, y una vez disuelto el Zn la reducción es completa.

Para comprobar la desaparición total de la sal fé-

rrica, sobre una piedra se toca una gota de la solución con sulfocianuro potásico; una débil coloración rosada o nada indica el término de la reacción; en caso contrario es menester agregar más Zn hasta obtener la completa reducción.

Se calienta entonces el líquido para expulsar todo el hidrógeno y se agrega entonces un poco de bicarbonato sódico con el objeto de producir una atmósfera inerte de anhídrido carbónico. En seguida se añade poco a poco una solución $\frac{N}{10}$ de permanganato potásico hasta obtener la coloración de cáscara de cebolla establecida como final.

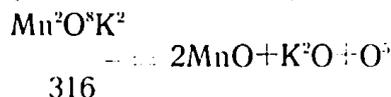
Principio del método. — Cuando en una solución incolora de una sal ferrosa acidulada por ácido sulfúrico, se vierte gota a gota una solución de permanganato de potasio, el permanganato es destruído con formación de sales manganosas incoloras o débilmente coloreadas, mientras la sal ferrosa es transformada progresivamente en sal férrica.

Cuando la transformación de la sal ferrosa en sal férrica es completa el permanganato de potasio deja de decolorarse, y una sola gota de la solución agregada en exceso comunica al líquido un tinte rosado característico. Se lee el número de centímetros cúbicos usados.

La solución de permanganato usada es la $\frac{N}{10}$ es decir, la que contiene gramos 3.162 por 1000 cm³. Una vez preparada la solución de permanganato se valora con una solución de hierro puro y de título conocido.

El número de centímetros cúbicos de permanganato usado, multiplicado por 0.008 indica la cantidad de Fe contenido en el líquido y considerada al estado de óxido férrico.

La descomposición del permanganato de potasio podemos explicarla por la ecuación siguiente:



es decir, que 316 gramos de permanganato dejan en libertad cinco átomos de oxígeno activo, luego para cada átomo de oxígeno corresponde la quinta parte de permanganato. Siendo el oxígeno bivalente es necesario reducirlo a la monovalencia y para esto es necesario volver a dividir el peso del permanganato por dos. 316 dividido antes por cinco y después por dos, es igual a dividirlo por diez. Luego la solución normal de permanganato es la que contiene 31.6 de substancia por 1000 cm³.

Ahora bien: un litro de dicha solución equivale a 56 de Fe; éstos, a su vez, equivalen a 80 de Fe² O³, por la siguiente razón:

$$\frac{\text{Fe}^2\text{O}^3}{2} = \frac{160}{2} = 80$$

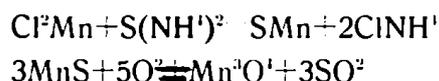
1000 centímetros cúbicos de permanganato $\frac{N}{10}$ equivalen a 8 de Fe² O³; 1 cm³. equivale a 0.008.

VI

MANGANESO

El líquido reservado de la operación anterior se

neutralizó lo más exactamente posible calentado a la ebullición y alcalinizando ligeramente con amoníaco. Se agrega un pequeño exceso de sulfuro de amonio recientemente preparado y dejado hervir algunos minutos. Se deja depositar el precipitado, se filtra y lava con agua caliente que contiene un poco de sulfuro de amonio. El líquido filtrado y las aguas de lavaje se colocan aparte. Se seca el precipitado, se saca la mayor cantidad posible del filtro, se quema éste en la espiral de platino, se reúnen las cenizas en un crisol con el precipitado y se calienta suavemente hasta que todo el azufre se haya quemado. En seguida se aumenta la temperatura calentando fuertemente en un teclu hasta peso constante.



Lo que queda en el crisol es, pues Mn^3O^4 , que una vez enfriado en secador se pesa, y se tiene la cantidad de óxido salino que contiene un gramo de cenizas.

En el caso de querer el dato en Mn se hace una simple proporción. Sea Z la cantidad de Mn^3O^4 hallada:

$$\begin{aligned} & \text{Mn}^3\text{O}^4 \quad \text{Mn} \\ & \quad \quad \quad \therefore \frac{\quad}{229} \quad \therefore Z : X \\ & \quad \quad \quad \times \frac{165.Z}{229} \end{aligned}$$

Es de observar que en este caso, lo mismo que sucede con todos los demás sulfuros metálicos usados para el dosaje, al calcinar siempre queda un poco de Mn bajo la forma de sulfuro, y lo que es peor aún, es que

puede formarse un poco de sulfato, lo que produciría un error en más. Cuando el precipitado es poco el error que se comete es despreciable; con cantidades superiores a 0.20 gramos el error es muy grande. Para evitar estos errores se pueden usar dos procedimientos:

1) Diluir la solución a un volumen determinado y tomar una parte de ella para precipitar el Mn al estado de sulfuro.

2) En lugar de pesar directamente el óxido, una vez calcinado el precipitado de sulfuro se trata por ácido sulfúrico, es decir, que se transforma el óxido en sulfato se evapora el exceso de ácido, se calienta al rojo, se enfría y pesa.

Por un simple cálculo se determina la cantidad de Mn metálico que contiene el sulfato.

Este método da resultados mucho más exactos que los anteriores.

Ahora haré algunas consideraciones sobre otros métodos de dosaje del manganeso.

Precipitación del Mn por los oxidantes. — Este método, es decir, precipitar el manganeso al estado de manganito manganeso por medio de oxidantes, debe emplearse únicamente en ausencia de tierras alcalinas, en cuyo caso da muy buenos resultados. Los oxidantes que pueden emplearse son varios: H^2O^2 - Cl - Br - I - ClOK - BrOK, etc. Pero ninguno es tan ventajoso como el bromo en presencia de amoníaco .

Para hacer esta precipitación se trata la solución

que contiene manganeso, neutra o débilmente ácida, con agua de bromo hasta coloración bruna, añadiéndole luego amoníaco hasta reacción alcalina y se calienta a la ebullición. Cuando el líquido se ha concentrado, se saca del fuego el recipiente donde se ha efectuado la precipitación, se deja depositar y se filtra. El precipitado recogido en el filtro se lava, seca, calcina y pesa.

En el caso presente no se ha podido usar este procedimiento, pues el manganeso se hallaba en presencia de calcio y magnesio: luego al precipitar por oxidantes se hubiera obtenido un manganito manganeso muy impuro por la presencia de manganito de calcio y de magnesio que también hubieran precipitado.

Algunos autores aconsejan, en caso de presencia de tierras alcalinas, agregar $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4$ para impedir la precipitación de manganitos alcalinos térreos. No es de aconsejar este procedimiento, pues la acción de la sal amoniacal no es segura, y un exceso de ella podría hasta impedir la precipitación del manganeso.

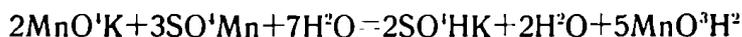
Dosaje volumétrico. — Con este procedimiento se han obtenido datos sensiblemente iguales a los obtenidos por precipitación, aunque un poco inferiores.

El método se funda en lo siguiente: Tratando una solución ligeramente ácida de sulfato manganeso, a una temperatura cerca de la ebullición, por una solución de permanganato potásico, precipita ácido manganeso, de acuerdo con el siguiente esquema:



Dos moléculas de permanganato, pues, corresponden a tres de manganeso y como 1000 cm³. de permanganato normal contienen 1/5 de su gramo molécula, un litro de dicha solución corresponde a $\frac{3\text{Mn}}{20}$ 16.5 de Mn.

Este procedimiento ha sufrido muchas modificaciones. En un principio la reacción se efectuaba en medio neutro o ligeramente acidulado por ácido acético, admitiendo Guyard la formación de ácido manganeso puro, explicando la reacción de la manera siguiente:



Más tarde se comprobó que la composición del precipitado dista mucho de ser constante como indica la ecuación anterior; precipitan una variedad de manganitos, según las condiciones en que se efectúa la reacción: temperatura, concentración, acidez, etc.

Wolhard ha demostrado que en presencia de sales de calcio, bario o mejor aun de cinc, todo el manganeso precipita al estado de manganita de estos metales. El precipitado, aunque de composición variable contiene todo el manganeso al estado tetravalente.

Mucho se ha discutido la temperatura a la cual debe efectuarse la valoración, variando las opiniones, desde la temperatura ordinaria hasta la de ebullición.

La acción del permanganato de potasio sobre la sal manganesa es muy lenta en frío, luego conviene acelerarla por calefacción; ahora bien: si se opera a 80° o a 100° se obtienen dos resultados distintos, resultados que varían según el operador.

La diferencia entre la cantidad teórica de perman-

ganato, y la prácticamente usada, es mayor cuanto más baja es la temperatura en que se ha operado. El límite más cercano a la cantidad teórica (97.12 %) se obtiene operando a la ebullición, y haciendo durar ésta uno o dos minutos entre cada adición de reactivo.

Es, pues, imposible llegar al límite teórico; para evitar estos errores cada operador debe valorar la solución de permanganato potásico con respecto a otra de sulfato de manganeso perfectamente valorado y colocándose luego, para el dosaje, en las mismas condiciones anteriores.

Para efectuar este dosaje son necesarios:

- 1) Una solución 1/10 normal de permanganato potásico.
- 2) Una solución 1/10 normal de $\text{SO}^4 \text{Mn}$, que se obtiene disolviendo gramos 4.5318 de sulfato de manganeso anhidro en un litro de agua destilada.
- 3) Una solución al 20 % de $\text{SO}^4 \text{Zn}$.
- 4) Óxido de cinc puro suspendido en agua.

Muchos autores al hablar de este método dicen que el óxido de cinc se agrega para neutralizar el ácido que se pone en libertad durante la reacción, y no mencionan absolutamente el papel que desempeña en la reacción fundamental.

La ecuación que indica la reacción es la siguiente:
$$4\text{MnO}^4\text{K} + 5\text{SO}^4\text{Zn} + 6\text{SO}^4\text{Mn} + 14\text{H}^2\text{O} = 4\text{SO}^4\text{HK} + 7\text{SO}^4\text{H}^2 + 5(\text{Mn}^2\text{O}^6)\text{ZnH}^2$$

Aunque en esta ecuación el ZnO no interviene, al neutralizar el ácido sulfúrico quedado libre, se trans-

forma en sulfato de cinc, cuerpo que, como se ve, es indispensable en la reacción.

Mecánicamente también el óxido de zinc tiene su importancia, al depositarse, por su peso, con cierta rapidez, arrastra al manganito formado, dejando el líquido superior límpido, facilitando observar el final de la operación. Por esta razón debe agregarse un exceso de lechada de ZnO.

En el caso presente se ha operado de la siguiente manera: a 50 cm.³ del líquido primitivo correspondiente a un gramo de cenizas se le ha agregado ácido sulfúrico y evaporado a sequedad. El residuo tratado con unas gotas de ácido nítrico, añadido agua y calentado hasta completa solución. Neutralizado el líquido con K(OH) se ha vertido en un matraz de 200 cm.³, añadido óxido de Zn suspendido en agua, agitado, completado con agua hasta el enrase, y filtrado por filtro seco 100 cm.³ sobre los cuales se ha efectuado el ensayo.

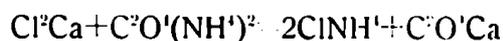
Ha sido necesario efectuar estas operaciones, primero para transformar el manganeso, que estaba al estado de cloruro, en sulfato, y luego precipitar todo el Fe que se encontraba en solución.

VII

CALCIO

Los líquidos reservados, después de la separación

del manganeso, han sido hervidos hasta desaparición del olor a sulfuro de amonio y filtrados. En seguida se agrega un exceso de cloruro de amonio y amoníaco, se calienta a la ebullición y se añade poco a poco y en exceso una solución hirviendo y saturada de oxalato de amonio. Dejando enfriar y por reposo, se depositan cristales de oxalato de calcio.



El oxalato de calcio cristaliza con dos moléculas de agua. Se filtra a través de un filtro tarado en cenizas, y se lava con agua hirviendo, que contenga un poco de oxalato de amonio hasta desaparición de la reacción del cloro: se disuelve en ClH y se vuelve a precipitar. Se seca en la estufa, se coloca filtro y precipitado en una cápsula de platino y se calienta al rojo.

Una vez blancas las cenizas, se humedecen con una solución de carbonato de amonio, se calienta hasta evaporar el exceso de carbonato amónico, se hace enfriar en secador y se pesa el calcio al estado de carbonato.



Prefiero pesar la cal al estado de carbonato por ser, a mi juicio, más fácil. Algunos autores prefieren pesarla al estado de óxido; en este caso es necesario calentar el oxalato a mayor temperatura debiendo usar un soplete; además el óxido de calcio puede absorber la humedad con cierta facilidad, combinándose también con el anhídrido carbónico del aire, transformándose en carbonato. Tendríamos, pues, un dato superior al real. En la otra forma estos peligros no existen, y si al calen-

tar alguna pequeña porción se transformara en óxido, por la adición del carbonato de amonio, regeneraríamos nuevamente el carbonato de calcio.

Deseando el dato en óxido, se deduce por una simple proporción.

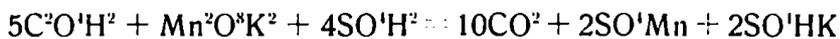
Sea Y la cantidad hallada de $\text{CO}^2 \text{Ca}$.

$$\begin{array}{r} \text{CO}^2\text{Ca} \quad \text{CaO} \\ \hline 100 \quad 56 \\ Y \quad 56 \\ X \quad \hline 100 \end{array} :: Y : X$$

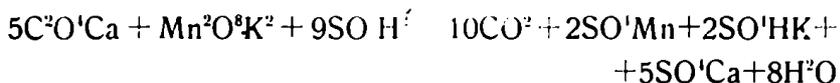
Volumétricamente también puede hacerse esta determinación, es decir, que se dosa la cantidad de ácido oxálico que ha sido necesaria para precipitar todo el calcio, por medio de una solución N/10 de permanganato de potasio.

El método reposa sobre los hechos siguientes:

Cuando en un líquido incoloro que contiene ácido oxálico y fuertemente acidulado por ácido sulfúrico, se vierte gota a gota una solución de permanganato de potasio, el permanganato es destruído con formación de una sal incolora, mientras que el ácido oxálico es transformado en anhídrido carbónico.



En el caso presente tenemos oxalato de calcio:

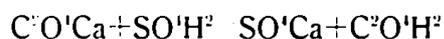


Cuando todo el ácido oxálico ha sido transformado, el permanganato deja de ser decolorado y una sola gota de su solución agregada en exceso comunica al líqui-

do un tinte rosado débil persistente.

El procedimiento es el siguiente:

Después de haber filtrado el oxalato de calcio y lavado lo suficiente como para que no quede un exceso de oxalato de amonio, lo que nos daría datos erróneos, se agujerea el filtro y por medio de un chorro de agua caliente se hace caer el precipitado en un vaso de precipitación suficientemente grande. Se agita con una varilla de vidrio para diluir el precipitado en el líquido. Se lava el filtro tres o cuatro veces con ácido sulfúrico al décimo y caliente, recibiendo los líquidos de lavaje en el mismo recipiente que contiene el precipitado, donde se agrega también gota a gota y agitando continuamente 10 cm.³ de ácido sulfúrico puro y concentrado. Todo el oxalato de calcio se descompone con formación de sulfato de calcio, que permanece disuelto a favor del exceso de ácido, quedando ácido oxálico en libertad.



Si todo el precipitado no se ha disuelto se agregan algunos cm.³ más de ácido sulfúrico y un poco de agua hirviendo. Sin dejar enfriar el líquido se agregan tres o cuatro cm.³ de una solución concentrada de sulfato manganoso y a favor de una bureta graduada se agrega gota a gota la solución de permanganato hasta obtener un tinte rosado débil, persistente.

Si al líquido no se le agrega sulfato manganoso, y sobre todo si se opera en frío, la reacción entre el per-

manganato de potasio y el ácido oxálico es muy lenta al principio de la operación y rápida al fin, hecho que se nota por la marcha de la decoloración.

El sulfato manganoso favorece la reacción sin modificar los resultados; parece que se oxida a expensas del permanganato, descomponiéndose en seguida y cediendo el oxígeno al ácido oxálico; es decir, que obra como intermediario.

Como en la reacción se forma sulfato manganoso, se explica por qué en un principio, en el que éste falta la reacción es más lenta, acelerándose después.

Cálculo: Por la fórmula de la reacción vemos que 200 de calcio necesitan 317.2 de permanganato de potasio; es decir:

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ cm.}^3 \text{ de una solución normal} = 20 \text{ Ca.} \\ 1000 \text{ „ „ „ } 1, 10 \text{ N} = 2 \text{ „} \\ 1 \text{ „ „ „ „ } = 0.002 \text{ Ca.} \end{array}$$

Multiplicando el número de centímetros cúbicos usados en el dosaje por 0.002, tendremos la cantidad de Ca contenido en la porción de líquido analizado.

Por una simple proporción se reduce el Ca a óxido o carbonato.

VIII

MAGNESIO

Los líquidos reunidos después de la separación del calcio se acidulan con ácido clorhídrico, se añade clo-

ruro de amonio y un exceso de fosfato sódico o mejor, fosfato sódico amónico en exceso. Se calienta, no debiendo formarse precipitado; si éste se formara se agrega ácido clorhídrico hasta disolverlo. Se continúa calentando hasta la ebullición y se agrega amoníaco al 10 % igual a 1/3 de su volumen, se agita y deja en reposo. El magnesio precipita al estado de fosfato amónico-magnesiano. Se filtra a través de un papel tarado en cenizas, se lava con amoníaco al 2 % y se seca. Se coloca el precipitado en un crisol de platino, tarado, se incinera el filtro, se colocan las cenizas con el precipitado y se calienta sobre pequeña llama hasta que no se desprenda más amoníaco; en seguida se aumenta la temperatura terminando por calentar el crisol con soplete hasta obtener un producto completamente blanco.



Se hace enfriar en un secador de ácido sulfúrico y se pesa. Por una simple proporción se determina la cantidad de óxido de magnesio o de magnesio correspondiente al pirofosfato. Siendo p el peso del pirofosfato y m el peso del magnesio, tendremos:

$$\text{Ph}^2\text{O}^-\text{Mg}^2 : 2\text{MgO} :: p : m$$

$$m = \frac{2\text{MgO } p}{\text{Ph}^2\text{O}^-\text{Mg}^2}$$

IX

ACIDO SULFURICO

En un vaso de precipitación se colocan 50 cm.³ del

ción anterior; se calienta a baño maría hasta eliminación del ácido libre y se agrega un pequeño exceso de una lechada de cal pura. Se continúa calentando durante una hora, se filtra y lava hasta que el agua de lavado no se enturbie con nitrato de plata. En esta forma se eliminan los ácidos sulfúrico y fosfórico, el hierro, el manganeso y la magnesia.

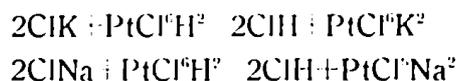
Los líquidos filtrados reunidos son tratados por amoníaco y carbonato de amonio para precipitar el exceso de cal; se deja depositar, filtra y lava. Los líquidos filtrados son recogidos en una cápsula de platino, se evapora a sequedad y calienta al rojo. Una vez frío se toma el residuo por pequeña cantidad de agua y se vuelve a tratar por carbonato de amonio y amoníaco. Esta operación se repite hasta que el residuo de la calcinación no se enturbie más con estos reactivos. Por último se calienta ligeramente al rojo, deja enfriar y pesa. Deduciendo el peso de la cápsula tendremos el de los cloruros de sodio y potasio.

Para la separación del sodio y del potasio se ha usado el método llamado del cloroplatinato y el del perclorato.

Método del cloroplatinato: Después de haber pesado la mezcla de los dos cloruros, de sodio y de potasio, se disuelven en la menor cantidad posible de agua, se coloca la solución en una cápsula de porcelana y se agrega un exceso de una solución concentrada de ácido cloroplatínico. Se evapora a baño maría casi hasta se-

quedad, cuidando que el agua del baño no hierva, para evitar que el cloroplatinato de sodio no pierda su agua de cristalización.

Los cloruros de sodio y de potasio se han transformado en cloroplatinatos.



Una vez frío se trata el residuo por el alcohol a 80°, se tapa la cápsula y se abandona durante varias horas, removiendo de cuando en cuando con una varilla de vidrio. En seguida se decanta el líquido alcohólico sobre un filtro mojado con alcohol. Se agrega una nueva cantidad de alcohol, se rompen los cristales con la varilla y se vuelve a decantar. Se repite esta operación varias veces. Se vierte todo el precipitado sobre el filtro y se lava con alcohol. Se disuelve el precipitado en la menor cantidad posible de agua, lavando bien el filtro, se recoge la solución en una cápsula de porcelana, se evapora completamente a baja temperatura, se seca a 160°, se deja enfriar en un secador de ácido sulfúrico y se pesa.

El objeto del tratamiento por el alcohol es la separación de los dos cloroplatinatos, pues mientras el de sodio es soluble, el de potasio no lo es. Lo que se pesa pues es el cloroplatinato de potasio.

Multiplicando el peso del cloroplatinato obtenido por el factor 0.3056 se obtendrá el peso del cloruro de potasio. Por diferencia del peso total de los cloruros se tendrá el peso del cloruro de sodio.

El factor 0.3056 se obtiene de la siguiente manera:

$$\begin{array}{r}
 \text{Cl}^{\text{I}}\text{PtK}^{\text{I}} \quad \quad 2\text{ClK} \quad \quad + \quad \text{Cl}^{\text{I}}\text{Pt} \\
 \hline
 488.20 \quad \quad 194.20 \\
 488.20 : 194.20 : : 1 : X \\
 \quad \quad 194.20 \\
 X = \quad \quad 0.3056 \\
 \quad \quad 488.20
 \end{array}$$

Método del perclorato: La mezcla de los cloruros de sodio y de potasio se disuelven en una pequeña porción de agua destilada y se agrega un exceso de ácido perclórico. Para saber la cantidad de ácido perclórico que debe agregarse se titula el reactivo y se diluye con agua hasta tener 1.65 de $\text{ClO}^{\text{I}}\text{H}$ en 5 cm.³ de líquido, es decir, la cantidad suficiente para transformar en perclorato un gramo de cloruro de sodio. En esta forma se tiene la seguridad de tener un exceso de reactivo empleando 5 cm.³ de líquido por cada gramo de la mezcla de los cloruros de sodio y de potasio. Una vez agregado el ácido perclórico, se calienta a sequedad, se desprenden vapores blancos de ácido perclórico. Terminado el desprendimiento de vapores se deja enfriar, se toma el residuo por 10 cm.³ de alcohol a 92° que tenga en disolución ácido perclórico. Con una varilla de vidrio se mezclan y rompen los cristales con el fin de facilitar la purificación. Se decanta el líquido sobre un pequeño filtro; se repite la operación tres o cuatro veces usando siempre 10 cm.³ de alcohol. Las partículas sólidas que quedan en el filtro se disuelven en unas gotas de agua hirviendo, recogiendo el filtrado en la cápsula donde está el precipitado. Se disuelve todo en algunos cm.³ de

agua, se evapora a sequedad. Se toma por última vez con alcohol a 95° y se decanta sobre el mismo filtro.

El perclorato de sodio se encuentra disuelto en el alcohol, mientras que el de potasio está sobre el filtro y en la cápsula. El perclorato que ha quedado en el filtro se disuelve en poca agua hirviendo recibiendo el líquido filtrado en la cápsula, se evapora a sequedad, se calienta algunos minutos a 150° y se pesa el $\text{ClO}^1 \text{K}$.

Para expresar la cantidad de potasio en óxido se establece una simple proporción, sabiendo que a cada dos moléculas de perclorato corresponde una de óxido.

Sea X la cantidad de perclorato hallada :

$$\frac{2\text{ClO}^1\text{K}}{276.6} : \frac{\text{K}^2\text{O}}{94} :: \text{N} : \text{X}$$

$$\text{X} = \frac{94 \text{ N}}{276.6}$$

XI

ANHIDRIDO CARBONICO

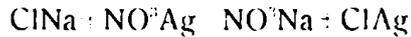
Para el dosaje del anhídrido carbónico he usado un calcímetro común. Creo inútil dar detalles del manual operatorio, por ser muy sencillo su manejo.

XII

CLORO

0.50 gramos de cenizas son tratados por ácido nítrico diluído hasta que no haya efervescencia, se calien-

ta a baño maría para desalojar completamente el anhídrido carbónico, se filtra, lava y en el líquido filtrado reunido a las aguas de lavaje, se agregan unas gotas de ácido nítrico y una solución de nitrato de plata hasta que deje de formarse precipitado. El cloro precipita al estado de nitrato de plata.



Se deja depositar en la obscuridad, se decanta sobre filtro tarado en cenizas, se lava el precipitado hasta que el líquido que filtra no dé más enturbiamiento con ácido clorhídrico. Se seca, se coloca la mayor cantidad posible de precipitado en un crisol de porcelana de peso conocido, se incinera el filtro sobre espiral de platino, se reúnen las cenizas al precipitado, se calienta el todo al rojo, se agregan unas gotas de NO^3H , se evapora a sequedad; se añaden unas gotas de ClH , se calienta al rojo incipiente, se deja enfriar y se pesa.

De la cantidad y de cloruro de plata se deduce la del cloro.

$$\begin{array}{rcl} \text{ClAg} & \text{Cl} & \\ : & : & \\ 143.50 & 35.5 & : : y : X \\ & 35.5 y & \\ X & 143.50 & \end{array}$$

XIII

SOLUBILIDAD EN AGUA

Un gramo de cenizas se coloca en un mortero y se

trata con agua hirviendo. Se decanta sobre un filtro tarado. Se repite varias veces la operación hasta que el agua no disuelva más substancia. Se vierte todo el residuo insoluble sobre el filtro, se lava el mortero y el filtro, éste se seca y calcina en cápsula de platino tarada. En seguida se pesa. Deduciendo el peso de la cápsula se tiene el peso de la parte insoluble. Por diferencia se tiene el de las cenizas solubles.

•

ANALISIS

MUESTRA N.º 1

Humedad .	17.3338 %
Cenizas.	4.7976 %

	Cenizas solubles	33.40 %
	„ insolubles.	66.60 %
	Sílice (SiO_2).	16.3794 %
	Carbón	0.2105 %
C E N I Z A S	Acido sulfúrico (SO_3).	5.0844 %
	Acido carbónico (CO_2).	16.7675 %
	Acido clorhídrico (Cl)	3.7625 %
	Acido fosfórico (P_2O_5)	5.3720 %
	Magnesia (MgO)	12.6352 %
	Hierro (Fe_2O_3).	2.5514 %
	Alúmina (Al_2O_3) .	1.9863 %
	Manganeso (Mn_2O_4)	4.8530 %
	Calcio (CaO)	13.3452 %
	Potasio (K_2O) .	13.2220 %
Sodio (Na_2O)	3.2976 %	

MUESTRA N.º 2

Humedad .	9.9259 %
Cenizas.	5.5884 %

	Cenizas solubles	34.59 %
	„ insolubles.	65.41 %
	Sílice (SiO_2).	17.9198 %
	Carbón . . .	0.3240 %
C E N I Z A S	Acido sulfúrico (SO_3).	4.9756 %
	Acido carbónico (CO_2).	15.7300 %
	Acido clorhídrico (Cl)	5.2319 %
	Acido fosfórico (P_2O_5)	4.5523 %
	Magnesia (MgO)	13.3361 %
	Hierro (Fe_2O_3).	2.4725 %
	Alúmina (Al_2O_3) .	2.0536 %
	Manganeso (Mn_2O_3)	4.7488 %
	Calcio (CaO)	14.2357 %
	Potasio (K_2O) .	9.6900 %
Sodio (Na_2O)	4.5963 %	

MUESTRA N.º 3

Humedad .	9.8237 %
Cenizas.	5.8280 %

	Cenizas solubles	38.74 %
	„ insolubles.	61.26 %
	Sílice (SiO_2).	17.2354 %
	Carbón	0.30 %
S A N I Z A D O	Acido sulfúrico (SO_3).	5.0141 %
	Acido carbónico (CO_2).	16.1954 %
	Acido clorhídrico (Cl)	3.2895 %
	Acido fosfórico (P_2O_5)	4.9376 %
	Magnesia (MgO)	12.9772 %
	Hierro (Fe_2O_3).	2.4238 %
	Alúmina (Al_2O_3) .	2.0124 %
	Manganeso (Mn_2O_3)	4.7764 %
	Calcio (CaO)	13.9563 %
	Potasio (K_2O) .	12.4236 %
Sodio (Na_2O)	2.8770 %	

MUESTRA N.º 4

Humedad .	9.6864 %
Cenizas.	5.7146 %

	Cenizas solubles	39.10 %
	„ insolubles.	60.90 %
	Sílice (SiO^2).	16.8325 %
	Carbón	0.41 %
S A N I Z A D O	Acido sulfúrico (SO^3).	5.2432 %
	Acido carbónico (CO^2).	15.9410 %
	Acido clorhídrico (Cl) .	4.2310 %
	Acido fosfórico (P^2O^5) . . .	5.0712 %
	Magnesia (MgO)	12.7758 %
	Hierro (Fe^2O^3).	2.2534 %
	Alúmina (Al^2O^3) .	2.1347 %
	Manganeso (Mn^2O^4)	4.9790 %
	Calcio (CaO)	13.5960 %
	Potasio (K^2O) .	11.2354 %
Sodio (Na^2O)	3.6961 %	

MUESTRA N° 5

Humedad .	9.7346 %
Cenizas.	5.6784 %

	Cenizas solubles	37.89 %
	„ insolubles.	62.11 %
	Sílice (SiO_2).	17.4893 %
	Carbón	0.27 %
C E N I Z A S	Acido sulfúrico (SO_3).	5.096 %
	Acido carbónico (CO_2).	16.1020 %
	Acido clorhídrico (Cl)	4.005 %
	Acido fosfórico (P_2O_5)	4.9372 %
	Magnesia (MgO)	13.0939 %
	Hierro (Fe_2O_3).	2.1215 %
	Alúmina (Al_2O_3) .	2.2548 %
	Manganeso (Mn_2O_4)	4.863 %
	Calcio (CaO)	13.8576 %
	Potasio (K_2O) .	11.045 %
Sodio (Na_2O)	3.5052 %	

MUESTRA N.º 6

Humedad .	13.3842
Cenizas.	5.323 %

	Cenizas solubles .	37.31 %
	„ insolubles.	63.69 %
	Sílice (SiO_2) .	16.9577 %
	Carbón	0.38 %
CENIZAS	Acido sulfúrico (SO_3) .	4.628 %
	Acido carbónico (CO_2) . .	17.2231 %
	Acido clorhídrico (Cl)	3.186 %
	Acido fosfórico (P^{20}_5)	5.1035 %
	Magnesia (MgO)	12.8019 %
	Hierro (Fe^{20}_3) .	2.054 %
	Alúmina (Al^{20}_3) .	2.4356 %
	Manganeso (Mn^{30}_1)	4.406 %
	Calcio (CaO)	15.080 %
	Potasio (K^{20}) .	11.4513 %
Sodio (Na^{20})	2.7844 %	

COMPOSICIÓN DE LAS CENIZAS DE LA YERBA MATE
(EN 100 GRAMOS DE CENIZAS)

COMPOSICIÓN DE LAS CENIZAS DE LA YERBA MATE

(POR 100 GRAMOS DE YERBA)

NÚMERO DE LA MUESTRA	SiO ₂	SO ₃	Cl	P ₂ O ₅	MgO	Fe ₂ O ₆	Al ₂ O ₃	Mn ₂ O ₄	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
1	0.7862	0.2440	0.1806	0.2579	0.6065	0.1225	0.0953	0.2329	0.6406	0.6345	0.1583
2	1.0040	0.2786	0.2930	0.2549	0.7468	0.1385	0.1150	0.2655	0.7972	0.5426	0.2574
3	1.0018	0.2923	0.1918	0.2879	0.7556	0.1413	0.1173	0.2785	0.8137	0.7243	0.1677
4	0.9611	0.2993	0.2411	0.2841	0.7282	0.1284	0.1217	0.2838	0.7750	0.6404	0.2107
5	0.9969	0.2905	0.2283	0.2814	0.6464	0.1209	0.1285	0.2772	0.7899	0.6296	0.1998
6	0.8988	0.2453	0.1689	0.2705	0.7785	0.1089	0.1291	0.2335	0.7992	0.6069	0.1476

CONCLUSIONES

- 1) Por la cantidad de ácido fosfórico, manganeso, calcio y potasio encontrada, se deduce que para el buen desarrollo de la yerba mate, se necesitan tierras especiales para el cultivo.
 - 2) Es necesario efectuar el análisis de las tierras antes de plantar.
 - 3) Debido a su misma composición, la planta no puede tener un buen desarrollo sino en territorios cálidos y al abrigo de los vientos, especialmente en la primera época de su vida.
 - 4) Para no cansar las tierras es necesario plantar con separación, es decir, colocar a distancia, las unas de las otras.
 - 5) Es conveniente analizar las aguas de riego, prefiriendo aquellas en cuya composición predominen los elementos indicados.
 - 6) Periódicamente se debe restituir a la tierra, por medio de abonos, los materiales extraídos por las plantas.
 - 7) Después de un cierto número de años, cuando el rendimiento en hojas es pequeño, conviene cortar la planta, incinerarla y utilizar las cenizas para abono de las mismas tierras.
-

BIBLIOGRAFIA

- Treadwell*..... Chimica analítica.
- Carnot*..... Traité d'analyse de substance minerales.
- Dehesain*..... Traité de Chimie agricole.
- Bourrey y Marquet*. Traité d'analyse chimique.
- Fresenius*..... Analyse chimique.
- Grandeau*..... Chymie agricole.
- Lagatu et Sicard*... Précis d'analyse volumétriques.
- Fremy*..... Encyclopedie.
- Moreau de Tours*... Le Maté.

Buenos Aires, Noviembre 15 de 1912.

Pase á la Comisión examinadora N.º 22 para que se sirva estudiar la presente tesis.

SARHY

DECANO

PEDRO J. CONI

SECRETARIO

Noviembre 22 de 1912.

Los profesores que suscriben certifican haber estudiado la presente tesis y resuelven aceptarla.

A. QUIROGA—M. PUIGGARI—FRANCISCO P. LAVALLE
E. L. HOLMBERG—ANGEL GALLARDO.